

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**GRAFİTİK KARBON NİTRÜR / SiO₂ KOMPOZİT DESTEKLİ GEÇİŞ METAL
NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK BORANIN
METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bülent YILMAZ
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

VAN-2021

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**GRAFİTİK KARBON NİTRÜR / SiO₂ KOMPOZİT DESTEKLİ GEÇİŞ METAL
NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK-BORANIN
METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Bülent YILMAZ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2020-9271
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında, Bülent YILMAZ tarafından sunulan “Grafitik Karbon Nitrür / SiO₂ Kompozit Destekli Geçiş Metal Nanokümeleri: Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak-Boranın Metanoliz Tepkimesindeki Katalitik Uygulaması” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 30/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Feyyaz DURAP

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:

Üye: Doç.Dr. Murat RAKAP

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bülent YILMAZ



ÖZET

GRAFİTİK KARBON NİTRÜR / SiO₂ KOMPOZİT DESTEKLİ GEÇİŞ METAL NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AMONYAK-BORANIN METANOLİZ TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK UYGULAMASI

YILMAZ, Bülent

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Ağustos 2021, 51 sayfa

Bu tez çalışmasında grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) ve silisyum dioksit (SiO₂) kompozit destekli bakır(Cu), demir(Fe), nikel(Ni) nanoparçacıkları hazırlanmış ve amonyak-boran (AB) metanoliz tepkimesindeki fotokatalitik uygulamaları incelenmiştir. Hazırlanan fotokatalitik malzemelerden en iyi etkinlik gösteren silisyum dioksit (SiO₂) serbest grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) bakır nanokümleri ile sağlanmıştır(Cu@g-C₃N₄). Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün tanımlanmasında P-XRD, XPS, DR-UV-vis, ICP-OES, SEM, SEM-EDX, TEM, FTIR gibi analizler ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar bize g-C₃N₄ yüzeyinde iyi dağılım göstermiş ve ortalama parçacık boyutu 1.49 ± 0.35 nm olan fotokatalitik malzemede bulutlaşmaya neden olduğu gözlenmektedir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü oda sıcaklığında (25 °C) AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinde 163.36 sa⁻¹ çevrim frekansı sağlanmıştır. Daha da önemlisi Cu@g-C₃N₄ malzemesinde bulunan Cu nanokümleri topaklaşmaya ve sızmaya karşı dayanıklılık gösterip tekrar kullanılabilirlik sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Amonyak Boran, Hidrojen, Kataliz, Kompozit, Metanoliz.



ABSTRACT

GRAPHITIC CARBON NITRIDE / SiO₂ COMPOSITE ASSISTED METAL NANOCUMES: SYNTHESIS, IDENTIFICATION AND CATALYTIC APPLICATION OF AMMONIA BORAN IN METHANOLYSIS REACTION

YILMAZ, Bülent

MSc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

August 2021, 51 pages

In this thesis graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and silicon dioxide (SiO₂) Composite-supported copper(Cu), iron(Fe), nickel(Ni) nanoparticles have been prepared and ammonia-boranes (AB) methanolysis applications in photocatalytic reaction were investigated. Silicon dioxide (SiO₂) free graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) copper nanocomposites (Cu@g-C₃N₄) are provided with the best activity of the prepared photocatalytic materials. P-XRD, XPS, DR-UV-vis, ICP-OES, SEM, SEM-EDX, TEM, FTIR were used to identify the photocatalyst Cu@g-C₃N₄. The results from these analyses show us that g-C₃N₄ is well dispersed on the surface, causing turbidity in photocatalytic material with an average particle size of 1.49 ± 0.35 nm. Cu@g-C₃N₄ photocatalyzer 163.36 h⁻¹ cycle frequency is provided in photocatalytic methanolysis reaction of AB at room temperature (25 °C). More importantly Cu@g-C₃N₄ Cu nanocomposites found in its material cracking and it is resistant to infiltration and provides reusability.

Keywords: Ammonia Borane, Catalysis, Composite, Hydrogen, Methanolysis.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a teşekkür ederim. Ayrıca danışman hocam tarafından yönetilen Nanomalzemeler ve Kataliz Araştırma (NanoMatCat) grubundaki çalışma arkadaşlarıma, çalışmalarım esnasında her zaman beni destekleyen Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT, İsmail Burak BAĞUÇ, Tuba TOP ve çalışmalarım süresince yardım ve hoşgörülerini esirgemeyen sayın Dr. Öğr. ÜYESİ Metin ÇELEBİ'ye teşekkürü bir borç bilirim ve son olarakta aileme fedakârlıklarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Maddi desteğinden dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: FYL-2020-9271) teşekkür ederim.

02.08.2021

Bülent YILMAZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Ekonomisi.....	2
1.2. Katı Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Amonyak-Boran Kompleksi ..	4
1.3. AB Metanolizi İçin Katalizör Çeşitleri	8
1.3.1. Katalizör	8
1.3.2. Homojen Katalizörler	8
1.3.3. Heterojen katalizörler	9
1.3.4. Fotokataliz	11
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	17
3.MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kimyasallar	19
3.1.2. Cihazlar.....	19
3.1.3. Amonyak-boranın fotokatalitik metanoliz tepkimesi sonucu ortaya çıkan gazların ölçümü	19
3.2. Yöntem	21
3.2.1. Grafitik karbon nitrürün sentezi.....	21
3.2.2. Grafitik karbon nitrür destekli Bakır nanokümelerinin hazırlanması	21
3.2.3. Amonyak-boranın fotokatalitik metanoliz tepkimesi	22
3.2.4. Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Grafitik Karbon Nitrür Sentezlenmesi ve Tanımlanması.....	23

	Sayfa
4.2. Grafitik Karbon Nitrür Destekli Bakır(0) Nanokümelerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	26
4.3. Amonyak-Boranın Fotokatalitik Metanoliz Tepkimesi	35
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZ GEÇMİŞ	51



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Heterojen ve homojen katalizörlerin farkları.	10
Çizelge 1.2. AB'nin metanoliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizörlerin TOF ve Ea burada gösterilmektedir.....	11
Çizelge 2.1. Literatürde bulunan benzer tez çalışmasına yakın olan AB'nin metanoliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizörlerin TOF ve Ea burada gösterilmektedir.....	17





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrojen depolama teknolojileri.....	5
Şekil 1.2. AB’de, N - H ve B - H atomlarının polarizasyonu.....	6
Şekil 1.3. AB’den metanoliz yöntemi ile hidrojen üretimi ve AB’nin yeniden üretimi .	7
Şekil 1.4. Katalizörlerin genel sınıflandırılması.....	8
Şekil 1.5. Fotokatalizörlerin çalışma şeması	12
Şekil 1.6. Titanyum dioksitin kristal yapıları. a) Rutil b) Anataz c) Brookite d) TiO ₂ Mor küreler Ti atomunu temsil eder ve mavi oktahedron TiO ₆ bloklarını temsil eder. Oktahedronun köşelerindeki oksijen atomları netlik için ihmal edilir	13
Şekil 1.7. Bazı malzemelerin bant aralıkları verilmiştir.Grafitik karbon nitrür (g-C ₃ N ₄) ve titanyum dioksit (TiO ₂) kırmızıçizgi ile daire içine alınmıştır..	14
Şekil 1.8. Grafitik karbon nitrür için farklı malzemelerin termal polimerizasyon yöntemi. Siyah renk karbon atomunu, mavi renk azot atomu, beyaz renk hidrojen atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu ve sarı renkte kükürt atomunu temsil etmektedir.....	15
Şekil 1.9. A) Katmanlar arası mesafe B) bağlar arası açısı.....	15
Şekil 3.1. Deney düzeneği	20
Şekil 4.1. Sentezlenmiş olan g-C ₃ N ₄ ’e ait 2θ=5-80° aralığında çekilmiş P-XRD deseni.	23
Şekil 4.2. Sentezlenmiş olan g-C ₃ N ₄ 500-4000 cm ⁻¹ aralığındaki FTIR dalga boyu spektrumu(cm ⁻¹).....	24
Şekil 4.3. Sentezlemiş olduğumuz g-C ₃ N ₄ 200-800 nm aralığındaki DR-UV-vis spektroskopisi.	25
Şekil 4.4. Sentezlenmiş olan g-C ₃ N ₄ 400-650 nm arasında PL spektroskopisi.....	26
Şekil 4.5. Cu@g-C ₃ N ₄ (kırmızı) ve g-C ₃ N ₄ (siyah) malzemelerinin 2θ=5-80° aralığındaki çekilmiş olan P-XRD deseni.....	27

Sekil	Sayfa
Şekil 4.6. g-C ₃ N ₄ (siyah) ve Cu@g-C ₃ N ₄ (kırmızı) malzemelerinin 200-800 nm aralığındaki DR-UV-vis spektroskopisi.....	28
Şekil 4.7. g-C ₃ N ₄ (siyah) ve Cu@g-C ₃ N ₄ (kırmızı) malzemelerinin 400-650 nm aralığındaki PL spektroskopisi.....	29
Şekil 4.8. g-C ₃ N ₄ (siyah) ve Cu@g-C ₃ N ₄ (kırmızı) malzemelerinin 500-4000 nm aralığındaki FTIR grafiği.	30
Şekil 4.9. Cu@g-C ₃ N ₄ foto katalizörüne ait (a) 1400 eV aralığındaki genel XPS spektrumu (b) Cu 2p çekirdek seviyesinde alınmış XPS spektrumu.	31
Şekil 4.10. Cu@g-C ₃ N ₄ 'ün (kütlece % 1.58 Cu) (a), (b), (c) Farklı çözünürlük ve büyütme oranındaki SEM görüntüleri (d) Cu@g-C ₃ N ₄ 'ün (kütlece %1.58 Cu) SEM görüntülerinde görüntülenen bölgede SEM - EDX spekturumu.....	32
Şekil 4.11. Cu@g-C ₃ N ₄ (kütlece %1.58 Cu) (a), (b), (c), (d) fotokatalitik malzemesinin farklı ölçeklerde çekilen TEM analizleri görüntüleri.	33
Şekil 4.12. TEM görüntülerinden elde edilen verilerle oluşturulmuş Cu@g-C ₃ N ₄ fotokatalizörüne ait parçacık boyutu histogramı.	34
Şekil 4.13. Farklı kompozit oranlarının aydınlıktaki ortamdaki fotokatalitik amonyak-boran metanoliz tepkimesi.....	36
Şekil 4.14. g-C ₃ N ₄ katı destekli farklı geçiş metal katalizörlerinin fotokatalitik AB'nin metanoliz tepkimesi.	36
Şekil 4.15. Farklı Cu@g-C ₃ N ₄ fotokatalizörü miktarları ile 25 °C'de gerçekleştirilen AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) farklı miktardaki fotokatalizörlerin başlangıç hızlarının fotokatalizör derişimine karşı logoritmik grafiği.....	37
Şekil 4.16. Cu@g-C ₃ N ₄ fotokatalizörü kullanılarak yapılan AB'nin metanoliz tepkimesine ait (a) farklı miktarlardaki AB'nin fotokatalitik tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB' nin oranın zamana karşı grafiği. (b) fotokatalitik tepkimenin başlangıç hızlarının AB'nin derişimine karşı logaritmik grafiği.	39
Şekil 4.17. Cu@g-C ₃ N ₄ fotokatalizörü kullanılarak yapılan AB metanoliz tepkimesine ait (a) sıcaklık artışına bağlı açığa çıkan H ₂ gazı miktarının, AB'nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) Arrhenius grafiği ($y = 20.36 - 5978.577x$) (c) Eyring grafiği ($y = 13.64 - 5676.16x$).....	40

- Şekil 4.18. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin metanoliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik fotokatalitik performansı için açığa çıkan H₂ gazı miktarının AB'nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği. 42
- Şekil 4.19. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinin 3. çevrimi sonunda izole edildikten sonra alınan TEM görüntüsü. 43
- Şekil 4.20. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinin 3. çevrimden sonraki TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu histogramı. 44





SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

$\Delta H^\#$

Aktivasyon entalpisi

$\Delta S^\#$

Aktivasyon entropisi

E_a

Aktivasyon enerjisi

k

Hız sabiti

v

Katalitik hız

SiO_2

Silisyumdioksit

N_2

Azot

H_2

Hidrojen

Cu

Bakır

CH_3OH

Metanol

CO

Karbon monooksit

H_2O

Su

NaBH_4

Sodyum borhidrür

$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$

Hidrazin Boran

NH_3BH_3

Amonyak boran

$g\text{-C}_3\text{N}_4$

Grafitik karbon nitrürü

TiO_2

Titanyum dioksit

Fe

Demir

Ni

Nikel

Kısaltmalar

Açıklama

$^\circ\text{C}$

Santigrat derece

Kısaltmalar**Açıklama**

K	Kelvin
mmol	Milimol
kg	Kilogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
L	Litre
mM	Milimolar
J	Joule
MJ	Megajoule
sa	Saat
dak	Dakika
nm	Nanometre
AB	Amonyak boran
TOF	Çevrim frekansı (turnover frequency)
TON	Çevrim sayısı (turnover number)
P-XRD	Powder- X-ışınları Difraksiyonu
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
ICP-OES	İnductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
SEM	Scanning electron microscopy
DR-UV-Vis	UV-VİS Spectrophotometer
PL	Spectro Fluorophotometer
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
SEM-EDX	Scanning electron microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis

1. GİRİŞ

Küresel çaptaki enerji ihtiyacı günümüzde kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Buda yoğun bir şekilde çevre kirliliğine neden olmaktadır (Jin ve ark., 2017). Bu fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılması yüksek miktarda sera gazı salınımına neden olurken güneşten gelen ışınların bir kısmını kendi bünyesinde tutmasıyla dünyanın ısınmasına sebep olmaktadır. Açığa çıkan sera gazlarını aynı zaman da ozon tabakasına da zarar vererek, güneşten gelen zararlı ultraviyole (UV) ışınlarını dünya yüzeyine ulaşarak insanlara ve çeşitli canlılara zarar vermesini mümkün kılmaktadır. Ozon tabakasının bu tür etkilerle zarar görmesi dünyaya gelen mor ötesin ışınların ozon tabakası tarafından daha az soğurulmasına ve dünyanın ısı dengesini bozmasına sebep olmaktadır. Sera gazları; CO₂ (karbondioksit), CH₄ (metan), C₄H₁₀ (bütan) gibi örnekler verilebilir. Bu gazlar güneşten gelen dalgalı radyasyonu kendi bünyelerinde tutarak uzaya yansımaları gereken dalgalı radyasyonu atmosfer içinde tutar ve bunun sonucu olarak sera etkisi oluşur. Küresel çapta ısı değişimlerine sebep olan bu etki iklimi dengesiz bir hale getirerek iklimde değişikliklere sebep olmaktadır. Küresel iklim değişiklikleri doğal bir dengede süre gelmektedir.

Ancak 19. yüzyıldan itibaren insanın etkisiyle bu doğal denge bozulmuş ve küresel çapta bir soruna dönüşmüştür. Burada sanayileşmenin sosyal ve ekonomik hayatta büyük bir etkisi olmuş ve fosil yakıtlara bu dönemden itibaren ilgi artmıştır. Sanayileşme aynı zaman da orman arazilerinin tahrip edilerek endüstriyel faaliyetlere alan açılmış bu faaliyetlerden dolayı da açığa çıkan sera gazları ve yok olan ormanlar sebebiyle sera gazı salınımı gün geçtikçe artmaktadır. Sera gazlarının atmosferde artmasıyla atmosferde ısı tutunması artmış bu artış küresel anlamda ısının artmasına ve iklimde beklenmedik değişikliklere sebep olmaktadır. Dünya genelinde buna çözüm bulmak için Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) gibi sözleşmelerle ülkelerin ve sanayi tesislerinin sera gazı salınımları ölçülmesine ve sınırlandırılmasına katkıda bulunmaktadır (Altuğ ve Özkan, 2015).

Bu anlaşmalar ülkelerin enerji politikalarında değişiklik yapmalarına, temiz güvenilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına geçmelerine neden olmuştur. Yenilenebilir

enerji kaynakları şunlardır; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biokütle enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi gibi çeşitli enerji kaynakları bulunsa da enerjide süreklilikte bazı sıkıntılar yaşanmaktadır (Asya, 2019).

Ülkeler yenilenebilir ve temiz enerji çerçevesinde koordineli çalışmaya özen göstermeye başladılar. Aralık 2016'da bazı ülkeler Paris anlaşmasına onay vererek küresel ısınmayı 2 °C altında tutacak eylemlere başlayacaklardır. Bu anlaşmaya göre 2050 kadar %85 karbon emisyonlarını azaltacaklarını ön görmüşlerdir (Brandon ve Kurban, 2017).

Evrenin yüzde %80 hidrojenle oluşmaktadır. Yeryüzünde hidrojen serbest halde çok az miktarda bulunmaktadır. Genellikle yeryüzünde su olarak bulur. Hidrojeni suyun elektrolizinde elde edilebilir(Asya, 2019).

Hidrojen üzerinde yapılan çalışmalar genellikle yakıt hücreleri kullanarak bazı araçların CO₂ salınımı yapmadan hareket etmesini sağlar. Bu yöntem sayesinde araçların çevreyi kirletmeden yük ve yolcu taşımacılığı yapılabilir. Aynı zaman yakıt hücreleri kullanılarak çeşitli ihtiyaçlar içinde hidrojen enerjisi kullanılabilir. Hidrojen kaynaklı temiz enerjiler geleceğimizin enerji ve küresel iklim değişikliği gibi sorunlarına bir nebze olsa çare olacak gibi gözükmektedir (Helmolt ve Eberle, 2007).

1.1. Hidrojen Ekonomisi

İlk uluslararası hidrojen enerjisi konferansın 1973'te yapıldı. Bu yapılan konferanslar da hidrojen ekonomisi ismi ilk olarak duyuldu. Hidrojen sistemleri fosil yakıtların tükenme sorununu ve çevre kirliliğinin çözümü olarak görülmeye başlandı. Bu verilerin sonucunda 1974'ün sonlarına doğru Uluslararası Hidrojen Enerji Birliği kuruldu (Brandon ve Kurban, 2017). Ulaşım, ısıtma, soğutma ve üretim endüstrisinde fosil yakıtların kullanımı çevreye büyük zararlar verdiği için hükümetler artık yeşil enerjiyi desteklemeye başladılar. Potansiyel alternatif enerji taşıyıcısı olarak hidrojen öne çıkmaya başladı. Hidrojen enerji taşıyıcısı olarak elektrik üretiminde, otomobillerde, enerji santrallerinde kullanılabilir. Böylelikle enerji üretiminde fosil yakıta ihtiyaç duyan endüstriyel faaliyetler için hidrojen enerjisi kullanılarak doğaya verilen zarar en aza indirilmiş olacaktır. Hidrojen ile enerji sağlayan yakıt hücresi

sistemlerinde yan ürün su ve su buharı olduğu için yakıt hücresi sistemleri kullanılarak enerji elde edilmesinde çevreye verilen zarar minimum seviyede olacaktır. 2030 yılına kadar hidrojen üretim maliyetlerinin yarı yarıya inmesi tahmin edilmektedir (Brandon ve Kurban, 2017).

Polimer - elektrolit membran yakıt hücrelerini son zamanlarda geliştirilmesi ve yüksek basınca dayanabilen malzemelerle 700 bara kadar hidrojen depolaması otomobil üreticilerinin dikkatini çekmiştir. Yakıt hücreleri kısmen otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır. Toyota, Honda ve Hyundai gibi markalar bu teknolojiyi kullanarak günlük otomobillere uygulamış ve kullanıma sunmuştur. Bu sayede konu yeniden ilgi çekici bir hale gelmiştir (Alanne ve Cao, 2017).

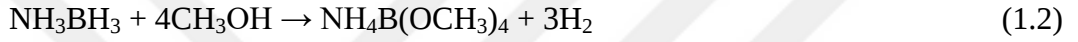
Güneş enerjisi kullanılan fotokatalitik bir sistemde güneş ışığı kullanılarak su doğrudan bileşenleri olan hidrojene ve oksijene parçalanabilir. Doğal bir kaynak olan güneş ışığının enerji taşıyıcısı olan hidrojenin elde edilmesi, elektrik enerjisi üretiminde kullanılan yöntemlerin yön değiştirmesi anlamına gelir ki bu da maliyetin azalacağını vaat etmektedir. Güneş ışığı kullanılarak hidrojen üretilen bu sistemler, enerji üretiminin kutsal kâsesi olacaktır. Bu ideal üretim yöntemine “güneş hidrojeni” adı verilir. Güneşin gücüyle okyanuslarda bulunan suyun bu yöntemle oksijen ve hidrojene parçalanması uzun vadede enerji ihtiyacını karşılamada ve büyük hacimde seri üretime geçilmesini kolaylaştıracaktır. Güneş enerjisi kullanılarak verimli ve maliyeti düşük hidrojen üretimi için yeni malzemelerin üretilmesi, yeni sentez teknikleri, yeni tasarımlar gerekmektedir. Enerji üretimi ve tüketimi açısından dünyayı yöneten ülkelerin finansal kaynak sağlayabilmesinden dolayı çokça tercih edilen nükleer reaktörlerin kullanımı enerji üretimine bir alternatif oluşturmaktadır. Ancak bu yöntemle elde edilen elektriğin kullanılarak suyun hidrolizi sonucu ulaşılan ürünlerin tekrar elektrik üretiminde kullanılması çift yönlü enerji tüketimini de beraberinde getirmektedir. Bu maliyeti artırmakta olup doğaya verebileceği zararlar kesin olarak bilinmemektedir. Örneğin, karbondioksit salınımı olmasa da farklı kirliliklerin ortaya çıkması kaçınılmazdır (Edwards ve ark., 2007).

Esas olarak hidrojen ekonomisinin temel amacı, hidrojenin kullanıldığı sistemlerden elde edilen temiz ve yenilenebilir, çevre dostu enerjinin endüstri, ulaşım,

ticaret, konut gibi büyük ölçüde fosil yakıt kullanılan faaliyetlerde tercih edilmesini sağlamaktır (Abe ve ark., 2019).

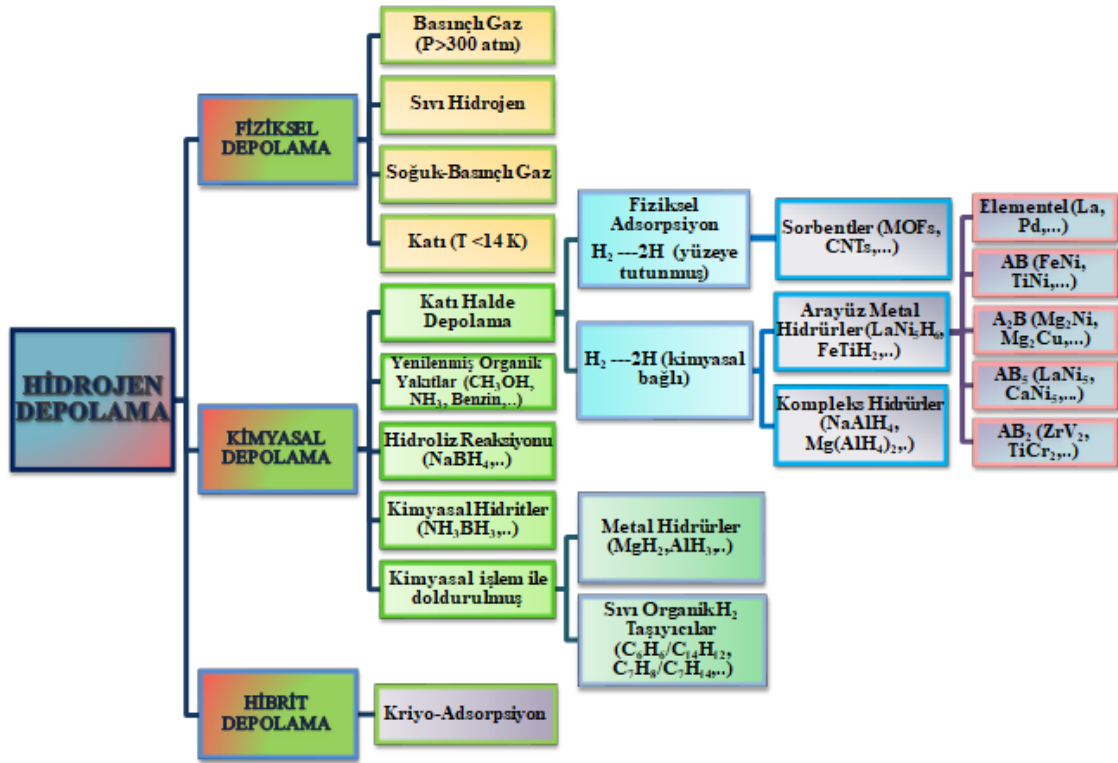
Amonyak-boran (NH_3BH_3 , AB) gibi malzemeler, yapısında yüksek hidrojen barındırdığı için bazı avantajlar sunarlar. Bunlar şunlardır; (i) AB, molekül yapısında (%19.6) hidrojen depolama kapasitesine sahiptir, (ii) düşük molekül ağırlığına sahiptir (30.7 g mol^{-1}), (iii) normal şartlar altında yanıcı ve patlayıcı değildir.

AB'nin bu avantajları onu; metal hidrürlerden, hidrojen salınımı ve emiliminin, sıcaklık ve basınçla kontrol edilebilen gözenekli malzemelerden öne çıkarmıştır (Yurderi ve ark., 2015). Amonyak-boranın hidroliz ve metanoliz reaksiyonları;



1.2. Katı Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Amonyak-Boran Kompleksi

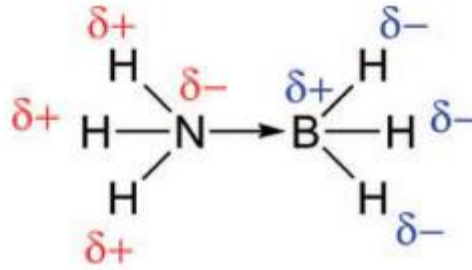
Hidrojen depolama sistemleri; depolanan hidrojen ile depolama tankı veya malzeme arasındaki etkileşimin doğasına dayanmaktadır ve aşağıdaki Şekil 1'de grafiksel olarak temsil edilmektedir. Bu, hidrojen depolama teknolojilerini üç ana kategoriye ayırır: (1) Hidrojen, diğer malzemelere önemli fiziksel veya kimyasal bağlar olmaksızın saf, moleküler formda gaz veya sıvı olarak depolanabilir. (2) Moleküler hidrojen, nispeten zayıf fiziksel van der Waals bağları tarafından tutulan bir malzeme üzerine veya içine adsorbe edilebilir. (3) Atomik hidrojen kimyasal olarak bağlanabilir (emilebilir). Ayrıca, kimyasal bağa dayalı depolama teknolojilerini iki alt kategoriye ayırmak yararlıdır: metal hidrürler ve kimyasal hidrürler (İder, 2003). Bu ayırım, bu malzemelerin temelde farklı hidrojen depolama özellikleri nedeniyle anlamlıdır. Tanımlamaların ima ettiği gibi, metal hidritler metal atomları içerir. Hidrojen, metal atomuna (elementel metal hidritler ve metaller arası hidritler) doğrudan bağlanabilir veya bir metal atomuna (kompleks metal hidritler) bağlı bazı kompleks iyonların bir parçası olabilir. Bunun aksine, kimyasal hidritler yalnızca metal olmayan elementlerden, genellikle bazı karbon, nitrojen, bor, oksijen ve hidrojen kombinasyonlarından oluşur (Eyma ve ark., 2009). Metal hidrürler, hidrojen gazını gözeneklerine çekerek kendi yapısında hidrojeni barındırır.



Şekil 1.1. Hidrojen depolama teknolojileri (Lys ve ark., 2020).

Borhidrür ailesine (yani B-H bileşikleri) ait örneklerden olan AB beyaz kristal yapıda ve kütleli olarak %19.6 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Normal şartlar altında yanıcı ve patlayıcı özellikte değildir (Staubitz ve ark., 2010).

AB'nin erime noktası 110 °C'dir ve oda koşullarında dörtgen beyaz kristal yapıya sahiptir. B - N atomlarının mesafesi 1.564 Å, B - H atomları arası mesafe ise 0.96 - 1.18 Å ve N - H atomları arasındaki uzaklıkta 0.96 - 1.14 Å'dür (Richardson ve ark., 1995). AB hava, su ve metanol içinde kararlı halde bulunur. Çevre dostu ve toksik olmayan bir maddedir. Havada kararlı yapıda olduğu için kendiliğinden alev almaz. Bu sebepten dolayı diboran yerine yakıt hücrelerinde tercihen AB kullanılmaktadır (Varma ve ark., 2013).



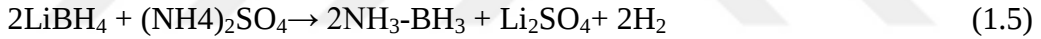
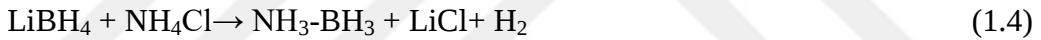
Şekil 1.2. AB’de, N - H ve B - H atomlarının polarizasyonu (Staubitz ve ark., 2010).

Amonyak-boranın bazı üretim metotları:

- ❖ En çok kullanılan yöntem amonyak (NH_3) ve THF- BH_3 çözeltisinin karıştırılması.



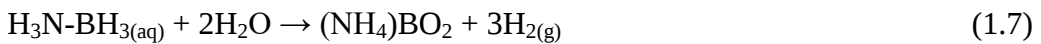
Diğer bir yöntemde lityum bor hidrür (LiBH_4) , amonyum tuzu (NH_4Cl) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) arasındaki reaksiyondur.



- ❖ AB’nin üretiminin maliyetini azaltmak için lityum borhidrür (LiBH_4) yerine sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılabilir. Amonyum tuzları olarak (NH_4Cl), ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ve amonyum karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) kullanılır (Castilla-Martinez ve ark.,2020).

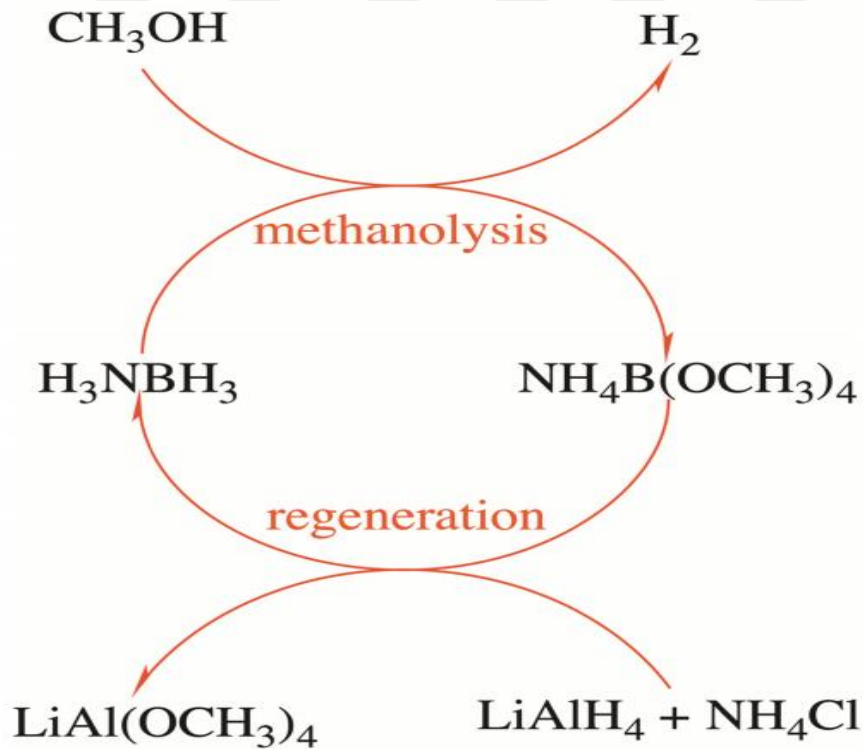


AB’nin bünyesinde barındırdığı hidrojeni açığa çıkartmak için termoliz, hidroliz ve metanoliz yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak termoliz yöntemi tercih edilmez, edilmemesinin sebebi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymasındır. Hidroliz yöntemi iyi bilinen ve genellikle tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemin dezavantajlarından biri yüksek miktarda AB’nin kullanımından dolayı amonyum gazı çıkışı olmasıdır. AB’nin hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Bu reaksiyonun sonucu olarak hidrojen gazının yanında yan ürün olarak amonyum borat ((NH₄)BO₂) oluşur, bu da deneysel çalışmalarda bazı sorunlara sebep olmaktadır. Metanoliz yöntemi pek kullanılmamasına rağmen sağladığı bazı avantajlardan dolayı ilgi çekmeye başlamıştır. AB 23 °C’de yüksek çözünürlüğe sahiptir (ağırlıkça %23) . Metanoliz içinde hidrazin boran ve amonyak-boran büyük ölçüde kararlılık gösterir. Bunun anlamı metanoliz yönteminde kendiliğinden her iki molekülünde dışarıdan bir etki olmadan parçalanmadığıdır. Metanoliz yönteminde temiz bir şekilde hidrojen çıkışı olmaktadır. Metanoliz yönteminde AB’nin parçalanma reaksiyonu gerçekleşirken amonyum gazı çıkışı olmadığı anlamına gelir.

Metanoliz yönteminde uygun bir katalizör kullanımında AB 0 °C’de ve altında parçalanabilir. Metanoliz reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan amonyum tetrametoksiborat maddesi sayesinde AB geri dönüşümü daha basit olur. Metanoliz yöntemi ile AB’nin parçalanması (Shu ve ark., 2012):

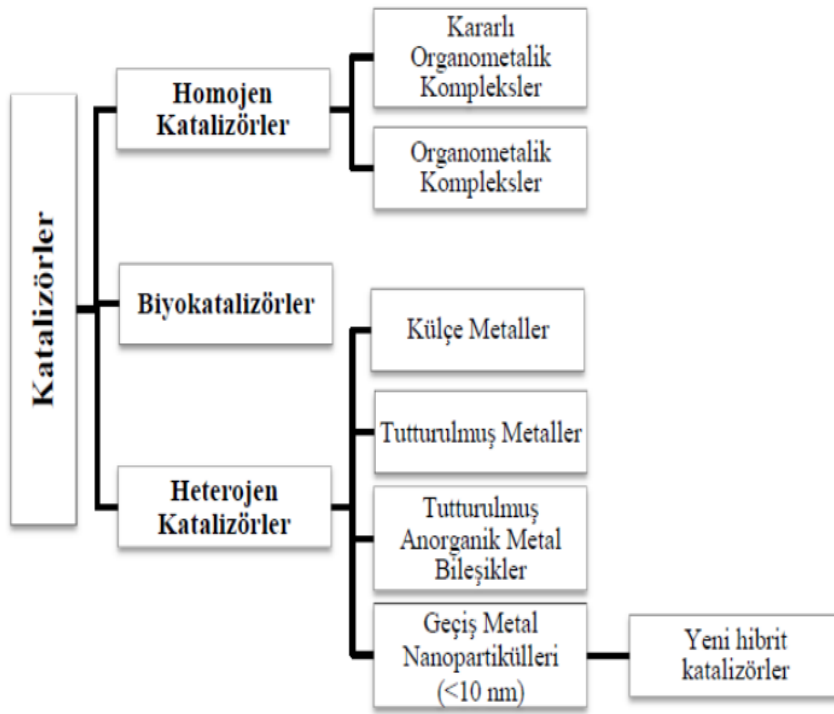


Şekil 1.3. AB’den metanoliz yöntemi ile hidrojen üretimi ve AB’nin yeniden üretimi (Özkar, 2020).

1.3. AB Metanolizi İçin Katalizör Çeşitleri

1.3.1. Katalizör

Katalizörler tepkimeyi, aynı tepkimenin katalizör olmadan ki halinden daha hızlı gerçekleştirirler. Bunun sebebi katalizörler aynı tepkimeyi daha düşük aktivasyon enerjisine sahip farklı bir yoldan gerçekleştirir. Bazı katalizörler tepkimeyi süresini uzatırlar bunlara da negatif katalizör denmektedir. Katalizörlerin tepkimede aktif olarak reaksiyon göstermesini engelleyen maddelere katalizör zehir denir. Katalizörün tepkimeye göre nasıl seçileceği; enerji, katalitik döngü, katalizörün verimliliği ve ömrü, seçicilik(Özkar, 2020).



Şekil 1.4. Katalizörlerin genel sınıflandırılması(Güngörmez, 2015).

1.3.2. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörlerde, katalizör tepkimeye giren ve çıkan maddelerle aynı fazdadır. Genellikle homojen katalizörler bir ligand tarafından kararlaştırılmış bir geçiş

metali atomudur. Ligandların birçoğu metal atomuna bağlanan organik moleküllerdir. Bu özellikleri taşıyan homojen katalizörlerde ligandların değiştirilmesiyle katalizöründe özelliği değişir. Homojen katalizörleri ürünler ve giren maddelerle aynı fazda bulunması atomik bir temas sağlar. Sağlanan bu temas katalizörün yüzey alanını genişletir ve reaksiyonun hızını artırır (Chorkendorff ve ark., 2005).

Homojen katalizörlerin tepkime ortamından geri dönüşümü ve ayrılması güç ve oldukça maliyetlidir. Homojen katalizörlerin bir kısmı güçlü asitlerden oluşmaktadır. Bu malzemeler saklamak için çok riskli ve zehirlidirler. Bu dezavantajlarından dolayı heterojen katalizörler geliştirilmiştir (Trickett ve ark., 2019).

1.3.3. Heterojen katalizörler

Hem heterojen hem de homojen katalizörler kimyasalların üretiminde endüstride genel olarak kullanılır. Her iki katalizörde belirli şartlarda bir birlerine üstünlük sağlayabilirler. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar tepkime ortamından kolay izole edilmeleri ve katalizörün geri kazanımında kolay olmasıdır. Heterojen katalizörler gaz ve sıvı fazlı tepkimelerde kullanılır. Heterojen katalizörler tepkime ortamında sürekli olarak kullanılır. Heterojen katalizörlerin önemi ilk olarak petrol rafinelerinde farkına varılmıştır (Shelon ve Downing, 1999).

Heterojen katalizörlerin en büyük dezavantajı katalizörün etkin olan yüzey alanının genişletmektir. Katalizörlerin aktivitesini yüzey alanları doğrudan etkilediği için daha küçük parçacıklara indirgenmesiyle yüzey alanları artar ve buna bağlı olarak da aktivitenin artırılması sağlanabilir. Katalitik etkiyi sağlayan parçacıkları daha büyük yüzey alanına sahip bir destekleyici maddeye tutturulmasıyla etkinlik artırılabilir. Bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Bunlar; destek malzemelerinin yeteri kadar küçük boyutta olmaması, destek üzerine sabitlenen parçacıklar rastgele bir dağılıma sahiptir, destek malzemesine tutturulan katalizörlerin bir kısmını destekle etkileşime girerek katalitik parçanın yüzeyinin bir kısmı kapattığı için katalitik etkiyi düşürür (Özkar, 2020).

Çizelge 1.1. Heterojen ve homojen katalizörlerin farkları (Staubitz ve ark., 2010)

	Heterojen Katalizör	Homojen Katalizör
Derişim	Yüksek	Düşük
Katalizör Ömrü	Uzun	Değişken
Katalizör Kayıp Maliyeti	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Daha Düşük	Yüksek
Kullanılabilirlik	Geniş	Sınırlı

Metanoliz çalışmalarında literatüre çok önemli katkılar sağlamış Ramachandran ve arkadaşları 2007 yayınladıkları bu çalışmada PdCl_2 , Pd/C , CoCl_2 , RuCl_3 tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlar arasın en yüksek aktiviteyi gösteren tuz RuCl_3 olarak tespit edilmiştir (Ramachandran ve ark., 2007). Ramachandran yaptığı çalışmada RuCl_3 tuzunu ileriki çevrimlerde aktivitesinin düştüğü gözlemlenmektedir. Bunun sebebinin ortamda bulunan Cl^- iyonları olduğunu tahmin edilir. Ortamda bulunan Cl^- iyonlarının Ru metalini tepkime ortamında kararlaştırılmaya tam olarak gerçekleştirilemediği için aktivitenin düşmesi görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı yapılan çalışmada tekrar kullanılabilirlik ve katalitik ömür gibi ölçütler zayıf kaldığı görülmüştür.

Bu alanda yapılan çalışmaları incelenir. $\text{Ni}_{38}\text{Rh}_{62}$ @HAP (Tunç ve Rakap, 2020), $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ (Özkar, 2020), $\text{G-Cu}_{36}\text{Ni}_{64}$ (Yu ve ark., 2017), Rh(0)/nanoSiO_2 , $\text{Rh(0)/nanoAl}_2\text{O}_3$ (Özhava, 2016), $\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO/C}$ (Yurderi ve ark., 2015) ve $\text{Ag}_{30}\text{Pd}_{70}/\text{C}$ NPs (Sun ve ark., 2016) kullanılan bu katalizörler nanokümleri ve nanokompozitler türüne girerler.

Bu katalizörler amonyak-boranın metanoliz tepkimesinde yüksek aktivite göstermişlerdir. Ama nanokompozit yapıdaki malzemeler en büyük dezavantajı parçacık büyüklüklerinin kontrol edilememesi ve katalitik aktiviteyi gösteren malzemenin külçeleşmeye gitmesidir. Bu sebepten dolayı katalitik aktivite istenilen seviyede elde edilememiştir. Yapılan bu çalışmalarda katı destekleyici ve gözenekli malzemelerin önemi artmıştır. Gözenekli malzemelerde metanoliz reaksiyonlarında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta yapıda su kalmaması gerektiğidir.

Eğer yapıda su kalması halinde reaksiyon metanolize değil hidrolize kayar bu da istenmeyen bir olaydır.

Çizelge 1.2. AB'nin metanoliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizörlerin TOF ve Ea değerleri

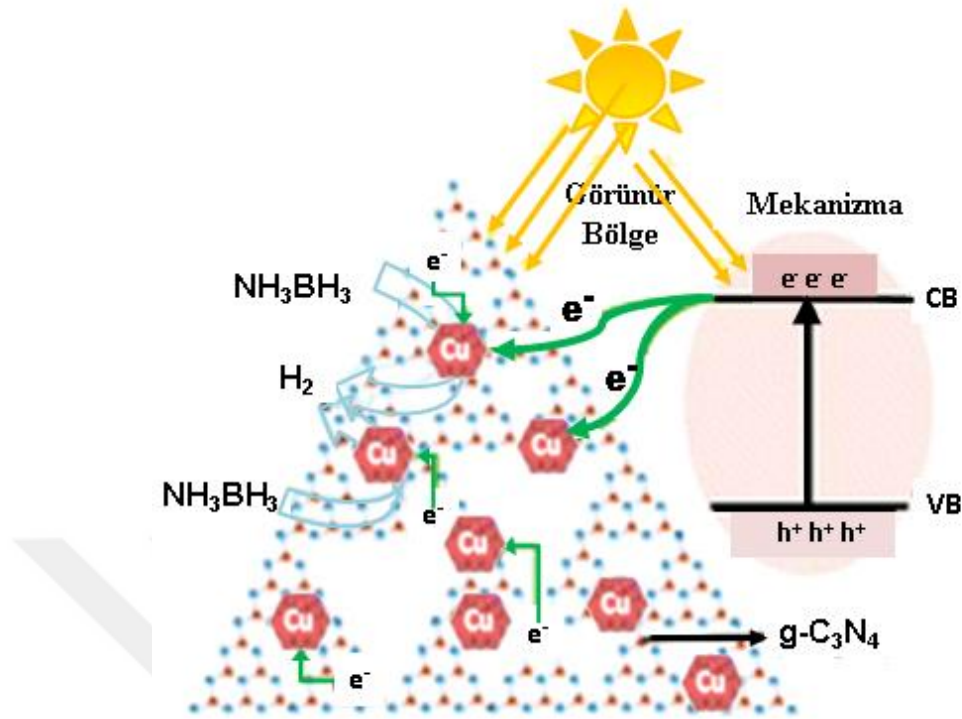
Katalizör	TOF ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Aktivasyon Enerjisi	Kaynakça
Cu@C/g-C ₃ N ₄	265.1	-	(Chen ve ark.,2019)

1.3.4. Fotokataliz

Fotokatalizörler özel bir heterojen katalizör türüdür. Bu katalizörler tepkimeyi başlatmak için ışığa ihtiyaç duyarlar. Çinko oksit (ZnO) kullanılarak karbon monoksitin oksidasyon reaksiyonunda ilk kez fotokataliz ibaresi ortaya çıkmıştır. Bu çalışmayı yapanlar Doerffler ve Hauffe (1964) ' te bu tür çalışmalara öncü olmuşlardır(Doerffler ve Hauffe, 1964). Bugüne kadar en çok çalışılan fotokataliz anataz formuna sabit titanyum dioksittir (TiO₂) (Helali ve ark., 2011).

İyi bir fotokatalitik beş temel aşamadan oluşur;

- Reaksiyona girecek olan maddelerin sıvı fazdan fotokatalizörün yüzeyine gelmesi.
- Reaksiyona girecek olan maddelerin fotokatalizörün yüzeyine absorpsiyonu.
- Foton parçacıklarının emilimi ve katalizörün aktivasyonu birkaç farklı adından oluşur (Bourgeois ve ark., 2012).
- Ürünlerin katalizör tarafından absorbe edilmemesi.
- Reaksiyon sonuç oluşan ürünlerin fotokatalizör yüzeyinden yeniden tepkime ortamına verilmesi (Cazoir ve ark., 2012).



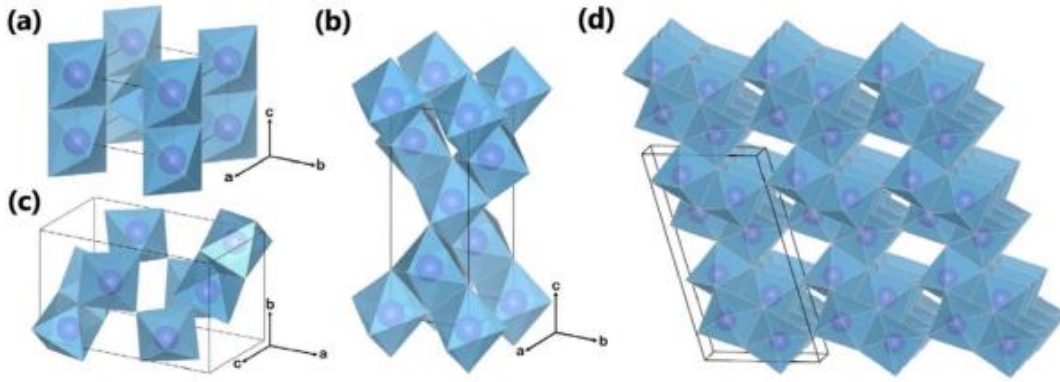
Şekil 1.5. Fotokatalizörlerin çalışma şeması (Gao ve ark., 2019, değiştirilerek alınmıştır).

Fotokatalizörler çok yönlü bir teknolojiye sahiptirler. Çünkü çok çeşitli organik maddeler (alkanlar, alkoller, karboksilik asitler, kükürt ve azot içeren ürünler ve diğerleri) (Sano ve ark., 2008) ve inorganik (CO, NH₃, H₂S ve diğerleri) kirleticileri okside edebilir (Deveau ve ark., 2007).

Çalışmalarda en çok kullanılan fotokatalizör olan titanyum dioksit (TiO₂) ve grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) fotokatalizörün bazı özelliklerine değinilecektir. Titanyum dioksit birleşimini bazı özellikleri şunlardır; ı ışık altında güçlü oksitleme etkisi, kimyasal kararlılık, uzun süre dayanıklılık, biyouyumluluk, ekonomik maliyet, hafif ve güçlü mekanik direnç. Bu özelliklere sahip olmasından dolayı titanyum dioksit dış macunu, güneş koruyucular, beyaz pigmentlerde, boyalarda, kâğıtlarda, plastiklerde, ilaçların içinde destekleyici madde ve diğer birçok günlük kullanım malzemelerinde bulunmaktadır. Bunların yanı sıra titanyum dioksit çevre ve enerji konularında olmak üzere farklı konularda da detaylı çalışma yapılmaktadır (Nakata ve Fujishima, 2012). Temel araştırma olarak fotokatalizörlerin suyun parçalanması (Chen ve ark., 2019), fotovoltaiik hücreler (gratzel hücreler) (Regan ve Gratzel, 1991) ve güneş pilleri (Hou ve

ark., 2005), lityum iyon batarya, fotokatalitik oksidasyon özellikle su için (Cazoir ve ark., 2012; Karkmaz ve ark., 2004) ve hava dekontamasyon süreçleri (Wang ve ark., 1997), elektrokromik, biyomedikal kaplamalar ve sensörler (Hashimoto ve Matsuoka, 1991).

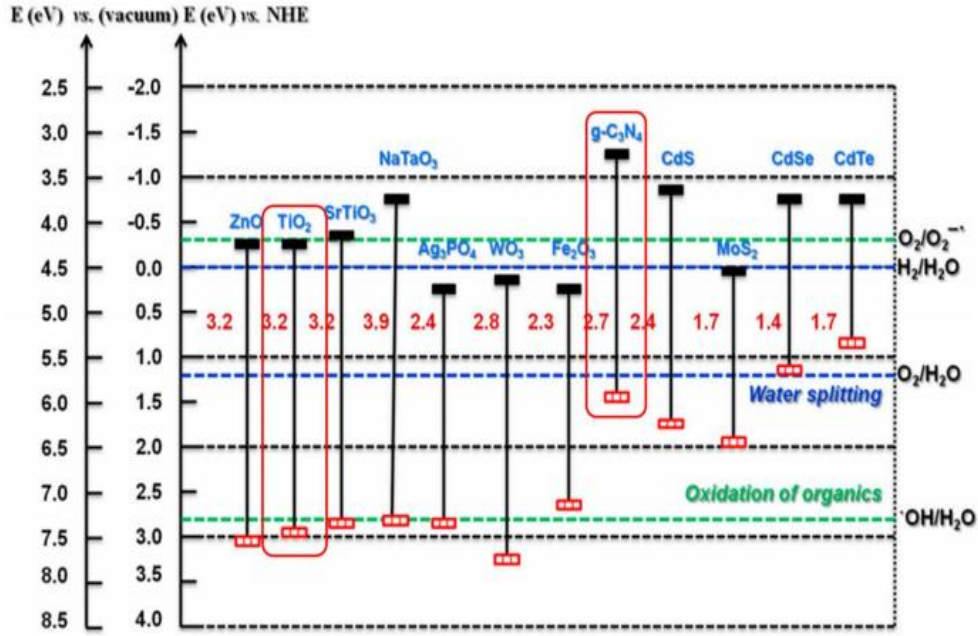
Titanyum dioksitin üretim yöntemleri şunlardır. Fiziksel yöntem; püskürtme (Armela ve ark., 2004) kimyasal yöntemler; kimyasal buhar biriktirme (Byun ve ark., 2000), mikroemüsyon / miseller , elektrokimyasal eloksasyon (Zwilling ve ark., 1999) ve sol – jel (Hench ve Wang, 1990) yöntemidir.



Şekil 1.6. Titanyum dioksitin kristal yapıları. a) Rutil b) Anataz c) Brookite d) TiO₂ Mor küreler Ti atomunu temsil eder ve mavi oktahedron TiO₆ bloklarını temsil eder. Oktahedronun köşelerindeki oksijen atomları netlik için ihmal edilir (Zhang ve ark., 2015).

Titanyum dioksit birleşiminin kristal yapısını oluşturan dış kısımdaki oksijen ve merkezde konumlanmış titanyum atomları sayesinde oktahedron yapısını oluştururlar. Titanyum dioksit birleşiminin rutil ve anataz yapılarındaki esas fark oktahedron yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Anataz yapısındaki titanyum dioksit birleşiminin O²⁻ iyonları deforme olmuş ve kompakt bir kübik yığın meydana getirir. Rutil yapısındaki titanyum dioksit ise iyonlar deforme olmuş ve kompakt bir altıgen yığın meydana getirir. Ti-O atomları arasındaki uzaklık rutil formunda 1.97 Å, anataz formunda ise 1.93 Å'dür (Chen ve ark., 2019). Titanyum dioksitin anataz formundaki bant aralığı 3.2 eV, rutil formunun ise 3.0 eV'dir. Titanyum dioksitin termodinamik

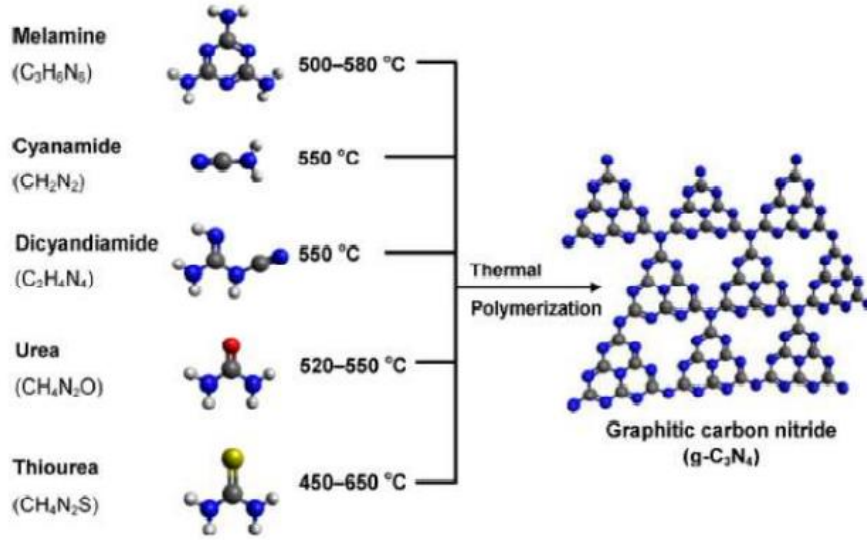
olarak kararlı yapısı rutil formudur. Anastaz yapısı ise düşük sıcaklıkta metastabil yapıda bulunur (Zheng ve ark., 2010).



Şekil 1.7. Bazı malzemelerin bant aralıkları verilmiştir (Ding ve ark., 2012). Grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) ve titanyum dioksit (TiO_2) kırmızı çizgi ile daire içine alınmıştır (Kumar ve ark., 2018).

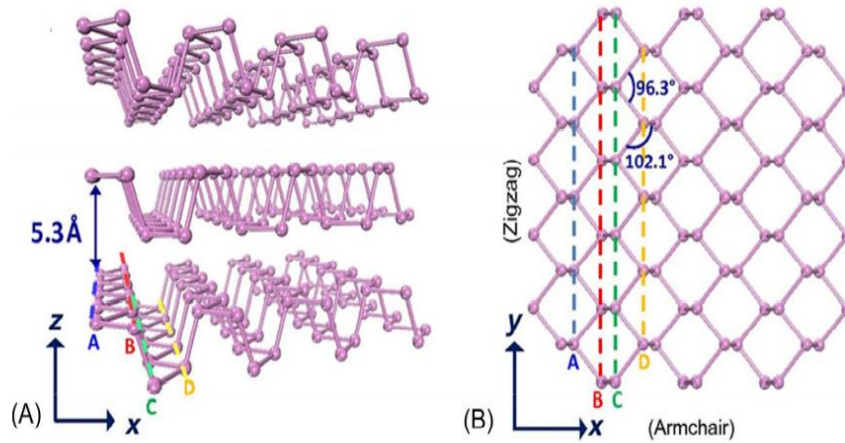
Grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) karbon ve azot içeren hidrojen safsız lığı barındıran geniş bir aileye sahiptir. İlk olarak 19. yüzyılda katı halde sentezlenen en eski polimer olarak bilinmektedir. Berzelius 1834'te ilk girişimi gerçekleştirdi (Kumar ve ark., 2018). Wang, Antonietti ve arkadaşları ile 2008 yılında yaptıkları araştırmada malzemenin bir elektron sağlayıcısı ve bir ko-katalizör eşliğinde görünür ışın altında H_2 ve O_2 dönüşümü sağladığı ortaya konuldu. Bu çalışma sayesinde fotokatalitik özelliği keşfedilmiş oldu (Wang ve ark., 1997).

Grafitik karbon nitrürün çeşitli sentez yolları vardır. Bu yöntemler şunlardır; kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), termal yoğunlaşma, solvotermal şeklindedir (Thomas ve ark., 2008). Grafitik karbon nitrürün sentez yöntemlerinden en çok tercih edileni kararlı ürün elde edilmesinden dolayı termal yoğunlaşma yöntemidir. Termal yoğunlaşma için kullanılan başlangıç malzemeleri azot bakımından zengin ve maliyet bakımından daha uygundur (Ong ve ark., 2016).



Şekil 1.8. Grafitik karbon nitrür için farklı malzemelerin termal polimerizasyon yöntemi (Ong ve ark., 2016). Siyah renk karbon atomunu, mavi renk azot atomu, beyaz renk hidrojen atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu ve sarı renkte kükürt atomunu temsil etmektedir.

Grafitik karbon nitrür katmanlar arası van der waals bağ yapısına sahiptir. Kristal yapıdaki grafitik karbon nitrür karbon ve azot atomları arasında sp^2 hibritleşmesiyle yapıda π – konjugasyonu sağlanır(Parvez, 2019).



Şekil 1.9. A) Katmanlar arası mesafe B) bağlar arası açı(Parvez, 2019).



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Çizelge 2.1. Literatürde bulunan benzer tez çalışmasına yakın olan AB'nin metanoliz tepkimesinde kullanılan bazı katalizörlerin TOF ve Ea değerleri

Katalizör	TOF ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Aktivasyon Enerjisi	Kaynakça
Cu@C/g-C ₃ N ₄	265.1		(Chen ve ark.,2019)

Bu tez çalışmasında sentezlenen katalizörün AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesindeki etkinliği incelenmiştir. Kapsamlı literatür taraması yapıldığında AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesine ilişkin sınırlı kaynak nedeniyle en fazla benzerliği olan bu çalışma referans alınmıştır (Chen ve ark., 2019). Ancak referans alınan bu çalışmada tam olarak bir fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait değildir, metanol içeren çözücü ortamında fotokatalitik tepkime içermesinden dolayı bu tez çalışmasına yakın bulunmuştur.

Ayrıca fotokatalitik uygulamaların birçoğu atık sularda bulunan zararlı boyar maddelerin gün ışığı ile parçalanmasına yöneliktir. Bu çalışma hem metanoliz hem fotokatalitik özelliklere sahip olduğundan bu alanda önemli bir ilerleme sağlayacaktır.

Önceki bölümlerde metanol ve fotokatalitik tepkimelerden daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Bu tez çalışmasının literature kazandıracaklarını düşündüğümüz gelişmeler;

- Sentezlenen fotokatalizörün AB'nin metanoliz tepkimesinde önemli derecede hidrojen gazı çıkışı sağlamsıyla enerji üzerine verimli çıktı elde edilmesi
- Sentezlemiş olduğumuz fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması
- Sentezlemiş olduğumuz fotokatalizörün fotokatalitik metanoliz tepkimesi sonucu oluşan yan ürünlerin uygun şartlar altında yeniden başlangıç substratı olan AB'na dönüşümünün mümkün olması
- Sentezlemiş olduğumuz fotokatalizörün fotokatalitik metanoliz tepkimesinde %100 dönüşüm ve %100 yakın etkinlik göstermesinin literatüre kazandırılacak ilk çalışmalardan biri olması

şeklinde sıralandığında bu çalışmanın atom ekonomisini destekler nitelikte olup var olan ve gelecekte temiz enerji elde edilmesinde geliştirilecek olan sistemler için yüksek verimli ve düşük maliyetli kaynak sağlayacaktır.



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasallar

Bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Sodyum borhidrür (NaBH_4), Silisyum dioksit (SiO_2) Sigma-Aldrich®’den, Amonyak-boran (NH_3BH_3 ; AB) , ise Merck®’den temin edildi. De iyonize su ise Milli-Q cihazından temin edildi. Üre ve metanol içinde, Sigma-Aldrich®’den temin edildi. Deneyde kullanılan tüm cam malzemeler ve manyetik karıştırıcı balıklar her kullanımda ilk önce su ve sabunla yıkanır sonra asetonla geçirilerek etüvde 100 °C’de kurutuldu. Kuruduktan sonra deneyde kullanılmak için etüvden alındı.

3.1.2. Cihazlar

Fotokatalitik malzemenin analizleri, XPS (X-ışını fotoelektron spektrometresi), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından yapılmıştır. ICP-OES (İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi), PL (Spekto Florofotometre), DR-UV-Vis (UV-VİS Spektrometre), FTIR (Fouirer Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre), P-XRD (Powder X-ışını kırınımı spektrometresi) analizleri ise YYÜ Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır.

3.1.3. Amonyak-boranın fotokatalitik metanoliz tepkimesi sonucu ortaya çıkan gazların ölçümü

Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşeceği düzenekte yoğun sıvıları karıştıracak güçte olan manyetik karıştırıcılar kullanıldı. Bunun yanı sıra reaksiyonun gerçekleşeceği kap ise ceketli schlenk diye adlandırılan ve hacmi 50 ml olan ceketli olduğu için

içerisinde su akışı sağlanır. Bu su akışını kontrol eden sirkülasyonlu su banyosunun istenilen sıcaklığa ayarlanabilmesi ve istenilen sıcaklıkta sabit bir şekilde kalmasının sağlayan cihaz (Lab Companion RW-0525) silikon hortumlarla ceketli schlenk bağlandı. Bu bağlantı yapıldıktan sonra ceketli schlenk 100 cm uzunluğunda 5.0 cm enindeki cam boruya silikon hortum ile bağlanır. Bağlanan cam borunun diye ucu da cam bir kaba bağlanır ve içine su kondu. Su seviyesi 100 cm boruyu tam dolduracak şekilde ayarlandı. Işık kaynağı olarak OSRAM markalı 300W ultra – vitalux (280-315 nm dalga boyu aralığı) lambası kullanıldı. Işık kaynağı reaksiyonun gerçekleşeceği ceketli schlenk ısıtmayacak kadar bir mesafede sabitlendi. Bu işlemler yapıldıktan sonra bağlantı kontrol edilir ve reaksiyon başladıktan sonra çıkan gazın hacminde suyun seviyesinin düştüğü görülür ve ölçümler alındı. Burada açık hava basıncı dikkate alınarak ölçümlere dikkat edilmelidir.

Önceki bölümlerde metanol ve fotokatalitik tepkimelerden daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 3.1. Deney düzeneği.

3.2. Yöntem

3.2.1. Grafitik karbon nitrürün sentezi

Nanoboyutlu katı destek malzemesi olan grafitik karbon nitrür sentezi için termal yoğunlaşma yöntemi kullanılır (Li ve ark., 2016). Tepkime melamin tozu kapalı tepkime kabına koyulduktan sonra yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Melamin tozundan 10 g kapalı tepkime kabına alınarak kül (Mufla) fırına konulur ve dakikada 5 °C artacak şekilde 530 °C'ye ısıtılır. Tepkimenin gerçekleşebilmesi için, 530 °C'ye 1 saat 46 dakikada ulaşması ve 4 saat boyunca tavlınması gereklidir. Bu işlemler bitikten sonra tepkime kabı fırından çıkartılarak oda koşullarında soğuması beklenir. Elde edilen sarı renkli ürün toz haline getirilir ve tepkimeye girmeyen tepken maddelerden ve oluşan yan ürünlerden temizlemek için etanol ve suyla yıkanarak saflaştırma yapılır. Malzeme bu işlemlerden geçtikten sonra kurutularak ve deney yapmaya hazır hale gelir (Mafa ve ark., 2019).

SiO₂/g-C₃N₄ Kompozit hazırlanması

Üre ve saf SiO₂ belirlenen oranlarda bir potaya konur ve 4 saat boyunca N₂ gaz atmosferinde 450 °C ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Zhou ve ark., 2017).

3.2.2. Grafitik karbon nitrür destekli Bakır nanokümelerinin hazırlanması

25 ml'lik bir behere 10 ml de iyonize su kondu. İçerisine 100 mg grafitik karbon nitrür kondu ve %2 bakır yüklemek için (CuCl₂ .2H₂O) tuzundan 8.2 mg tartıldı. Beherin içine bakır tuzu da eklendikten sonra Schlenk içerisine temiz bir magnet kondu. Hazırlanan beher manyetik karıştırıcının üzerine kondu ve 2 saat boyunca 600 rpm'de karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra üzerine 30.16 mg sodyum bor hidrür (NaBH₄) 10 ml hacminde bir behre alınır ve 1 ml de iyonize suyla çözüldü. Hazırlanan sodyum bor hidrür çözeltisi %2 Cu yüklenmiş olan grafitik karbon nitrür çözeltisine eklendi ve Cu⁺² iyonu indirgenmesiyle Cu(0) nanokümeleri oluşması sağlandı. İndirgenme işlemi bitikten sonra beherdeki çözelti alındı ve süzme düzeneği kurularak

süzüldü. Süzme işlemi sırasında katı bol de iyonize su ve metanolle yıkandı. Süzme işlemi bitikten sonra süzgeç kâğıdının üzerindeki katı alındı ve bir cam kapa konarak vakumlu etüvde 373 K sıcaklıkta 3 saat boyunca kurutuldu. Bu işlemler bitikten sonra katalizör Cu@g-C₃N₄ deneysel çalışmalar için hazırdır.

3.2.3. Amonyak-boranın fotokatalitik metanoliz tepkimesi

AB'nin fotokatalitik metanolizinde tepkimesi başlatılmadan önce deney düzeneği kontrol edildi ve gaz kaçağı olup olmadığına bakıldı. 50 ml bir ceketli Schlenk içerisinde su kalmaması için iyice kurutuldu ve manyetik karıştırıcının üzerine kondu. Ceketli Schlenk gaz ve ölçüm sistemine ve su akışı sağlayacak cihaza (Lab Companion RW-0525) bağlandı. Tepkime ortamı sıcaklığı 25 °C ayarlandı. Katı haldeki fotokatalizör tartıldı ve Schlenk içerisine azot gazı atmosferinde kondu. Ardından 9 ml kuru metanol kondu. Temiz ve kuru magnet Schlenk içine konduktan sonra septum ile kapatıldı ve 15 dakika boyunca termal dengeye gelmesi için 600 rpm'de sabit bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra 10 ml beherin içine 31.82 mg AB'nin tartıldı ve üzerine 1 ml kuru metanol eklendi. Çözelti gaz yalıtımlı 1 ml şırınga ile beherden alındı. Schlenk içinde karışmakta olan çözeltinin içine enjekte edilmeden önce reaksiyon başlamadığı için başlangıç zamanı AB'nin enjeksiyonuyla (t=0) başladı. Bu işlem yapılmadan önce ışık kaynağı açıldı. Başlayan tepkimede zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not alınarak gözlemlendi. Tepkime bitikten sonra alınan notlar hacimsel gaz miktarına karşı zaman grafiği OriginPro 8.5 programı kullanılarak çizildi. Gözlemler sonucu elde edilen veriler kullanılarak fotokatalizörün katalitik etkinlik çevrim frekansı (TOF) hesaplandı.

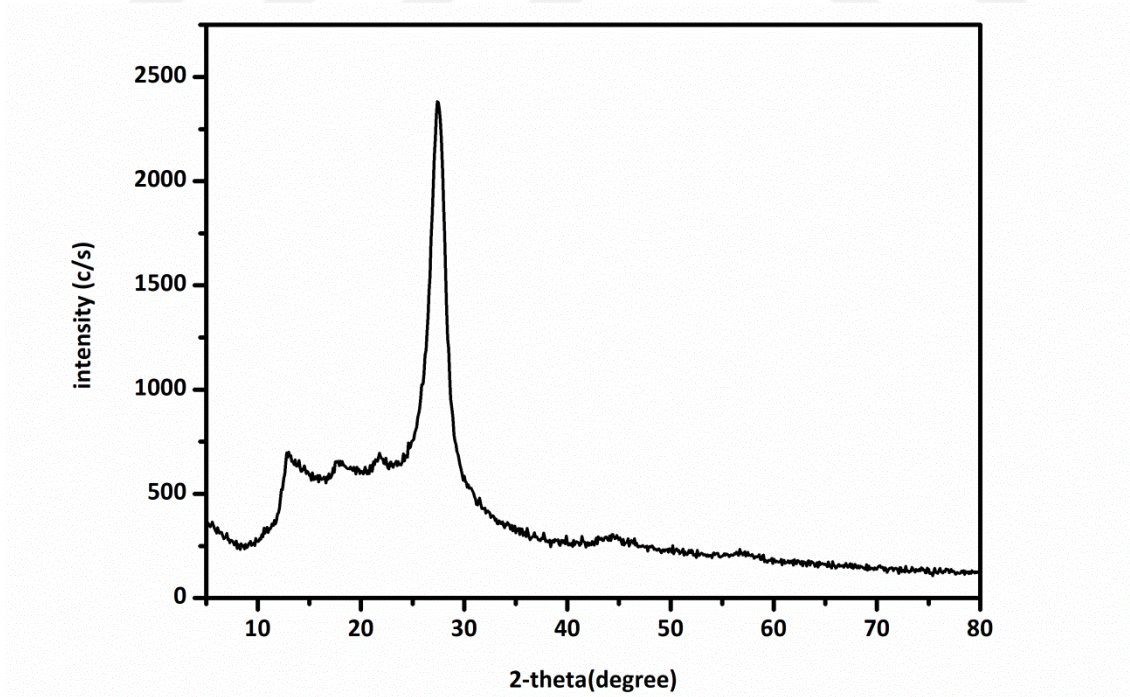
3.2.4. Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı

Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı için üçüncü çevrime kadar bakıldı. Birinci çevrimden itibaren fotokatalizör schlenkten alındı, izole edildi, kurutuldu ve tartılarak diğer çevrime hazırlandı. Her bir çevrimde açığa çıkan gaz zaman karşı not alındı. Alınan notlar OriginPro 8.5 programı kullanılarak grafiklere aktarıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

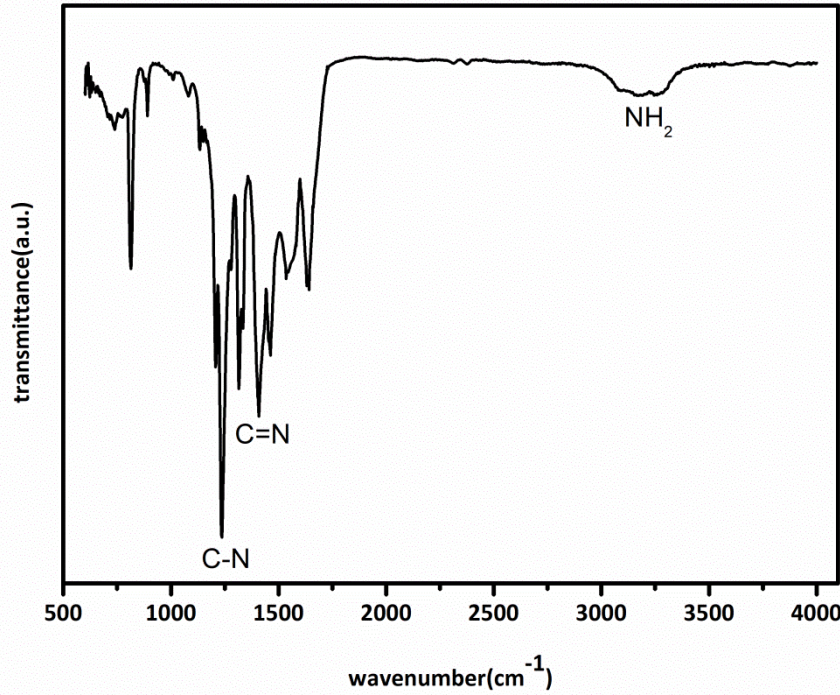
4.1. Grafitik Karbon Nitrür Sentezlenmesi ve Tanımlanması

Grafitik karbon nitrür sentezi kaynakçada bahsedilen yöntemle yapılmıştır (Mafa ve ark., 2019). Kullandığımız bu yöntemde melamin den yola çıkılarak elde ettiğimiz grafitik karbon nitrür yüksek saflığa sahiptir. Literatür de daha farklı yöntemlerde sentezlene grafitik karbon nitrür için farklı aşamalardan geçmesi ve bazı kimyasallar kullanılarak elde edilmesi hem maliyet hem de zaman kaybına sebep olduğu için termal yoğunlaşma yöntemi kullanılan bir yol izlenmiştir. Termal yoğunlaşma yönteminde işlem basakları kısa ve elde edilen ürünün saflığı oldukça yüksektir. $g-C_3N_4$ 'ün sentezi yapıldıktan sonra tanımlanması için kullanılan başlangıç analizleri şunlardır; PL, P-XRD, DR-UV-Vis, FTIR. Şekil 4.1'de $g-C_3N_4$ 'ün P-XRD deseni aşağıda gösterilmektedir, literatürdeki diğer verilerle karşılaştırıldığında kristal yapısının örtüştüğü gözlemlenmiştir.



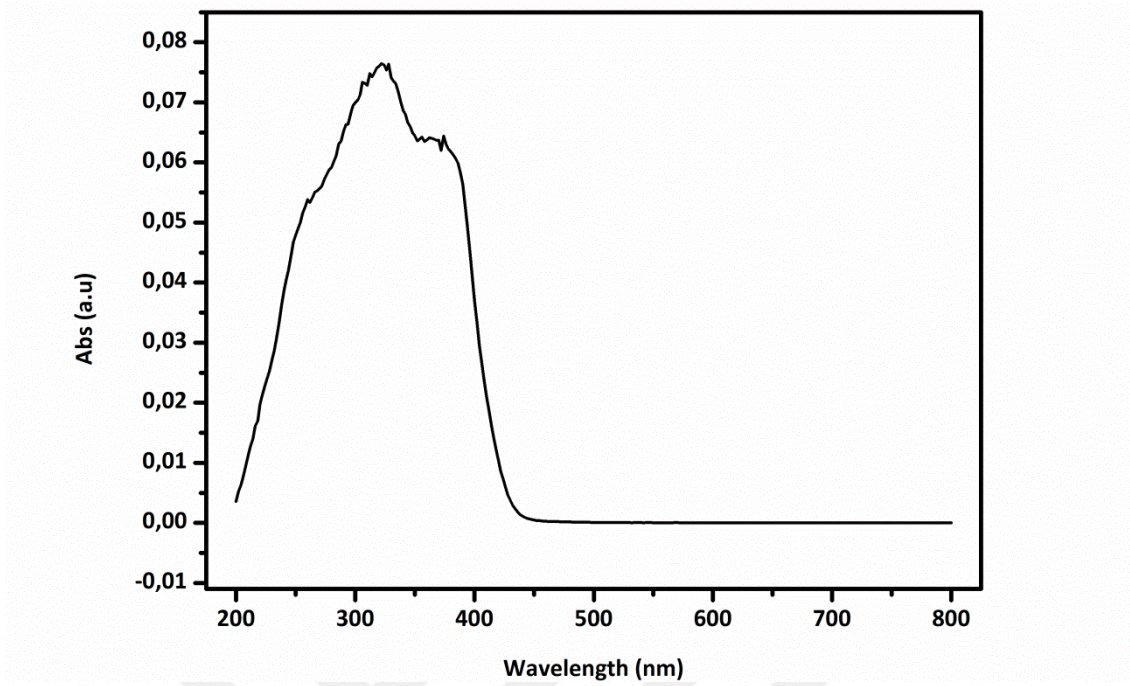
Şekil 4.1. Sentezlenmiş olan $g-C_3N_4$ 'e ait $2\theta=5-80^\circ$ aralığında çekilmiş P-XRD deseni.

Şekil 4.2’ de gösterilen FTIR spektrumu sentezlenmiş olan g-C₃N₄ aittir. Bu spektrumda C-N, C=N ve NH₂ bağlarının oluşumlarını görülmektedir. Oluşan bu bağları 500 ve 4000 cm⁻¹ aralığındadır. 1200-1400 cm⁻¹ aralığında C-N bağlarını ve C=N bağları belirgin iki tepe bant görülmektedir. Bunun yanı sıra 3000-3400 cm⁻¹ aralığında NH₂ bağlarına ait geniş bir tepe bandı görülmektedir.



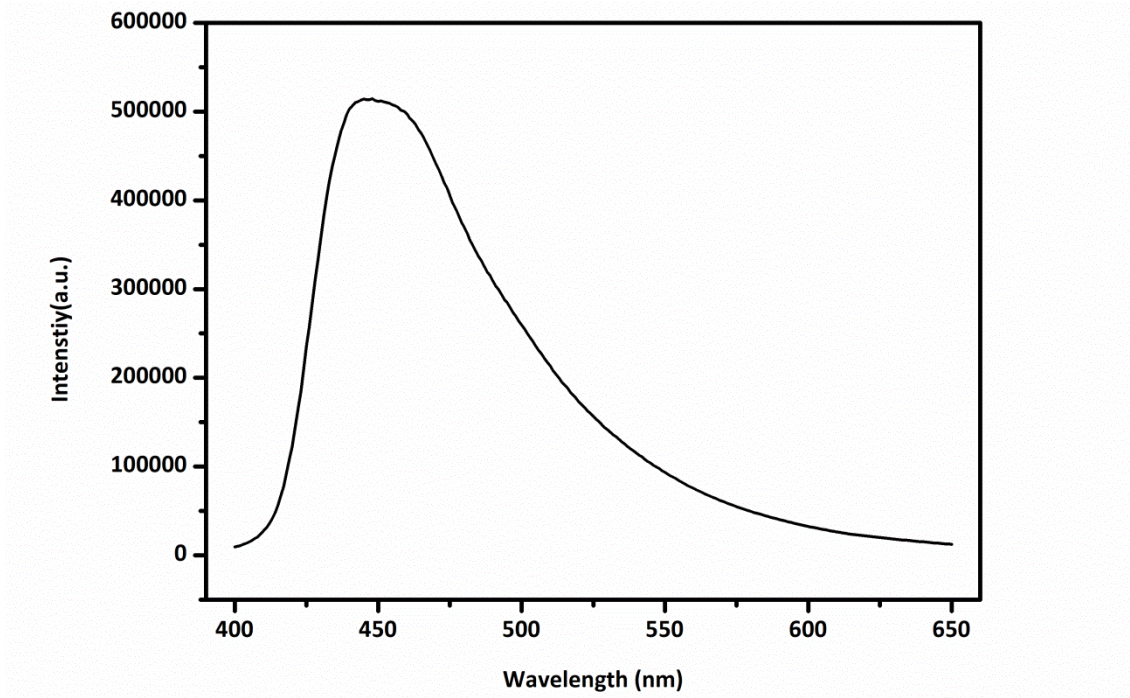
Şekil 4.2. Sentezlenmiş olan g-C₃N₄ 500-4000 cm⁻¹ aralığındaki FTIR dalga boyu spektrumu(cm⁻¹).

Sentezlenmiş olan aynı g-C₃N₄’ün DR-UV-vis spektroskopisi Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Sentezlemiş olduğumuz g-C₃N₄ 200-800 nm dalga boyunda taradığımızda 200-250 nm arası hafif bir omuz gözükmekte, 250-350 nm aralığında belirgin bir tepe notası görülmekte, 350-400 nm arası ise belirgin bir omuz görülmektedir.



Şekil 4.3. Sentezlemiş olduğumuz g-C₃N₄ 200-800 nm aralığındaki DR-UV-vis spektroskopisi.

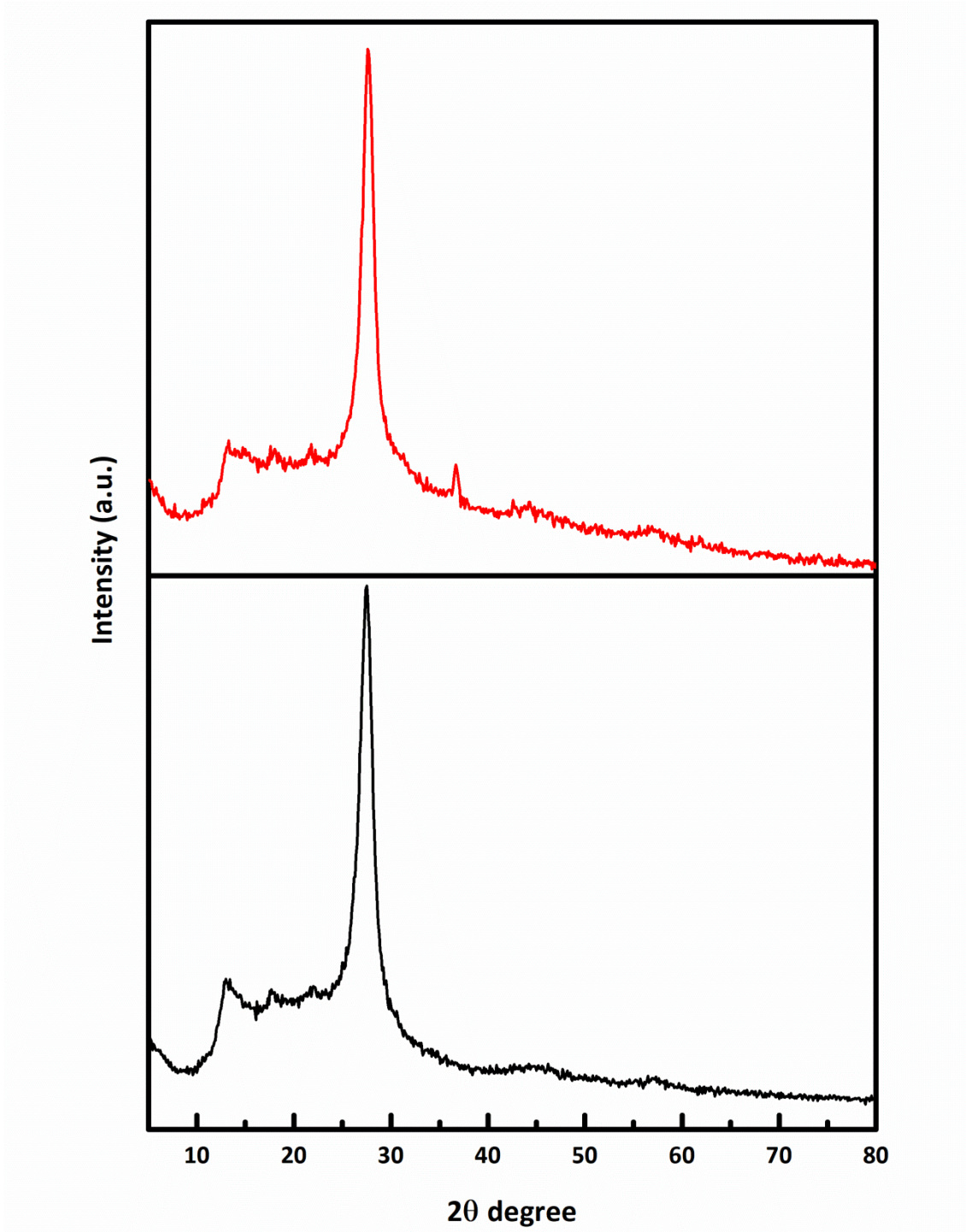
Sentezlemiş olduğumuz g-C₃N₄'ün PL spektroskopisi şekil 4.4'te gösterilmektedir. Şekilde de görüleceği üzere 400-650 nm arasında ölçüm yapıldı. Bu şekilde 425-475 nm arasında yayvan bir tepe oluşturmaktadır. Bu ölçüm literatür ile karşılaştırıldığında birebir örtüşmektedir. Buda yapılan sentezin doğruluğunu bir kez daha kanıtlamıştır.



Şekil 4.4. Sentezlenmiş olan $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 400-650 nm arasında PL spektroskopisi.

4.2. Grafitik Karbon Nitrür Destekli Bakır(0) Nanokümelerinin Sentezi ve Tanımlanması

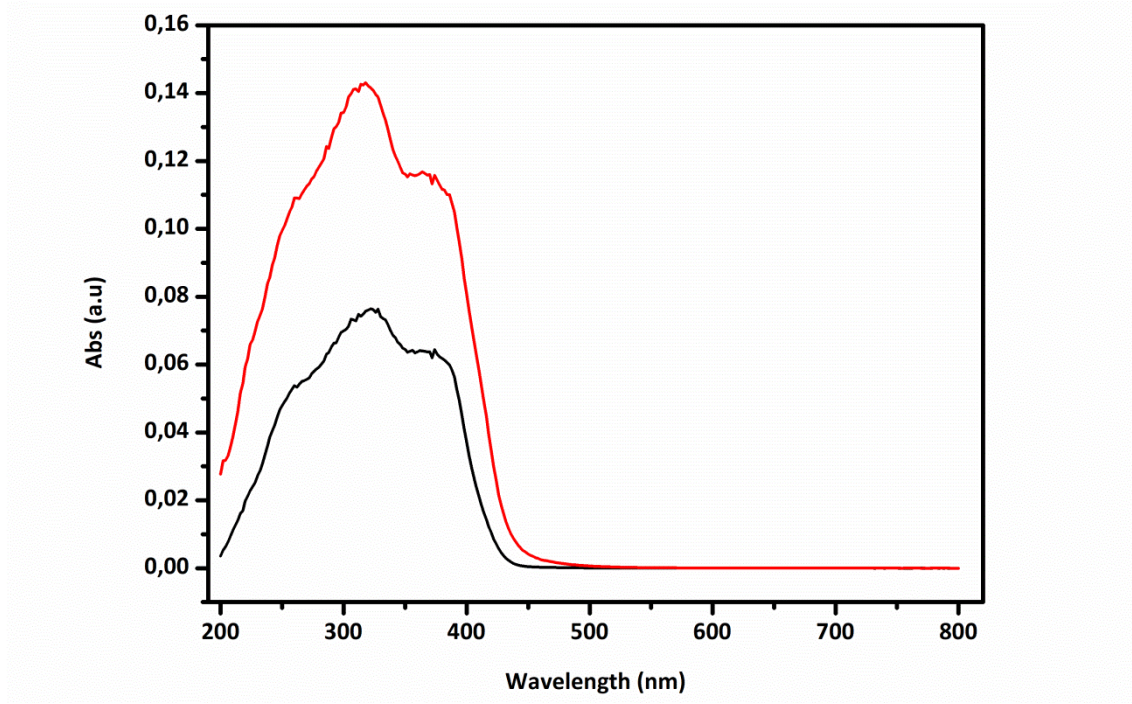
$\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ fotokatalitik malzemesinin sentezlenmesi yöntemler bölümünde açık olarak anlatılır. Burada kısaca sentez işlemine değinecek olursak klasik emdirme - indirgenme yönteminden yararlanarak hazırlanmıştır. Şekil 4.5'te görüleceği üzere $\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ fotokatalitik malzemesi ile destekleyici malzeme olan $g\text{-C}_3\text{N}_4$ P-XRD desenleri karşılaştırılır. Bu karşılaştırmada $g\text{-C}_3\text{N}_4$ karakteristik kristal yapısının belirlendiği $10\text{-}30^\circ$ aralığındaki Bragg piklerinin herhangi bir bozulma olmaması ve piklerin şiddetinin de herhangi bir değişiklik yoktur. Buda bize kristal yapıda herhangi bir bozukluk olmadığını göstermektedir. $\text{Cu}(0)$ nanokümelerinin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ yüklendiğini ve $\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ fotokatalizörünün oluştuğunu ise $35\text{-}40^\circ$ aralığında gelen düşük pik şiddetinden anlaşılmıştır.



Şekil 4.5. Cu@g-C₃N₄ (kırmızı) ve g-C₃N₄ (siyah) malzemelerinin 2θ=5-80° aralığındaki çekilmiş olan P-XRD deseni.

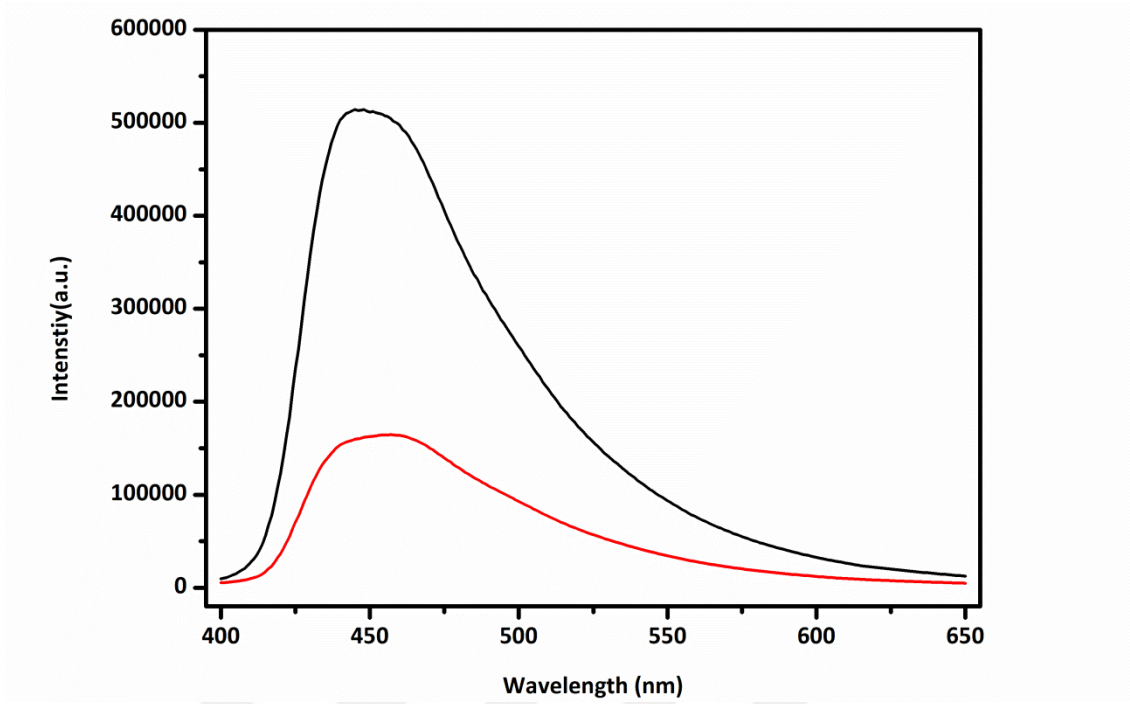
Şekil 4.6’da gösterilen Cu@g-C₃N₄ ve g-C₃N₄ malzemelerinin DR-UV-vis spektroskopileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada g-C₃N₄ görülen 200-250 nm arası

hafif bir omuz, 250-350 nm aralığında belirgin bir tepe notası ve 350-400 nm arası ise belirgin bir omuz görülürken Cu@g-C₃N₄'de aynı pikler gözükür. Bu karşılaştırmada ayırt edici tek özellik ise Cu@g-C₃N₄ malzemesini pik şiddetinin g-C₃N₄ göre daha büyük şiddette olmasıdır.



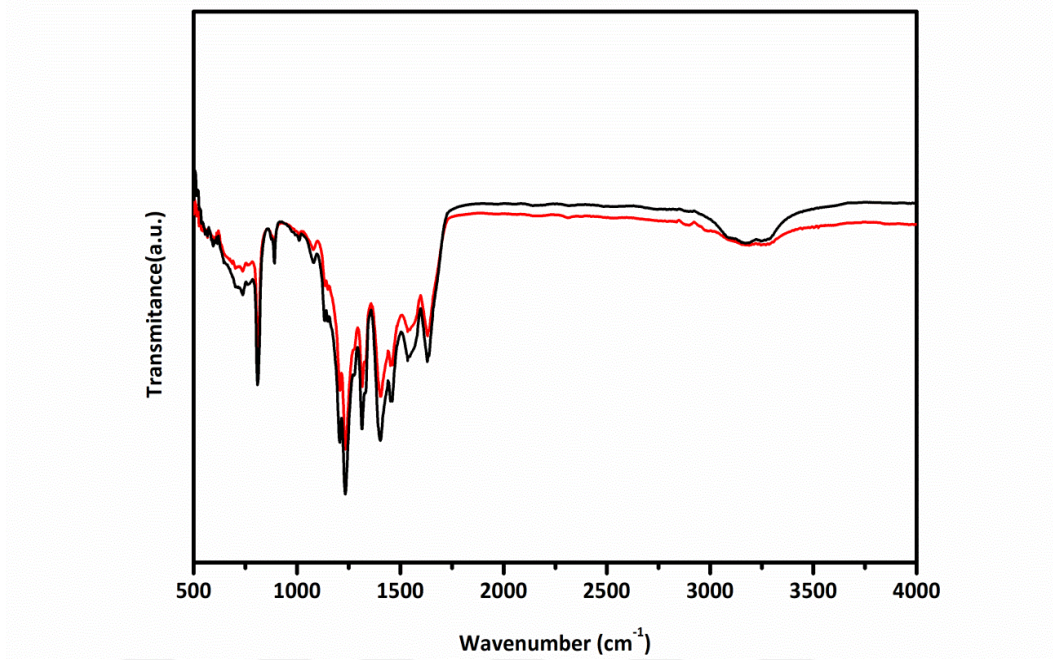
Şekil 4.6. g-C₃N₄ (siyah) ve Cu@g-C₃N₄ (kırmızı) malzemelerinin 200-800 nm aralığındaki DR-UV-vis spektroskopisi.

Şekil 4.7'de gösterilen g-C₃N₄ ve Cu@g-C₃N₄ malzemelerin PL spektroskopileri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada iki malzeme arasındaki tek farkın Cu@g-C₃N₄ pikinin g-C₃N₄ pikinden daha düşük şiddete olmasıdır.



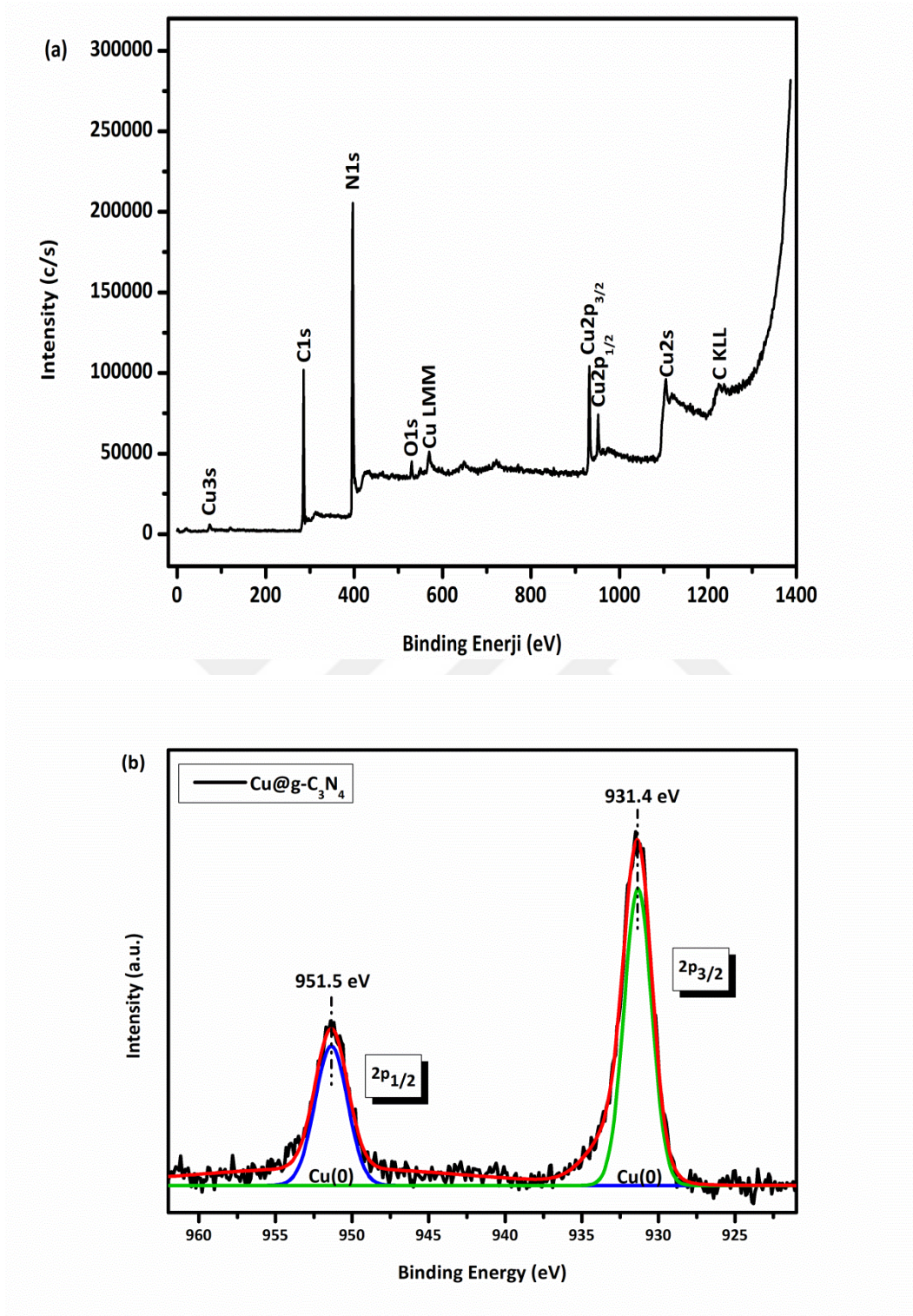
Şekil 4.7. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (siyah) ve $\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ (kırmızı) malzemelerinin 400-650 nm aralığındaki PL spektroskopisi.

Şekil 4.8’de gösterilen FTIR spektrum sentezlenmiş olan $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Cu}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ malzemelerinin arasındaki fark ise 3000-3500 nm arasında oluşan NH_2 pikinde oluşan yayvan tepenin düzleştiği görülmektedir.



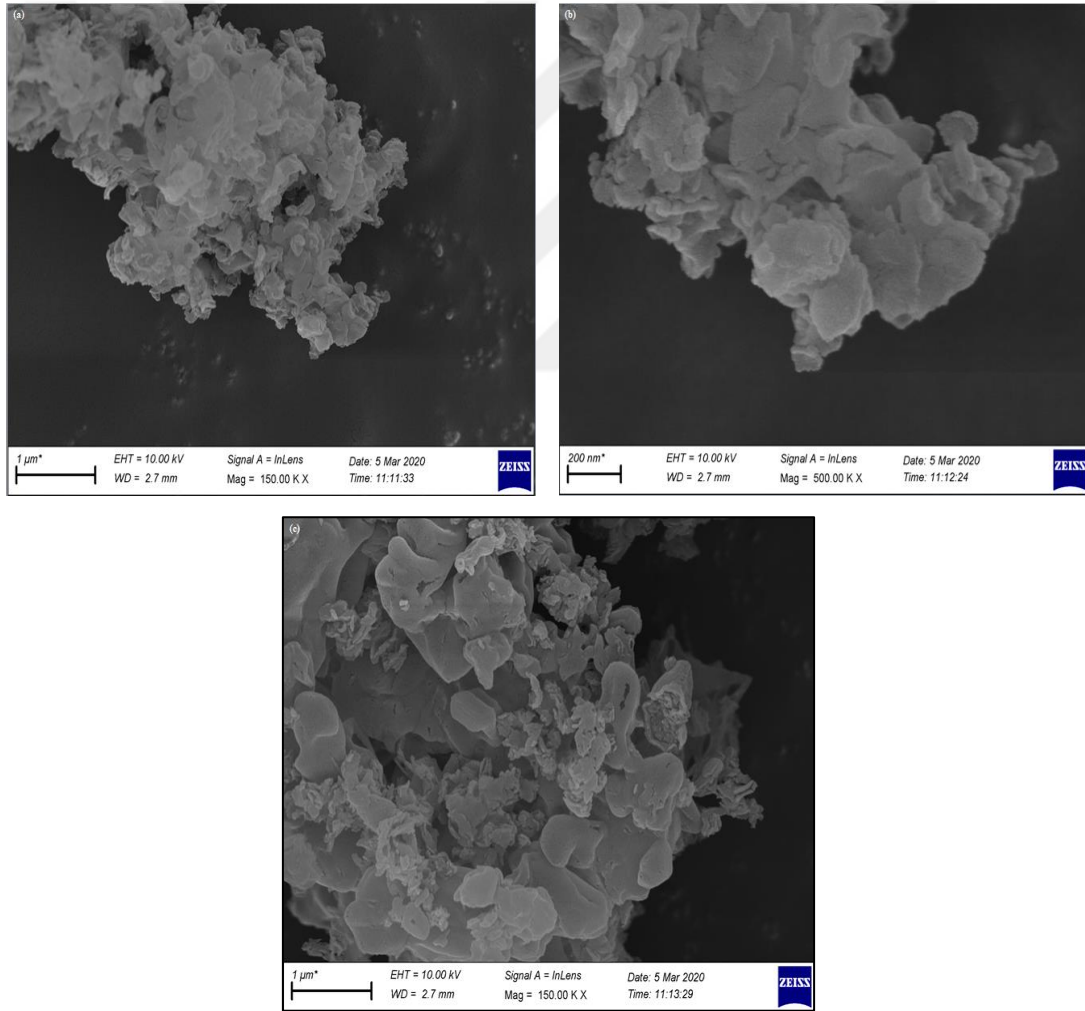
Şekil 4.8. g-C₃N₄ (siyah) ve Cu@g-C₃N₄ (kırmızı) malzemelerinin 500-4000 nm aralığındaki FTIR grafiği.

Şekil 4.9’da gösterilen XPS grafiklerinde (a) grafiğinde 932 eV’de Cu_{2p}, 288 eV’de C_{1s} ve 398 eV’de N_{1s} için bu noktalarda keskin pikler gözlemlenir. Bu piklerin varlığı bize Cu@g-C₃N₄ katalizörünün oluştuğunu bir kez daha göstermiş olur. Ayrıca 288.1 eV’deki C_{1s} bağlanma enerjisi bize g-C₃N₄ yapısında oluşan sp² hibritleşmesi ile ortaya çıkan N-C=N bağlarının varlığını göstermektedir (Li ve ark., 2016). (b) grafiğinde Cu 2p çekirdek seviyesinde alınmış XPS spektrumunda 2 eV ± 932.5 eV ve 2 eV ± 952.3 eV değerindeki 2 eV oynama g-C₃N₄ bağlanma enerjisinden kaynaklanmaktadır. Bantlar Cu(0) 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} bantlarıdır, bu bantlar metalik Cu nanokümelerinin varlığını ispatlar niteliktedir (Jin ve ark., 2017).

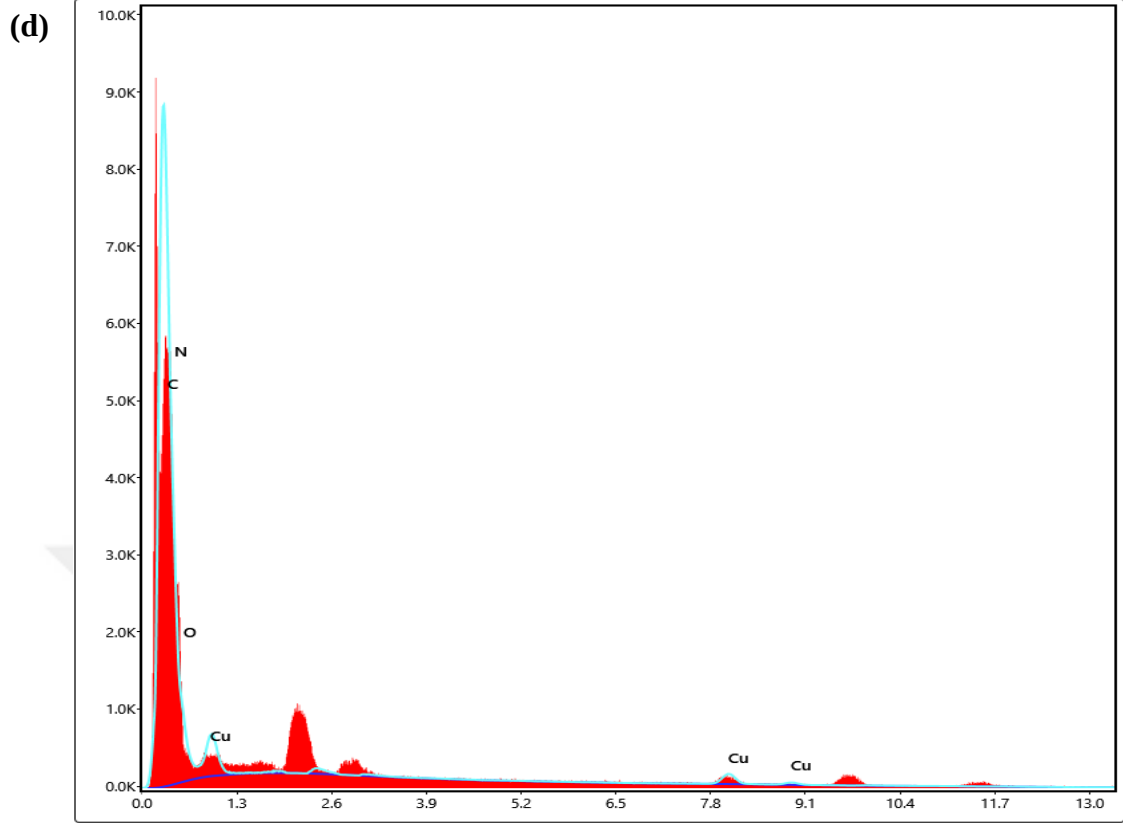


Şekil 4.9. Cu@g-C₃N₄ foto katalizörüne ait (a) 1400 eV aralığındaki genel XPS spektrumu (b) Cu 2p çekirdek seviyesinde alınmış XPS spektrumu.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapısı incelenir. Şekil 4.10'da gösterilen (a), (b), (c) SEM görüntülerinde g-C₃N₄ farklı büyütme oranlarında ve farklı çözünürlükteki görselleri verilmektedir. Bu görüntülerde g-C₃N₄ malzemesinin katmanları arası olan boşluklar görülmektedir. g-C₃N₄ malzemesinin kristal yapısı bu görüntülerde net olarak görülmektedir. g-C₃N₄ katmanları arasındaki boşlukların arasında dağılmış olan Cu(0) nanoküpleri mikron büyüklükte (> 1 µm) ve aynı zamanda g-C₃N₄ yüzeyinde de görülmektedir. (d) SEM görüntüleri görüntülerinden elde edilen EDX spektrogramunda Cu(0) metalinin varlığı gösterilmektedir.

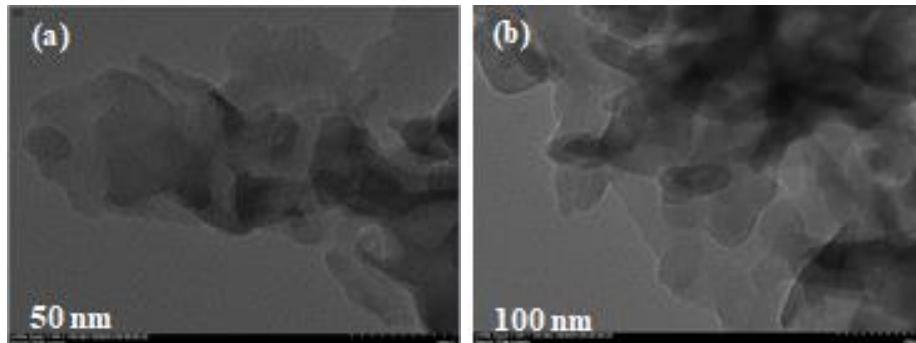


Şekil 4.10. Cu@g-C₃N₄'ün (kütlece % 1.58 Cu) (a), (b), (c) Farklı çözünürlük ve büyütme oranındaki SEM görüntüleri (d) Cu@g-C₃N₄'ün (kütlece %1.58 Cu) SEM görüntülerinde görüntülenen bölgede SEM - EDX spektrogramu.

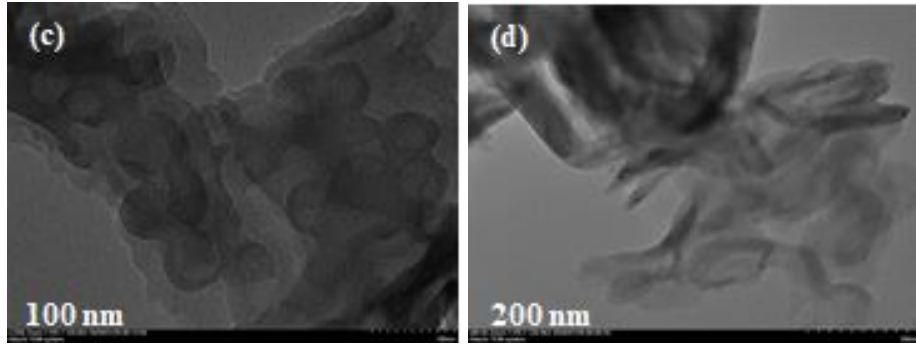


Şekil 4.10. Cu@g-C₃N₄'ün (kütlece %1.58 Cu) (a), (b), (c) Farklı çözünürlük ve büyütme oranındaki SEM görüntüleri (d) Cu@g-C₃N₄'ün (kütlece %1.58 Cu) SEM görüntülerinden elde edilen SEM - EDX spektrumu (devam).

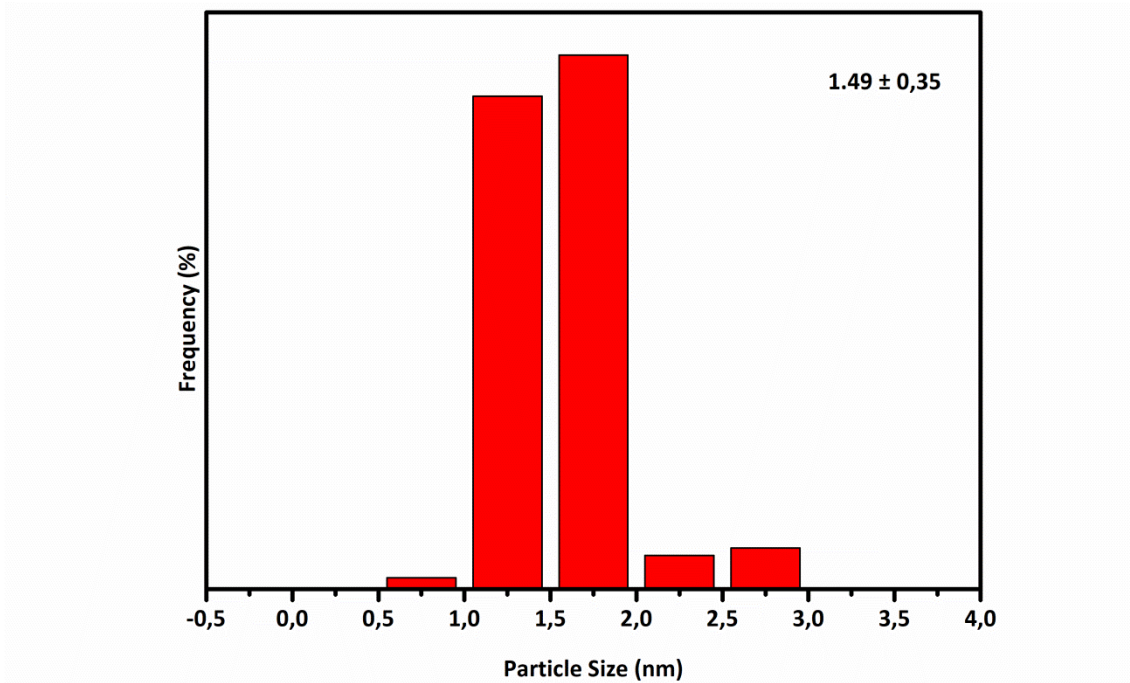
Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü detaylı olarak morfolojik yapısı TEM analizleri kullanılarak incelenir. Şekil 4.11 (a), (b) ve (c)'de Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Cu@g-C₃N₄ (kütlece %1.58 Cu) (a), (b), (c), (d) fotokatalitik malzemesinin farklı ölçeklerde çekilen TEM analizleri görüntüleri.



Şekil 4.11. Cu@g-C₃N₄ (kütlece %1.58 Cu) (a), (b), (c), (d) fotokatalitik malzemesinin farklı ölçeklerde çekilen TEM analizleri görüntüleri (devam).



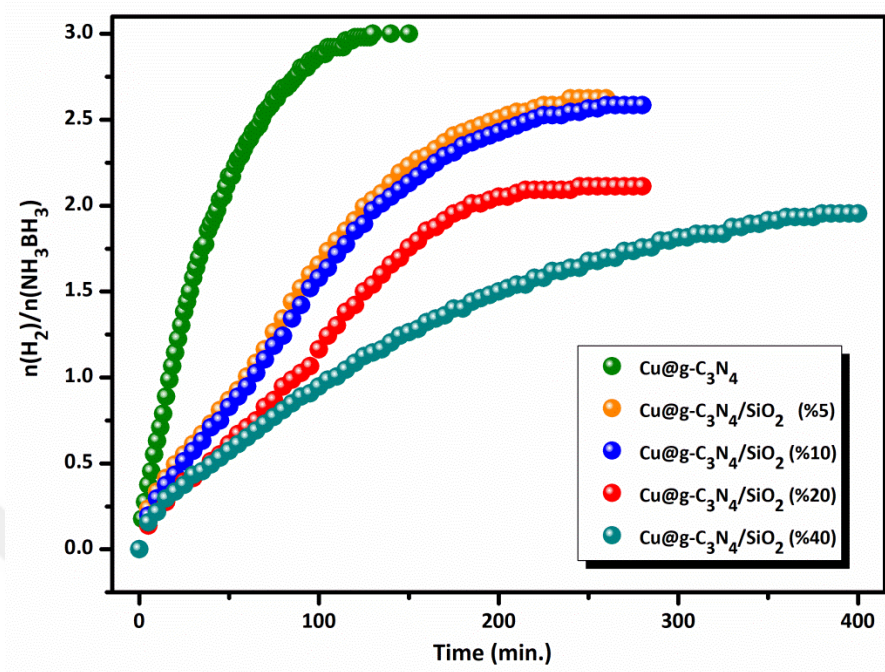
Şekil 4.12. TEM görüntülerinden elde edilen verilerle oluşturulmuş Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörüne ait parçacık boyutu histogramı.

Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde farklı çözünürlük ve büyütme oranlarında Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün yapısında topaklaşma ve külçeleşmenin oluşmadığı; g-C₃N₄ katmanlı yapısı ve yüzeyindeki monometalik Cu(0) nanokümlerinin tekdüze dağılımda olduğu görülmektedir. Morfolojik yönden yapılan analiz sonuçları, Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün deneysel çalışmalarda yüksek etkinlik sağlayacağı hakkında ön bilgi sağlamaktadır.

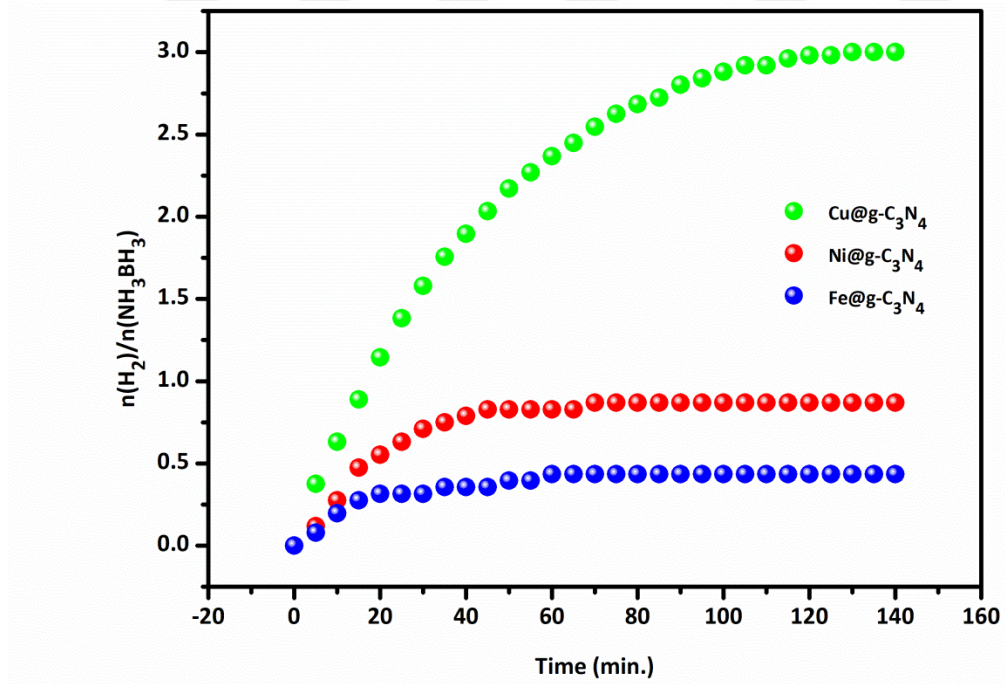
4.3. Amonyak-Boranın Fotokatalitik Metanoliz Tepkimesi

AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinde ilk olarak farklı kompozit oranlarının aydınlık ortamdaki tepkime hızı incelenmiştir. Cu@g-C₃N₄, %5 Cu@g-C₃N₄/SiO₂, %10 Cu@g-C₃N₄/SiO₂, %20 Cu@g-C₃N₄/SiO₂ ve %40 Cu@g-C₃N₄/SiO₂ kompozitlerinin fotokatalitik performansları AB'nin 25 °C'de 100 mg fotokatalizör kullanılarak metanoliz tepkimesi test edilmiştir. Şekil 4.13'te bu farklı kompozitlerin aydınlık ortamda açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına molar oranının zamana karşı grafiği verilmiştir. 25 °C'de, aydınlık ortamda gerçekleştirilen AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesi için yapılan deney sonuçları değerlendirildiğinde; g-C₃N₄'ün SiO₂ ile etkinliğinin değişebileceği düşünülmüş ve farklı oranlarda SiO₂ ile oluşturulan Cu@g-C₃N₄/SiO₂ kompozit malzemeleri ve Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörleri için etkinlik karşılaştırılması yapılmıştır ve en etkin fotokatalizörün kompozit malzeme içermeyen Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden AB'nin metanoliz tepkimesi için Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü kullanılarak farklı parametrelerdeki (farklı katalizör miktarları, farklı AB derişimleri ve farklı sıcaklıklar) deneylere devam edilmiştir.

Şekil 4.14'te g-C₃N₄ katı destekli farklı geçiş metal katalizörlerinin fotokatalitik AB'nin metanoliz tepkimesinde etkinlikleri karşılaştırıldığında en etkin Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü olduğu görülmektedir. Bundan dolayı tez çalışmamızın kalan katalitik performans testlerinde Cu@g-C₃N₄ katalizörü üzerinden devam edilmiştir.

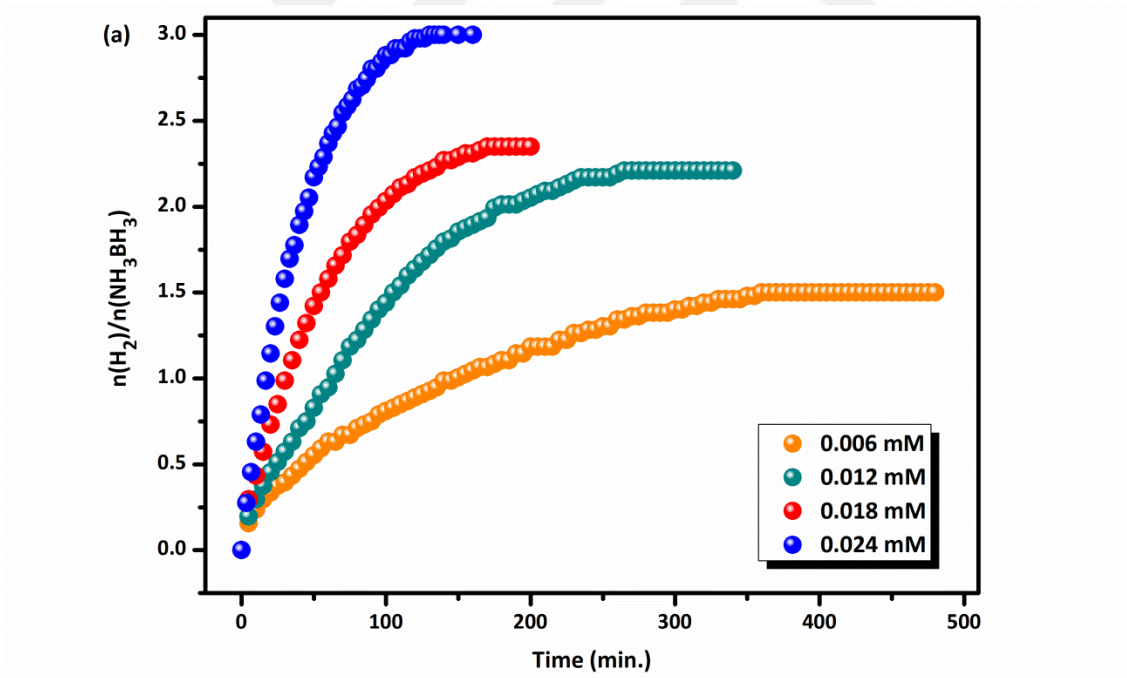


Şekil 4.13. Farklı kompozit oranlarının aydınlıktaki ortamdaki fotokatalitik amonyak-boran metanoliz tepkimesi.

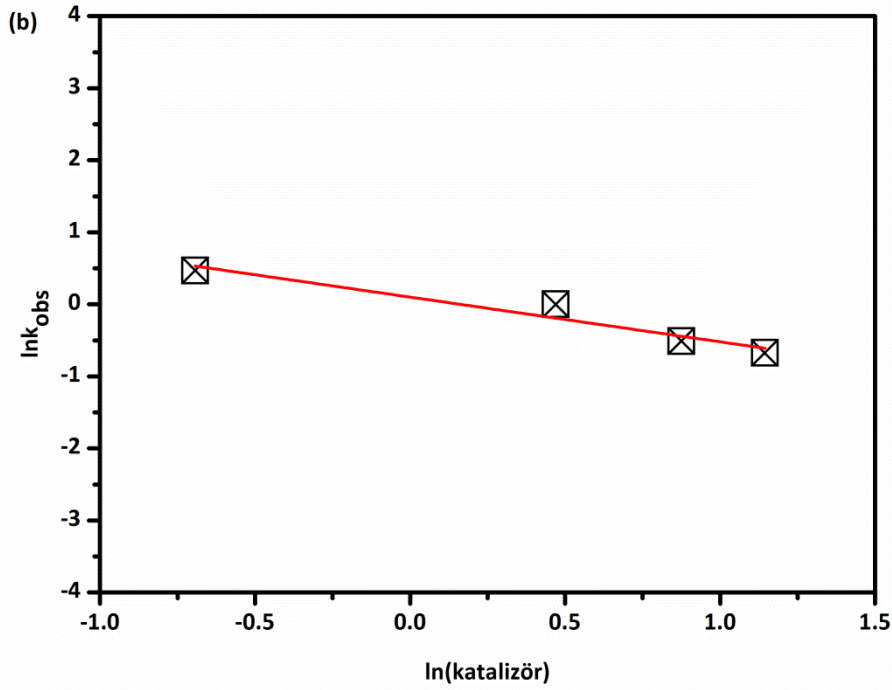


Şekil 4.14. g-C₃N₄ katı destekli farklı geçiş metal katalizörlerinin fotokatalitik AB'nin metanoliz tepkimesi.

Deneysel çalışmalara farklı miktarlardaki fotokatalizörlerin tepkime hızına etkisi test edilerek devam edilmiştir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün fotokatalitik performansı 25 °C’de AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinde, sabit substrat miktarı kullanılarak, farklı katalizör miktarları (0.006 mM, 0.012 mM, 0.018 mM, 0.025 mM) ile denenmiştir. Şekil 4.15 (a)’da farklı fotokatalizör miktarlarında yapılan AB’nin fotokatalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının, AB miktarına molar oranının zamana karşı grafiği verilmiştir. Fotokatalizörün tepkime ortamındaki miktarı arttıkça hidrojen gazı çıkışının artışı beklendiği şekilde gerçekleşmiştir. Hidrojen çıkış başlangıç hızları tepkime ortamındaki Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün derişimine karşılık logaritmik olarak hesaplanarak grafiğe yansıtılmıştır. Şekil 4.15 (b)’de verilen grafikte ($y = 0.10 - 0.62x$) olan bir doğru elde edilmiş ve bu doğrunun eğiminden tepkimenin kaçınıcı dereceden olduğu tespit edilmiştir. AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinin birinci dereceden ilerlediği bulunmuştur.

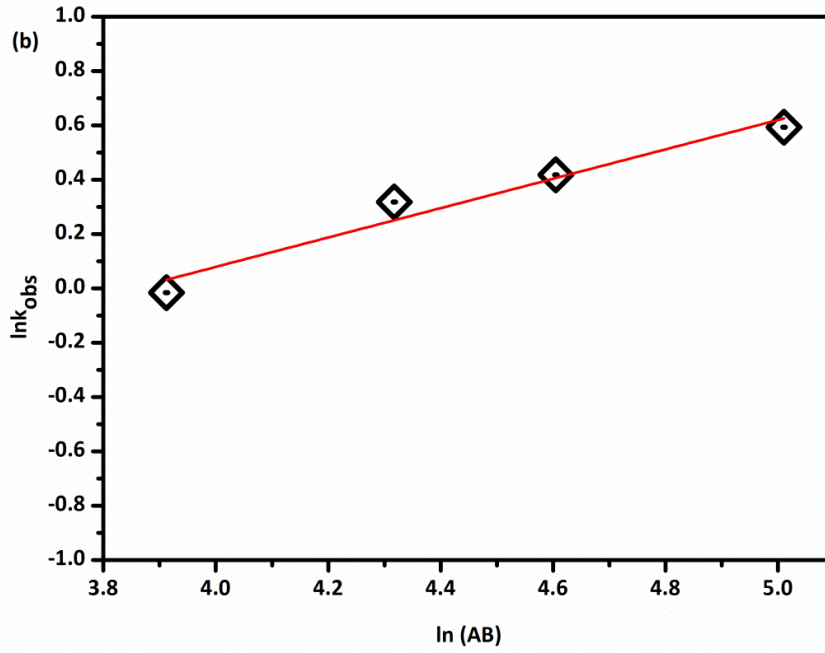
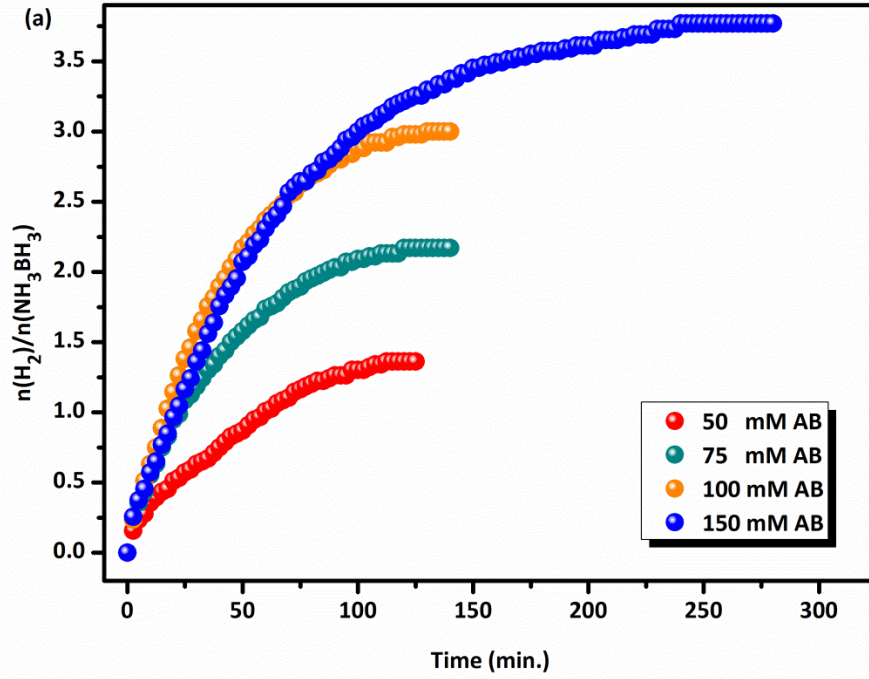


Şekil 4.15. Farklı Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü miktarları ile 25 °C’de gerçekleştirilen AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) farklı miktardaki fotokatalizörlerin başlangıç hızlarının fotokatalizör derişimine karşı logaritmik grafiği.



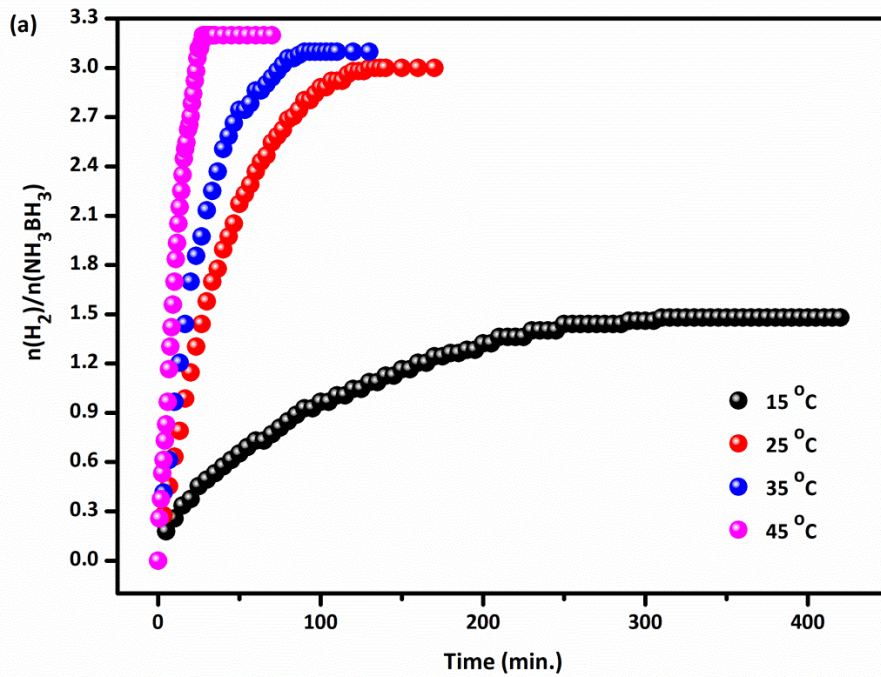
Şekil 4.15. Farklı Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü miktarları ile 25 °C’de gerçekleştirilen AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) farklı miktardaki fotokatalizörlerin başlangıç hızlarının fotokatalizör derişimine karşı logoritmik grafiği (devam).

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün 25 °C’de gerçekleştirilen AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesi için performansı AB’nin farklı derişimlerinde (50, 75, 100 ve 150 mM) deneylerde test edilmiştir. Şekil 4.17 (a)’da sıcaklık ve fotokatalizör miktarı sabit tutularak farklı derişimlerdeki AB ile fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının, AB’nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği gösterilmektedir. AB’nin derişimi artıkça grafikte açığa çıkan hidrojen gazı miktarında artış gözlenmiştir. Şekil 4.17 (b)’de AB’nin farklı derişimlerine karşı hidrojen çıkış hızları hesaplanır ve logaritmik olarak grafiğe aktarılır. Bu logaritmik grafikteki doğrunun eğiminden yararlanılarak fotokatalitik tepkimenin AB’nin derişimine göre ½’nci mertebesinde ilerlediği gösterilmektedir.

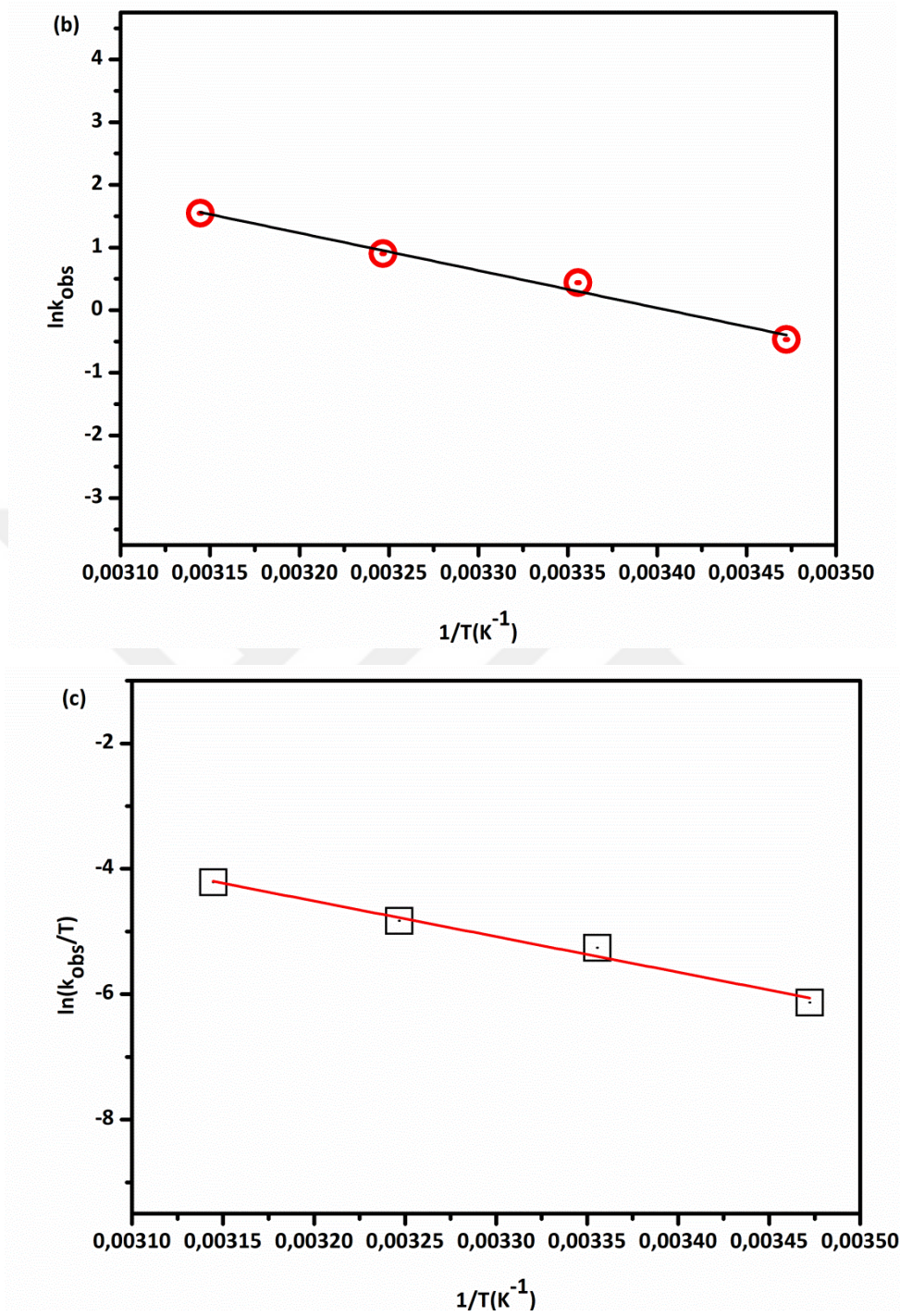


Şekil 4.16. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü kullanılarak yapılan AB'nin metanoliz tepkimesine ait (a) farklı miktarlardaki AB'nin fotokatalitik tepkimesine ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının AB' nin oranının zamana karşı grafiği. (b) fotokatalitik tepkimenin başlangıç hızlarının AB' nin derişimine karşı logaritmik grafiği.

Farklı fotokatalizör miktarları ve farklı AB derişimleri için, 25 °C’de Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün etkinliği ölçüldükten sonra farklı sıcaklıklardaki deneylere geçilmiştir. Şekil 4.16 (a)’da bu fotokatalitik tepkimelere ait farklı sıcaklıklarda açığa çıkan hidrojen gazı miktarının, AB’nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği verilmiştir. Bu fotokatalitik tepkimede sıcaklık artışına bağlı olarak başlangıç hidrojen çıkış hızlarının arttığı görülmektedir. Şekil 4.16 (b)’de gösterilen grafikte her sıcaklık için başlangıç hızları hesaplanır. Elde edilen veriler grafiğe aktarılarak Arrhenius grafiği oluşturulur. Oluşturulan bu grafiğin eğimi kullanılarak fotokatalitik tepkimenin aktivasyon enerjisi 49.70 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16 (c)’de elde edilen veriler Eyring grafiğine yansıtıldığında ortaya çıkan verilerden AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait tepkime entalpisi $\Delta H^\ddagger = 47.19$ kJ/mol ve tepkime entropisi $\Delta S^\ddagger = -83.80$ J/mol.K olarak hesaplanmıştır.

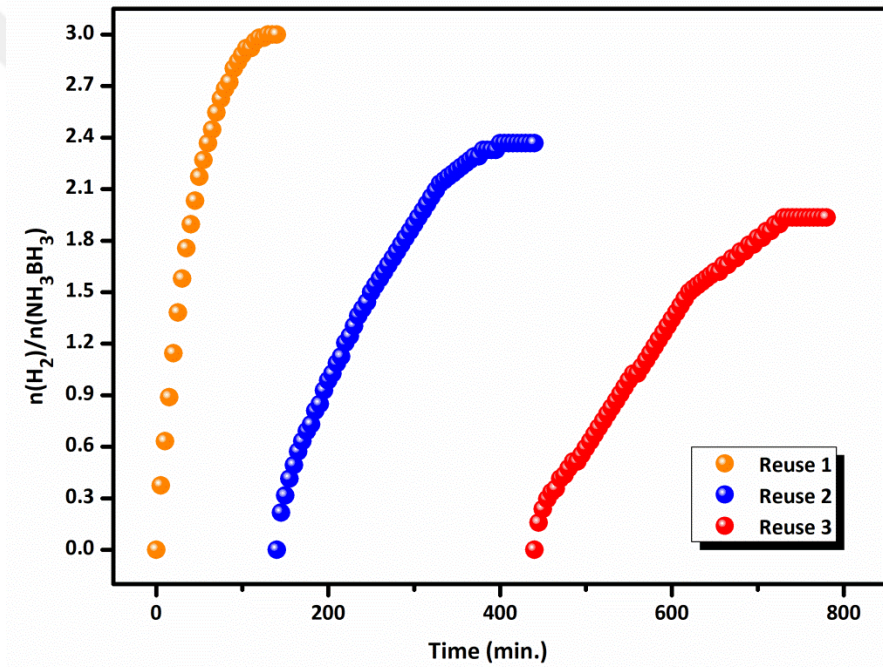


Şekil 4.17. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü kullanılarak yapılan AB metanoliz tepkimesine ait (a) sıcaklık artışına bağlı açığa çıkan H₂ gazı miktarının, AB’nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) Arrhenius grafiği ($y = 20.36 - 5978.577x$) (c) Eyring grafiği ($y = 13.64 - 5676.16x$).



Şekil 4.17. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü kullanılarak yapılan AB metanoliz tepkimesine ait (a) sıcaklık artışına bağlı açığa çıkan H₂ gazı miktarının, AB'nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği (b) Arrhenius grafiği ($y = 20.36 - 5978.577x$) (c) Eyring grafiği ($y = 13.64 - 5676.16x$) (devam).

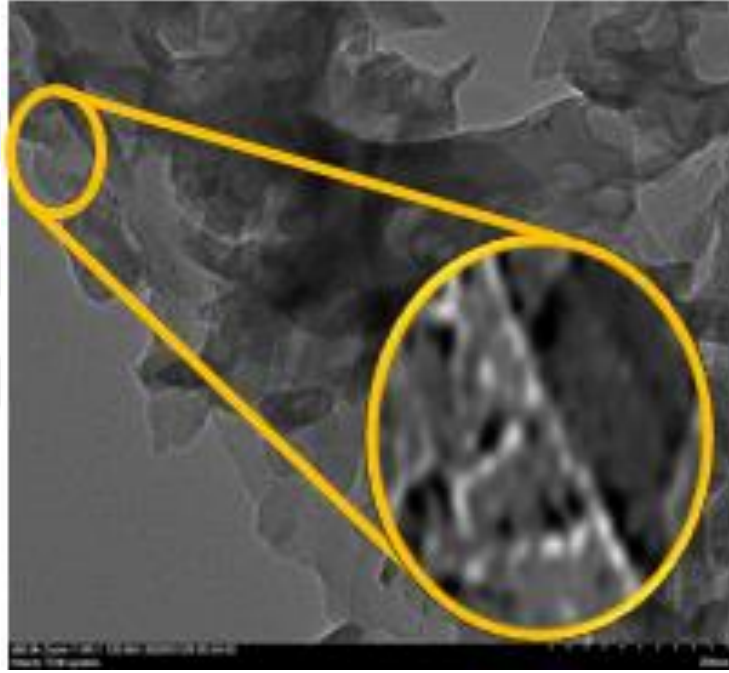
Bu deneylerden sonra Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün etkinliğini test etmek için son bir çalışma kalmaktadır. Bu son çalışma ise Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün, 25 °C’de fotokatalitik olarak AB’nin metanoliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğidir. Tekrar kullanılabilirlik deneyi yapılırken 1. Fotokatalitik çevrim sonunda Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü çözeltiden izole edilir ve saf hale getirildikten sonra vakum altında yapılan kurutma işlemi sonunda fotokatalizörün miktarı belirlenerek 2. kez AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesi için tekrar kullanılır. Bu işlemler üçüncü kez de AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesi içinde tekrarlanır. Bu fotokatalizörün AB’nin metanoliz tepkimesindeki fotokatalitik tekrar kullanılabilirlik performansı Şekil 4.18’deki gösterilen grafiğe aktarılmıştır.



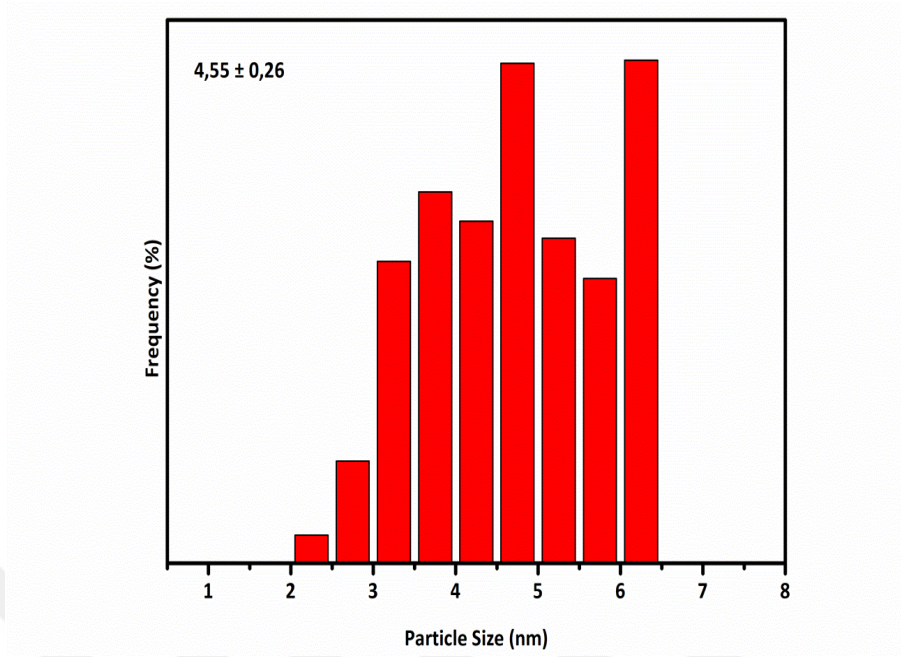
Şekil 4.18. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB’nin metanoliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik fotokatalitik performansı için açığa çıkan H₂ gazı miktarının AB’nin miktarına molar oranının zamana karşı grafiği.

Şekil 4.18’te gösterilen grafikte görüleceği üzere 3. çevrimde halen fotokatalizörün performansının koruduğu görülür. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinde 3. çevrimde bile %65’lik performans göstermiştir. Ayrıca reaksiyon sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan metaboratın fotokatalizörün etkinliğini azaltıcı rol oynadığı düşünülmektedir. Buda fotokatalizörün

 evresinde fotokatalitik performansını azaltacak birden fazla etken olmasına rağmen hala yüksek düzeyde fotokatalitik etkinlik göstererek çalışmanın geliştirilebilir olduğunu göstermektedir. şekil 4.19’da 3.  evrimden izole edilen fotokatalizörün TEM görüntüsü verilmiştir. Burada Cu nanokümelerinin bir araya gelip azda olsa sinterleştiği görülmektedir. Sinterleşmenin yanı sıra çözeltiye katı destek malzemesinin üzerinden sızmadada olabileceği düşünülmektedir. Fotokatalizörün etkinliğinin azalması bu şekilde açıklanabilir.



şekil 4.19. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB’nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinin 3.  evrimi sonunda izole edildikten sonra alınan TEM görüntüsü.



Şekil 4.20. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin fotokatalitik metanoliz tepkimesinin 3. çevrimden sonraki TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu histogramı.

5. SONUÇ

Çalışmamızın verilerini özet olarak toplarsak Cu nanokümelerinin g-C₃N₄ yüzeyine desteklenmesi ve Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü hazırlanıp karakterize edilir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün fotokatalitik olarak AB'nin metanoliz tepkimesinde heterojen fotokatalizör olarak kullanılır. Yapılan bu fotokatalitik AB'nin metanoliz tepkimesinin bazı önemli verileri incelenecektir.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü klasik bir yöntem olan emdirme-indirgeme yöntemi ile hazırlanmış ve tekrarlanabilir basit bir yöntemdir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün karakterizasyonu için ICP-OES, P-XRD, XPS, FTIR, DR-UV-vis, SEM, TEM ve SEM-EDX gibi ileri düzey analitik yöntemler kullanılmıştır. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü analizleri sonucu g-C₃N₄ katı destek malzemesinin üzerine desteklenen Cu nanokümelerinin g-C₃N₄ katı destek malzemesinin kristal yapısına zarar vermediği ve katmanları arasında çok iyi bir dağılım (1.49 ± 0.35 nm) yaptığı görülmektedir.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün fotokatalitik uygulamasında AB'nin metanoliz tepkimesi test edilmiştir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü fotokatalitik olarak 25 °C' de AB'nin metanoliz tepkimesinde yüksek performans ($\text{TOF} = 163.63 \text{ s}^{-1}$) göstermiştir.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü yeniden kullanılabilirliği ve tepkime ortamından izole edilebilirliği test edilmiştir. Test ettiğimiz Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörü 3. çevrimde bile halen etkinliğini yüksek ölçüde sürdürmektedir. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin metanoliz tepkimesinde Cu nanokümelerinin sinterleşmeye ve sızmaya karşı dirençli olduğu 3. çevrimde bile halen yüksek etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün AB'nin derişimine bağlı olarak yapılan çalışmalardaki kinetik verilere göre ½'nci dereceden tepkimenin ilerlediği görülür. Cu@g-C₃N₄ fotokatalizörünün farklı fotokatalizör miktarlarının AB'nin metanoliz tepkimesindeki kinetik verilerine göre tepkime birinci dereceden ilerlemektedir.

Cu@g-C₃N₄ fotokatalitik metanoliz tepkimesine ait aktivasyon enerjisi Arrhenius grafiği eğiminden hesaplanır ($E_a = 49.70$ kJ/mol). Eyring grafiği ve denkleminde yararlanılarak aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 47.19$ kJ/mol) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = - 83.80$ J/mol.K) hesaplanır.



KAYNAKLAR

- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Hydrogen Energy Publications*, **44**: 15072-15086.
- Alanne, K., Cao, S., 2017. Zero-energy hydrogen economy (ZEH₂E) for buildings and communities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **71**: 697-711.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H.T., Varma, A., 2013. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 169-179.
- Altuğ, T., Özkan, F., 2015. Sera Gazi Emisyonlarının İzlenmesi, Doğrulanması ve Raporlanması. *Verimlilik Dergisi*, **2**: 74-75.
- Asya, G., 2019. *Yenilenebilir Enerji Üretiminin Enerji İthalatına Etkileri; Türkiye Örneği* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Bossel, U., Eliasson, B., Taylor, G., 2003. The Future Of The Hydrogen Economy: Bright Or Bleak? *Cogeneration and Distributed Generation Journal*, **18** (3): 29-70.
- Bourgeois, P., A., Puzenat, E., Peruchon, L., Simonet, F., Chevalier, D., Deflin, E., Brochier, C., Brochier, C., 2012. Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental*, **128**: 171-178.
- Brandon, N. P., Kurban, Z. 2017. Clean energy and the hydrogen economy. *Published by the Royal Society*, 375.
- Castilla-Martinez, C.A., Moury, R., Demirci, Ü.B., 2020. Amidoboranes and hydrazinidoboranes: State of the art, potential for hydrogen storage, and other prospects. *International journal of hydrogen energy*, **45**: 30731-30755.
- Cazoir, D., Fine, L., Ferronato, C., Chovelon, J., M., 2012. Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 159-168.
- Chen, S., Sun, S., Y., X., He, K., Ng, Y., H., Zhou, W., Fang, Y., Fang, S., 2019. Carbon-Coated Cu nanoparticles as a Cocatalyst of g-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution Activity under Visible-Light Irradiation. *Energy Technology*, **7**: 1800846.
- Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. 2005. Concepts of modern catalysis and kinetics. *Applied Organometallic Chemistry*, **19**: 696.
- Deveau, P., A., Arsac, F., Thivel, P., X., Ferronato, C., Delpech, F., Chovelon, J., M., Kaluzny, P., Monnet, C., 2007. Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases. *Journal of Hazardous Materials*, **144**: 692-697.
- Doerffler, W., Hauffe, K., 1964. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, **3**: 156-170.
- Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F. 2007. Hydrogen energy. *The Royal Society*, **365**: 1043-1057.
- Eyma, Y. Marrero-Alfonso, Amy, M. Beaird, Thomas, A. Davis, and Michael A. Matthews., 2009. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 3703-3712.

- Gao, M., Yu, Y., Yang, W., Li, J., Xu, S., Feng, M., Li, H., 2019. Ni nanoparticles supported on graphitic carbon nitride as visible light catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Nanoscale*, **8**: 3506-3513.
- Güngörmez, K., 2015. *Amonyak boran'ın dehidrojenlenmesi için oldukça aktif ve ekonomik bir katalizör olarak indirgenmiş grafen oksite desteklenmiş Cu₃Pd alaşım nanopartikülleri*. Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum
- Hamilton, C.W., Baker, R. T., Staubitz, A., Manners, I., 2009. B–N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, **38**: 279-293.
- Helali, S., Puzenat, E., Perol, N., Safi, M., J., Guillard, C., 2011. Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation—adsorption isotherms and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, **402**: 201–207.
- Helmolt, R. V., Eberle, U., 2007. Fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, **165**: 833-843.
- Hou, K., Tian, B., Li, F., Bian, Z., Zhao, D., Huang, C., 2005. Highly crystallized mesoporous TiO₂ films and their applications in dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, **15**: 2414–2420.
- İder, K. S. *Hidrojen enerjisi sistemi*. Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, 2003.
- Jin, Z., Lui, C., Qi, K., Cui, X., 2017. Photo-reduced Cu/CuO nanoclusters on TiO₂ nanotube arrays as highly efficient and reusable catalyst. *Scientific Reports*, 39695.
- Kumar, S., Karthikeyan, S., Lee, A., F., 2018. g-C₃N₄-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts*, **8**: 74.
- Li, J., Liu, L., Li, H., Chen, C., 2016. Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **317**: 151-160.
- Lys, A., Fadonougbo, Faisal, J. O., Suh, M., J.-Y., Lee, Y.-S., Shim, J.-H., Park, J., Cho, Y.W., 2020. Enhancing the hydrogen storage properties of axby intermetallic compounds by partial substitution: a short review. *Hydrogen*, **1**:38–63.
- Mafa, P., J., Kuvarega, A., T., Mamba, B., B., Ntsendwana, B., 2019. Photoelectrocatalytic degradation of sulfamethoxazole on g-C₃N₄/BiOI/EG p-n heterojunction photoanode under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, **483**: 506-520.
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**: 169-189.
- Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T., Chai, S.-P., 2016. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?. *Chemical Reviews*, **116**: 7159–7329.
- Özhava, D., Özkar, S., 2016. Rhodium(0) nanoparticles supported on nanosilica: Highly active and long lived catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**: 716-726.
- Özkar, S., 2020. Transition metal nanoparticle catalysts in releasing hydrogen from the methanolysis of ammonia borane. *International journal of hydrogen energy*, **45**:7881-7891.

- Parvez, K., 2019. Two-dimensional nanomaterials: crystal structure and synthesis. ***School of Chemistry, University of Manchester, Manchester, United Kingdom.***
- Ramachandran, P. V, Gagare, P. D., 2007. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. ***Inorganic Chemistry*, 46:** 7810-17.
- Regan, O. B., Gratzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. ***Nature*, 353:** 737–740.
- Richardson, T.B., de Gala, S., Crabtree, R.H., 1995. Unconventional hydrogen bonds: intermolecular B–H/H–N interactions. ***Journal of the American Chemical Society*, 117 (51):** 12875-6.
- Sano, T., Puzenat, E., Guillard, C., Geantet, C., Matsuzawa, S., 2008. Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284:** 127-133.
- Sheldon, R. A., Downing, R. S., 1999. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. ***Applied Catalysis A: General*, 189:** 163-183.
- Shu, Y., Sun, H., Quan, X., Chen, S., 2012. Enhancement of Catalytic Activity Over the Iron-Modified Ce/TiO₂ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia. ***Chemical Physics*, 116:** 25319–25327.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Sloan, M. E., Manners, I. 2010. Amine– and Phosphine–Borane Adducts: New Interest in Old Molecules. ***Chemical Reviews*, 110:** 4023–4078.
- Sun, D., Li, P., Yang, B., Xu, Y., Huang, J., li, Q., 2016. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles as a highly active catalyst towards the methanolysis of ammonia borane for hydrogen generation. ***The Royal Society of Chemistry*, 107:** 105940–105947.
- Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Muller, J., O., Schlögl, R., Carlsson, J., M., 2008. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. ***Journal of Materials Chemistry*, 18:** 4893–4908.
- Trickett, C. A., Popp, T. M. O., Su, J., Yan, C., Weisberg, J., Huq, A., Urban, P., Jiang, J., Kalmutzki, M. J., Liu, Q., Baek, J., Gordon, M. P. H., Somorjai, G. A., Reimer, J. A., Yaghi, O. M., 2019. Identification of the strong Brønsted acid site in a metal–organic framework solid acid catalyst. ***Nature Chemistry*, 11:** 170-176.
- Tunç, N., Rakap, M., 2020. Preparation and characterization of Ni-M (M: Ru, Rh, Pd) nanoclusters as efficient catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane methanolysis. ***Renewable Energy*, 155:** 1222-1230.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T., 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. ***Nature*, 388:** 431-432.
- Yu, C., Fu, J., Muzzio, M., Shen, T., Su, D., Zhu, J., Sun, S., 2017. CuNi Nanoparticles Assembled on Graphene for Catalytic Methanolysis of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds. ***Chemistry of Materials*, 3:** 1413–1418.
- Yurderi, M., Bulut, A., Ertas, İ. E., Zahmakıran, M., Kaya, M., 2016. Supported copper–copper oxide nanoparticles as active, stable and low-cost catalyst in the methanolysis of ammonia–borane for chemical hydrogen storage. ***Applied Catalysis B: Environmental*, 165:** 169-175.

- Yurderi, M., Bulut, A., Ertas İ.E., Zahmakıran, M., Kaya, M., 2015. Supported copper-copper oxide nanoparticles as active, stable and low-cost catalyst in the methanolysis of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. ***Applied Catalysis B: Environmental***, **165**: 169-175.
- Zheng, Z., Liu, H., Ye, J., Zhao, J., Waclawik, E., R., Zhu, H., 2010. Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, **316**: 75–82.
- Zhou, X., Zhang, G., Shao, C., Li, X., Jiang, X., Liu, Y., 2017. Fabrication of g-C₃N₄/SiO₂-Au composite nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity. ***Ceramics International***, **17**: 15699-15707



ÖZ GEÇMİŞ

Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi kimya öğretmenliği bölümünde tamamladı. 2018 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladı.

