



**Kimyasal Hidrürlerden H₂ Üretimi İçin Metal
Nanopartiküllere Alternatif Polimerik İyonik Sıvı
Kolloidal Katalizörler**

Program Kodu: 1002

Proje No: 115M021

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Nurettin ŞAHİNER

Bursiyer:

Alper Ömer YAŞAR

MAYIS 2016
ÇANAKKALE



Bu çalışma kapsamında, kimyasal hidrürlerden H₂ üretiminde kullanılan metal nanopartiküllere alternatif olarak hazırlanacak olan polimerik iyonik sıvı koloidal (PILC) malzemeler katalizörler olarak NaBH₄' den H₂ üretiminde kullanımı araştırılmıştır. Bu proje, TÜBİTAK tarafından "115M021" kodu ile desteklenmektedir.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	ix
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
3. GEREÇ VE YÖNTEM	4
3.1 Gereçler	4
3.2 Yöntem	4
3.2.1 Kuarternize P(2-VP) ⁺⁺ C _n ve P(4-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 ve 6) Nanopartiküllerinin Sentezi.....	4
3.2.2 Kuarternize P(C _n VImBr) (n= 4, 6 veya 10) Mikrojelere Sentezi	5
3.2.3 Kuarternize PEI Mikrojelinin Sentezi.....	6
3.2.4 Protonlanmış p(2-VP) Nanopartikülleri, Protonlanmış p(4-VP) Nanopartikülleri ve Protonlanmış PEI Mikrojellerinin Hazırlanması.....	7
3.2.5 NaBH ₄ ' den H ₂ Üretim Çalışmaları.....	7
3.2.6 Karakterizasyon	8
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	9
4.1. NaBH ₄ ' den H ₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kuarternize p(2-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) Nanopartiküllerin Kullanımı	9
4.2 NaBH ₄ ' den H ₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kuarternize p(4-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) Nanopartiküllerin Kullanımı	21
4.3 NaBH ₄ ' den H ₂ üretiminde katalizör olarak kuarternize p(C _n VImBr) (n= 4, 6 ve 10) mikrojelinin kullanımı	32
4.4 Protonlanmış PEI ve Kuarternize PEI Mikrojellerinin NaBH ₄ ' den H ₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılarak Karşılaştırılması	41
.....	42
4.5 Protonlanmış p(2-VP) ve Protonlanmış p(4-VP) Nanopartikülleri ile Protonlanmış PEI Mikrojellerinin NaBH ₄ ' den H ₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılarak Karşılaştırılması.....	49
4.5 Sentezlenen Kuarternize ve Protonlanmış PILC Katalizörlerin Literatürdeki Çalışmalarla Karşılaştırılması	50
5. SONUÇLAR	53



KAYNAKLAR..... 55



TABLO VE ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekiller Listesi

Şekil 1. (a) P(2-VP) nanopartiküllerinin hazırlanışın şematik gösterimi ve (b) p(2-VP), (c) p(2-VP) ⁺⁺ C ₂ (d) p(2-VP) ⁺⁺ C ₄ ve (e) p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin görüntüleri.....	9
Şekil 2. P(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.....	10
Şekil 3. P(2-VP), p(2-VP) ⁺⁺ C ₂ , p(2-VP) ⁺⁺ C ₄ ve p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları.....	12
Şekil 4. (a) NaBH ₄ ' den H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerinde kullanılan modifiye ajanların etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg nanopartikül, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	13
Şekil 5. (a) NaBH ₄ ' ün metanol içerisindeki H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	14
Şekil 6. (a) H ₂ üretimlerine metanol içinde hazırlanan NaBH ₄ miktarının etkisi ve (b) HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ , 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	16
Şekil 7. NaBH ₄ ' ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülünün anyon değişiminin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	17
Şekil 8. NaBH ₄ ' ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülünün tekrar kullanımının etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	18
Şekil 9. (a) Katalizörsüz ve (b) p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak NaBH ₄ ' den H ₂ üretiminde çözücülerin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, etanol veya etilen glikol, 25 °C, 1000 rpm).....	19
Şekil 10. (a) NaBH ₄ ' ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretimlerinde sıcaklığın etkisi (b) lnk-1/T (Arrhenius denklemi) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(2-VP) ⁺⁺ C ₆ , 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 1000 rpm).....	20
Şekil 11. (a) P(4-VP) nanopartiküllerinin sentezlenmesinin ve DBE, DBB ve DBH ile modifikasyonlarının şematik gösterimi, (b) p4-VP), (c) p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerin görüntüleri ve (d) farklı uzaklıklardan p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.....	22

Şekil 12. P(4-VP), p(4-VP) ⁺⁺ C ₂ , p(4-VP) ⁺⁺ C ₄ ve p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları	24
Şekil 13. Katalizör olarak p(4-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin NaBH ₄ ' ün metanoldaki çözeltisinden H ₂ üretimine etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ , 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	25
Şekil 14. (a) Katalizör olarak p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ partiküllerinin miktarının NaBH ₄ ' ün metanoldaki çözeltisinden H ₂ üretimine etkisi ve (b) HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	27
Şekil 15. (a) Metanolde H ₂ üretiminde NaBH ₄ derişiminin etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ 20 mL metanol, at 25 °C, 1000 rpm).....	28
Şekil 16. NaBH ₄ ' ün metanoldaki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülünün anyon değişiminin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	29
Şekil 17. NaBH ₄ ' ün metanoldaki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülünün tekrar kullanımının etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	30
Şekil 18. (a) Katalizörsüz ve (b) p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak NaBH ₄ ' den H ₂ üretiminde çözücülerin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, etanol veya etilen glikol, 25 °C, 1000 rpm).....	31
Şekil 19. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde çözeltisinden H ₂ üretiminde sıcaklığın etkisi (b) lnk-1/T (Arrhenius eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(4-VP) ⁺⁺ C ₆ , 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 1000 rpm)	32
Şekil 20. (a) VI esaslı IL monomerlerin [C _n VIm]Br (n= 4, 6 veya 10) hazırlanışının şematik gösterimi (b) hazırlanan p(C ₆ VImBr) mikrojinin mikroskop görüntüsü (c) [C ₆ VIm]Br monomerinin görüntüsü, (d) p(C ₆ VImBr) mikrojellerinin görüntüsü (e) p(C ₆ VImBr) mikrojellerinin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 21. (a) VI, DBH, [C ₆ VIm]Br ve p(C ₆ VImBr) FT-IR spektrumları, (b) p(C ₄ VImBr), p(C ₆ VImBr) ve p(C ₁₀ VImBr) mikrojellerinin FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 22. NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak P(C _n VImBr) (n=4, 6 ve 10) mikrojellerinin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojel, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	37
Şekil 23. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak p(C ₆ VImBr) mikrojellerinin miktarının etkisi ve (b) onların HGR ve reaksiyon tamamlanma süresi değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	38

Şekil 24. Metanoldeki H ₂ üretiminde NaBH ₄ derişiminin etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg p(C ₆ VImBr) mikrojel, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	39
Şekil 25. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretime sıcaklığın etkisi (b) $\ln k - 1/T$ (Arrhenius eşitliği) ve (c) $\ln(k/T) - 1/T$ (Eyring eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(C ₆ VImBr) mikrojel, 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 1000 rpm)	40
Şekil 26. (a) PEI mikrojellerinin SEM görüntüleri, (b) PEI mikrojelinin protonlanmasının şematik gösterimi ve (c) PEI mikrojel ve protonlanmış PEI mikrojellerinin FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 27. (a) Katalizör olarak PEI mikrojelinin metanol çözeltisindeki NaBH ₄ ' den H ₂ üretime etkisi (b) katalizör olarak protonlanmış PEI ⁺ , PEI-CH ₃ I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojellerin NaBH ₄ 'ün metanol çözeltisinden H ₂ üretime etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI esaslı mikrojel, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)	43
Şekil 28. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör miktarının etkisi ve (b) HGR değerlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI ⁺ mikrojel, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	45
Şekil 29. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde NaBH ₄ miktarının etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI ⁺ mikrojel, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).	46
Şekil 30. NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretiminde katalizör olarak (a) protonlanmış PEI ⁺ , (b) PEI-CH ₃ I, ve (c) PEI-BrE mikrojellerinin tekrar kullanımı (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojel, 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 1000 rpm)	48
Şekil 31. (a) NaBH ₄ 'ün metanoldeki çözeltisinden H ₂ üretime sıcaklığın etkisi (b) $\ln k - 1/T$ (Arrhenius eşitliği) ve (c) $\ln(k/T) - 1/T$ (Eyring eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojel, 125 mM NaBH ₄ , 20 mL metanol, 1000 rpm)	49
Şekil 32. NaBH ₄ ' den H ₂ üretiminde katalizör olarak p(2-VP) ⁺ nanopartikülü, p(4-VP) ⁺ nanopartikülü ve PEI ⁺ mikrojelinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH ₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).....	50



Tablolar Listesi

Tablo 1. P(2-VP) ve P(2-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin DLS ve Zeta potansiyeli ölçümleri	11
Tablo 2. P(4-VP) ve P(4-VP) ⁺⁺ C _n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin DLS ve Zeta potansiyeli ölçümleri	23
Tablo 3. PEI ve PEI-M (M: CH ₃ I, BrE, BrB, BrH ve BrO) mikrojelleri katalizör olarak kullanarak NaBH ₄ ' den H ₂ üretimlerinin HGR değerleri	44
Tablo 4. Literatürde hazırlanan katalizörlerin çözücü olarak metanol içerisinde yapılan NaBH ₄ ' den H ₂ üretimi reaksiyonları için Ea ve HGR değerlerinin karşılaştırılması	52

Bu projede, hidrojen gazı (H_2) üretiminde metal ve metal kompozit katalizörlere alternatif olarak polimer iyonik sıvı kolloid (PILC) nanonanopartiküller ve mikrojeller katalizör olarak kullanılmıştır. PILC katalizörler, poli(2-vinilpridin) (p(2-VP)), poli(4-vinilpridin) (p(4-VP)) nanopartiküllerinin kuarternize edilerek sırasıyla p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri ve p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri hazırlanmıştır. Ayrıca, iyonik sıvı (IL) monomer olarak 1,n-heksandiil-3,3'-bis-1-vinil imidazolyum bromür ([C_nVImBr] (n= 4, 6 veya 10)) kullanarak da kuarternize p(C_nVImBr) (n= 4, 6 veya 10) mikrojelleri hazırlanmıştır. Kuarternize edilmiş PILC nanopartiküller, poli(2-vinilpridin)-dibromoetan (p(2-VP)⁺⁺C₂), poli(2-vinilpridin)-dibromobütan (p(2-VP)⁺⁺C₄), poli(2-vinilpridin)-dibromoheksan (p(2-VP)⁺⁺C₆), poli(4-vinilpridin)-dibromoetan (p(4-VP)⁺⁺C₂), poli(4-vinilpridin)-dibromobütan (p(4-VP)⁺⁺C₄), poli(4-vinilpridin)-dibromoheksan (p(4-VP)⁺⁺C₆) nanopartikülleri ve poli(vinil imidazol)-dibromobütan (p(C₄VImBr)), poli(vinil imidazol)-dibromoheksan (p(C₆VImBr)) ve poli(vinil imidazol)-dibromodekan (p(C₁₀VImBr)) mikrojelleri sentezlenmiştir. PEI mikrojellerinin modifiye edilmesiyle, polietilenimin-metilyodür (PEI-CH₃I), polietilenimin-bromoetan (PEI-BrE), polietilenimin-bromobütan (PEI-BrB), polietilenimin-bromoheksan (PEI-BrH) ve polietilenimin-bromooktan (PEI-BrO) mikrojelleri sentezlenmiştir. Protonlanmış PILC' ler, poli(2-vinilpridin)-HCl (p(2-VP)⁺) nanopartikülleri, poli(4-vinilpridin)-HCl (p(4-VP)⁺) nanopartikülleri ve polietilenimin-HCl (PEI⁺) mikrojelleri ilgili nanopartiküllerin 0.5 M HCl ile muamele edilmesi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bu PILC nanopartiküllerin ve mikrojellerin karakterizasyonları, yapısal analiz için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR), boyut analizi için Dinamik Işık Saçılması (DLS), yüzey yüklerinin belirlenmesi için Zeta Potansiyeli ölçümleri ve boyut ve morfoloji analizleri için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Optik Mikroskop kullanarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PILC' lerin sodyumborhidrür (NaBH₄)' den H₂ üretiminde katalitik performanslarını belirlemek için, PILC katalizörün türü, katalizör miktarı, NaBH₄ miktarı, PILC katalizördeki anyon türü, katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği, çözücü türü, sıcaklık gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır. PILC nanopartikül ve mikrojeller katalizörleri olarak kullanılarak NaBH₄' den H₂ üretimlerinin hidrojen üretim hızı (HGR) değerleri 2000-10000 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ arasında ve aktivasyon enerjileri (E_a) değerleri 13-34 kJ mol⁻¹ arasında hesaplanmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan PILC nanopartiküller ve mikrojeller katalizörler, NaBH₄'den H₂ üretiminde literatürdeki kullanılan metal ve metal



kompozit katalizörlerle karşılaştırılabilecek H₂ üretim hızı (HGR) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Polimerik iyonik sıvı kolloidal (PILC) katalizör, H₂ üretimi, metallere alternatif katalizör.



ABSTRACT

In this project, polymeric ionic liquid colloid (PILC) nanoparticles and microgels were used as catalyst as alternative to metal and metal composite catalyst on hydrogen gas (H_2) production. PILC catalysts were prepared by the quaternization of poli(2-vinyl pyridine) (p(2-VP)) and poli(4- vinyl pyridine) (p(4-VP)) nanoparticles as p(2-VP) $^{++}C_n$ ($n= 2, 4$ or 6) nanoparticles and p(4-VP) $^{++}C_n$ ($n= 2, 4$ or 6) nanoparticles, respectively. Moreover, using 1, n -dialkyl-3,3'-bis-1-vinyl imidazolium bromides ($[C_nVImBr]$) ($n= 4, 6$ or 10) as ionic monomer quaternized p(C_nVImBr) ($n= 4, 6$ veya 10) microgels were prepared. Poly(2-vinylpyridine)-dibromoethane (p(2-VP) $^{++}C_2$), poly(2-vinylpyridine)-dibromobuthane (p(2-VP) $^{++}C_4$), poly(2-vinylpyridine)-dibromohexane (p(2-VP) $^{++}C_6$), poly(4-vinylpyridine)-dibromoethane (p(4-VP) $^{++}C_2$), poly(4-vinylpyridine)-dibromobuthane (p(4-VP) $^{++}C_4$), poly(4-vinylpyridine)-dibromohexane (p(4-VP) $^{++}C_6$), poly(vinylimidazole)-dibromobuthane (p(C_4VImBr)), poly(vinylimidazole)-dibromohexane (p(C_6VImBr)) and poly(vinylimidazole)-dibromodecane (p($C_{10VImBr}$)) were synthesized as quaternized PILC nanoparticles. Polyethylene-methyliodine (PEI- CH_3I), polyethylenimine-bromoethane (PEI-BrE), polyethylenimine-bromobuthane (PEI-BrB), polyethylenimine-bromohexane (PEI-BrH) and polyethylenimine-bromooctane (PEI-BrO) microgels were prepared by the modification of PEI microgels. Protonated PILCs, poly(2-vinylpyridine)-HCl (p(2-VP) $^+$) nanoparticles, poly(4-vinylpyridine)-HCl (p(4-VP) $^+$) nanoparticles, and polyethylenimine-HCl (PEI $^+$) were also prepared from the corresponding nanoparticles/microgels with treatment of 0.5 M HCl. For the characterization of these synthesized PILC nanoparticles and microgels, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) for structural analysis, dynamic light scattering (DLS) for dimension analysis, zeta potential measurements for the determination of surface charge and scanning electron microscope (SEM) and optic microscope for the determination of size and morphology were used. To determine catalytic performance of the prepared PILCs on H_2 generation from $NaBH_4$, various parameters such as the type of the PILC catalyst, the amount of catalyst, the amount of $NaBH_4$, the type of anions in PILCs, reusability of catalysts, the type of solvent and temperature were investigated. The hydrogen generation rate (HGR) values between 2000-10000 mL H_2 $g^{-1} dk^{-1}$ and activation energy (E_a) values between 13-34 kJ mol^{-1} were calculated for H_2 generation from $NaBH_4$ by using PILC nanoparticles and microgels as catalysts. Consequently, it is determined that HGR and E_a values of the prepared PILC nanoparticle and microgel



catalysts are comparable with the values reported in the literature for metal and metal composite catalyst on H₂ generation from NaBH₄.

Keywords: Polymeric ionic liquid colloid (PILC) catalyst, H₂ generation, alternative catalysts to metals.



1. GİRİŞ

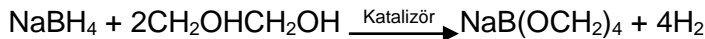
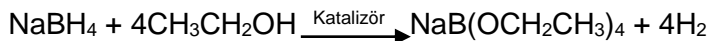
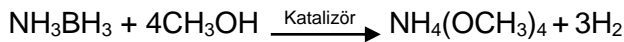
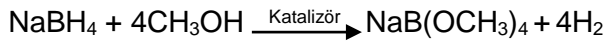
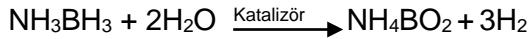
Enerji günümüz dünyasında en önemli ihtiyaçlarından ve bu konu ilgili araştırmalar oldukça yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Omer, 2008; Dellano vd., 2015). Sanayi devriminden sonra enerjiye duyulan ihtiyaç artmış ve günümüze kadar fosil yakıtlar kömür, petrol, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve nükleer enerjiden ihtiyaç karşılanmaya çalışılmıştır (Berg ve Hudson, 1992). Ancak bu kaynaklar yenilenemez enerji kaynaklarından ve birçok sorunları da beraberinde getirmektedir. Dünyadaki nüfus artışı ve teknolojinin gelişmesiyle enerjiye duyulan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları için dünyada belirli miktarda rezervler mevcuttur ve yakın gelecekte bunların tükeneceği öngörülmektedir. Diğer önemli bir hususta fosil yakıtlarının enerji üretiminde kullanılmasıyla yan ürün olarak oluşan CO₂ gibi sera gazlarının atmosferdeki ozon tabakasına zarar vermesi ve atmosferdeki ısıyı artırarak iklim değişimlerine sebep olmasıdır (Sims, 2004; Demirbas, 2009). Dolayısı ile yenilenebilir, temiz, güvenli ve ekonomik enerji sistemlerinin geliştirilmesi hayati öneme sahiptir. Bu yüzden araştırmacılar, enerji kaynağı olarak kullanılan yenilenemez enerji kaynaklarına alternatif olabilecek güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, biyoenerji, dalga-gelgit enerjileri ve H₂ kaynaklı enerjilere yoğunlaşmaktadır. (Panwar vd., 2011; Dellano vd., 2015).

H₂ enerjisi, bu alternatif enerji kaynakları içerisinde ayrı bir öneme sahiptir. Hidrojen atomu periyodik tablodaki en basit ve içinde bulunduğumuz Samanyolu galaksi' sinde yaklaşık %71 oranıyla en çok bulunan elementtir (Ken, 1996). Evrendeki yıldızların termonükleer tepkimeleriyle gerçekleştirerek yaydığı ısı ve ışığın kaynağı H₂ ile ilgili olması da H₂ evrenin temel enerji taşıyıcısı olduğunun bir kanıtıdır. Ayrıca, H₂ birim kütle başına sahip olduğu enerji miktarı doğalgaz ve petrol gibi fosil yakıtlardan daha fazladır. H₂ kimyasal enerji yoğunluğu yaklaşık 142 MJ kg⁻¹, doğal gazın (metan) 56 MJ kg⁻¹, benzinin 47 MJ kg⁻¹, kömürün (antrasit) 27 MJ kg⁻¹ ve odunun 15 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Züttel, 2004; Dodds ve McDowall, 2012).



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Hidrojen doğada çeşitli atomlarla bileşik halinde bulunur. Bunlar genellikle yarı metaller, metaller ve alaşımlar değişik bileşikler halindedir (Biniwale, 2008). Ayrıca, H₂ yani gaz halinde de bulunabilirler. Hidrojen atomu metallerle bileşik oluşturarak metal hidrürleri oluştururlar (Marrero-Alfonso, 2009) ve bunlar kütlece yüksek değerlerde H₂ depolayabilirler (Schlapbach ve Züttel, 2001). Ticari olarak en çok üretilen ve araştırmalarda en çok kullanılan bor hidrürler, kütlece %10.8 içeriğiyle sodyumborhidrür (NaBH₄) (Liu ve Li, 2008; Dalebrook vd., 2013, Rohm ve Haas, 2016) ve kütlece %18.6 içeriği ile lityumborhidrür (LiBH₄) (Züttel vd., 2003; Li vd., 2011)'dür. H₂ üretim çalışmalarında tercih edilen bir diğer H₂ depolayıcısı da %18.6 H₂ içeriği ile amin boren (NH₃BH₃ (AB)) dir (Chandra ve Xu, 2006; Sun vd., 2011). Bunlar arasında, NaBH₄ yanıcı olmayan, çevre dostu yan ürünleri çevre için zararsız; NaBO₂ ve su buharı içeren ve diğer metal hidrürlere (LiBH₄, AB vb) göre ekonomik olan kimyasal bir borhidrürdür (Richardson vd., 2005). Kimyasal borhidrürlerden NaBH₄'ün su (Amendola vd., 2000), ethanol (Arzac Fernandez, 2015), metanol (Ocon vd., 2013) ve etilenglikol (Zhuang vd., 2013) çözeltilerinden H₂ üretilebilmesi bir katalizör varlığında oldukça kolaydır. NaBH₄ ve AB den H₂ üretim reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Literatürde, NaBH₄'den hidrolizinden H₂ üretim reaksiyonlarında Ru, Pt, Rh, Pd (Amendola vd., 2000; Krishnan vd., 2005; Kim vd., 2010) gibi çeşitli değerli metallere ilaveten Co, Ni, Cu, Fe (Schlesinger vd., 1953; Kaufman ve Sen, 1985; Ingersoll vd., 2007) gibi geçiş metal nanopartikülleri ve bunların alaşımları da NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak kullanılabilir. Ayrıca NaBH₄'den H₂ üretiminde özellikle polimerler (Wang vd., 2014; Sahiner, 2013) zeolitler (Li vd., 2012), karbon destekli yapılar (Zhao vd., 2007), grafen (Cui vd., 2016) ve polimer iyonik sıvılar ile hazırlanan metal kompozitleri (Sahiner ve Yasar, 2016) katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanılabilir.

İyonik sıvılar (ILs), 100 °C' in altındaki sıcaklıklarda sıvı olabilen organik tuzlar olarak tanımlanmaktadır (Welton, 1999; Earle ve Seddon, 2009; Ho, vd., 2014). ILs elektro-kimyasal ve termal kararlılık, ihmal edilebilir buhar basıncı, iyon seçebilme özelliği (katyon veya anyon) ve yüksek iyonik iletkenliği gibi özelliklere sahiptir (Seddon, 1997; Khupse ve Kumar, 2010). Literatürde ILs olarak genellikle pirolidinyum, pridinyum ve imidazolyum esaslı yapılardan hazırlanmıştır (Fredlake vd., 2004; Galán Sánchez vd., 2009; Aupoix vd., 2010). Ayrıca, ILs Br⁻, Cl⁻, F⁻, I⁻, [NO₃]⁻, [SCN]⁻, [CH₃COO]⁻, [ClO]⁻, [PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [SCN]⁻, [HSO₄]⁻ gibi farklı anyonları içeren grupları da içerecek şekilde hazırlanabilmektedir (Berthod vd., 2008; Texter, 2012; Alcalde vd., 2012). ILs polimer formunda da hazırlanabilir ve bunlar, polimerik iyonik sıvı veya poli(İyonik liquid) (PIL) olarak adlandırılmaktadır (Green vd., 2009; Mecerreyes, 2011; Tang vd., 2014). PILs polimer zincirindeki her tekrarlanan birimde IL' lerin fonksiyonel gruplarını barındırırlar ve IL' deki gibi anyon değişimi de yapılabilmektedir (Ye ve Elabd, 2011).

Bu projede kuarternize PILC' ler p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri, p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri ve PEI-M (M: CH₃I, BrE, BrB, BrH ve BrO) ve p(C_nVImBr) (n= 4, 6 veya 10) mikrojelleri olarak sentezlenmiştir. Ayrıca, protonlanmış PILC nanopartiküller/mikrojeller, p(2-VP)⁺ nanopartikülleri, p(4-VP)⁺ nanopartikülleri ve PEI⁺ mikrojelleri hazırlanmıştır. Bu hazırlanan PILC nanopartiküller/mikrojellerin Cl⁻ veya Br⁻ iyonları [PF₆]⁻, [N(CN)₂]⁻, [BF₄]⁻, [SCN]⁻ gibi anyonları ile değiştirilerek, değişik atomik yük grupları ve fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan PILC nanopartiküllerin ve mikrojellerin FT-IR ile yapı analizi ve DLS, SEM ve optik mikroskop ile boyut ve morfoloji analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, zeta potansiyel ölçümleri ile yüzey yük ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu PILC nanopartiküller ve mikrojeller, NaBH₄' den H₂ üretimindeki katalitik performansları çeşitli parametreler ile araştırılmıştır. Bu parametreler, PILC katalizörün türü, katalizör miktarı, NaBH₄ miktarı, PILC katalizördeki anyon türü, katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği, çözücü türü ve sıcaklıktır.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Gereçler

Monomer olarak, 2-Vinil pridin (2-VP, 97% Aldrich), 4-Vinil pridin (2-VP, 95% Acros), vinil imidazol (VI, 99% Aldrich) ve poli(etilenimin) (PEI, %50'lik sulu çözeltisi, M_n :1800, M_w :2000, Sigma), çapraz bağlayıcı olarak *N,N'*-Metilenbis(akrilamit) (MBA, 99% Sigma-Aldrich), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA, 99%, Sigma-Aldrich) ve divinil sülfon (DVS, %98, Merck) kullanılmıştır. Modifikasyon ajanları olarak 1,2-dibromoetan (DBE, 99% Merck), 1,4-dibromobütan (DBB, 98% Merck) 1,6-dibromoheksan (DBH, 96% Sigma-Aldrich) ve 1,10-dibromodekan (DBD, 97% Aldrich), Iodomethane (CH_3I 99%, Sigma Aldrich), 1-bromoetan (BrE, %98, Fluka), 1-bromobütan (BrB, %96, Fluka), 1-bromoheksan (BrH, %99, Acros), 1-bromooktan (BrO, %99, Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyon başlatıcısı olarak, 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonamidin) dihidroklorür (AIBA, 97% Aldrich), yüzey aktif madde olarak, sorbitan monoleat (SPAN® 80, Fluka) kullanılmıştır. Hazırlanan nanopartiküllerin anyon değişimi için sodyum tiyosiyanat ($NaSCN$, 99% Merck), sodyum disiyanamit ($NaN(CN)_2$, 96% Aldrich), amonyum heksaflorofosfat (NH_4PF_6 , 99% Aldrich) ve sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$, 97% Merck) kullanılmıştır. Nanopartiküllerin ve mikrojellerin sentezi için çözücü olarak distile su ($1.6 \mu S cm^{-1}$ (GFL 2108)), ticari benzin ve sikloheksan kullanılmıştır. H_2 üretim çalışmalarında sodyum borhidrür ($NaBH_4$, 96% Merck) H_2 kaynağı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, distile su ve aseton (99%, Sigma-Aldrich) hazırlanan nanopartiküllerin ve mikrojellerin yıkanmasında kullanılmıştır. H_2 üretimlerinde çözücü olarak, metanol (≥ 99.8 , Aldrich), ethanol (99%, Sigma-Aldrich) ve etilen glikol (etG, 99.8%, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Kuarternize $P(2-VP)^{++}C_n$ ve $P(4-VP)^{++}C_n$ ($n= 2, 4$ ve 6) Nanopartiküllerinin Sentezi

$P(2-VP)$ nanopartikülleri yüzey aktif madde kullanmadan ve serbest radikal polimerizasyon tekniği ile argon atmosferinde sentezlenmiştir (Sahiner ve Yasar, 2014). $P(2-VP)$ nanopartikülleri DBE, DBB ve DBH ile modifiye edilmesiyle sırasıyla kuarternize $p(2-VP)^{++}C_2$, $p(2-VP)^{++}C_4$, $p(2-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentez yöntemi kısaca, monomer olarak 23.82 mmol 2-VP ve monomerin mol miktarının 2.5%' i (0.6 mmol) kadar MBA çapraz bağlayıcısı 145 mL distile su içerisine eklenmiştir. Hazırlanan karışım oda koşullarında 30 dk



sürecince Ar atmosferinde 600 rpm' de karıştırılmış ve daha sonra bu karışım 600 rpm ve 75 °C' de sabit sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra 5 mL distile su içerisinde çözülmüş 0.49 mmol AIBA eklenerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Yaklaşık 5 dk sonra p(2-VP) nanopartiküllerinin oluşmasından dolayı şeffaf çözelti beyaz renge dönüşmeye başlamıştır. Polimerizasyon reaksiyonu başlatıldıktan 1 saat sonra, p(2-VP) nanopartikülleri içeren reaksiyon karışımı reaksiyon ortamından alınarak soğumaya bırakılmıştır. Ardından bu karışım 24680g ve 20 °C' de 10 dk boyunca santrifüj edilerek elde edilen nanopartiküller çöktürülmüştür. Daha sonra, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıdan gelen safsızlıkları uzaklaştırmak için p(2-VP) nanopartikülleri etanol ve asetonla yıkanarak 24680g ve 20 °C' de 10 dk santrifüj edilerek yıkanmıştır. Son olarak bu nanopartiküller 50 °C' deki etüve 24 saat bırakılarak kurutulmuştur. P(4-VP) nanopartikülleri de yukarı belirtilen p(2-VP) nanopartiküllerini sentezlenen yöntemdeki adımlar uygulanarak hazırlanmıştır.

Kuarternize p(2-VP)^{++C₂}, P(2-VP)^{++C₄} ve p(2-VP)^{++C₆}, nanopartiküllerinin hazırlanması p(2-VP) nanopartiküllerinin sentezinden hemen sonra aynı reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu başlatıldıktan 1 saat sonra reaksiyon ortamına monomerin molce %50' si kadar (11.91 mmol) DBE, DBB veya DBH gibi dibromo alkanlar damla damla eklenerek p(2-VP) nanopartiküllerinin modifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon ve modifikasyon reaksiyonları 24 saat devam ettirilmiştir. Hazırlanan p(2-VP)^{++C₂}, p(2-VP)^{++C₄} ve p(2-VP)^{++C₆} nanopartikülleri 24680g ve 20 °C' de 10 dk santrifüj edilerek reaksiyon karışımından ayrıştırılmıştır. Sonrasında bu nanopartiküller etanol ve asetonla yıkanarak yine 24680g ve 20 °C' de 10 dk santrifüj edilerek yıkanmıştır. Böylece elde edilen p(2-VP)^{++C₂}, p(2-VP)^{++C₄} ve p(2-VP)^{++C₆} nanopartikülleri 50 °C' deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuarternize p(4-VP)^{++C₂}, p(4-VP)^{++C₄}, p(4-VP)^{++C₆} nanopartiküllerinin sentezi de kuarternize P(2-VP)^{++C_n} (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri hazırlama yöntemiyle aynı parametreler kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.2 Kuarternize P(C_nVI_mBr) (n= 4, 6 veya 10) Mikrojel Sentezi

VI esaslı PILC p(C_nVI_mBr) (n= 4, 6 veya 10) mikrojellerin sentezi farklı karbon zinciri uzunluklarıyla [C_nVI_m]Br (n= 4, 6 veya 10) IL monomerler kullanılarak hazırlanmıştır. IL monomerlerin sentezi için 54.65 mmol VI ve 27.33 mmol DBB, DBH veya DBD, 50 mL metanol içerisine eklenerek 80 °C' de 24 saat boyunca N₂ atmosferinde ve geri soğutucuda 400 rpm' de karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 150 mL dietileter içerisine damla damla eklenerek karıştırılmış ve beyaz

çökelek elde edilmiştir. Elde edilen beyaz çökelek adi süzgeç kağıdı ile filtre edilerek oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Sentez sonunda, IL monomerler, $[C_4VIm]Br$, $[C_6VIm]Br$ ve $[C_{10VIm}]Br$ hazırlanmıştır (Zhang vd., 2015).

PILC $p(C_4VImBr)$, $p(C_6VImBr)$ ve $p(C_{10VImBr})$ mikrojelleri, sırasıyla hazırlanan $[C_4VIm]Br$, $[C_6VIm]Br$ ve $[C_{10VIm}]Br$ IL monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Mikrojellerin sentezi için, 40 mL' lik bir vial içerisine 30 mL benzin ve üzerine 5 mL Span® 80 eklenmiş ve karıştırılmıştır. Sonrasında 10 mL' lik bir vialdeki 1 mL distile su içerisine 2.31 mmol IL monomer $[C_4VIm]Br$, $[C_6VIm]Br$ veya $[C_{10VIm}]Br$, 0.231 mmol EGDMA çapraz bağlayıcısı ve 0.093 mmol AIBA başlatıcısı eklenerek karıştırılmıştır. Monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı karışımı, benzin-SPAN® 80 karışımına eklenerek 800 rpm' de 4 saat UV-reaktöre (LUZCHEM, 420 nm, Canada) karıştırılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonun sonunda $p(C_4VImBr)$, $p(C_6VImBr)$ ve $p(C_{10VImBr})$ mikrojelleri hazırlanmıştır. Bu süre sonunda UV reaktörden alınan reaksiyon karışımının üzerine aseton eklenerek hazırlanan mikrojeller çöktürülmüştür. Daha sonra adi süzgeç kağıdıyla filtre edilerek mikrojeller reaksiyon ortamından alınmıştır. Son olarak, mikrojellerden reaksiyona girmemiş monomer çapraz bağlayıcı veya başlatıcı gibi safsızlıkları uzaklaştırmak için sırasıyla aseton, distile su ve tekrar asetonla yıkanarak filtre edilmiştir. Hazırlanan mikrojeller 50 °C' deki bir etüvde 24 saat boyunca kurutularak karakterizasyon ve $NaBH_4$ ' den H_2 üretiminde katalizör olarak kullanmak için ağzı kapalı bir tüpte toplanmıştır.

3.2.3 Kuarternize PEI Mikrojelinin Sentezi

Daha önce literatürde belirtilen sentez yöntemine göre divinil sülfon (DVS) ile çapraz bağlanmış PEI mikrojeller (Demirci vd., 2015), farklı uzunluklardaki bromoalkanlar ile modifiye edilerek kuarternize PEI-M (M: CH_3 , BrE, BrB, BrH veya BrO) mikrojelleri sentezlenmiştir. PEI' de bulunan birincil, ikincil veya tersiyer aminlerin Michael katılma reaksiyon sayesinde sülfon grupları ile reaksiyona girebilmektedir (Zheng ve ark., 2005). PEI mikrojelleri, birincil, ikincil ve tersiyer amin grupları içeren dallanmış PEI zincirleri 0,1 M AOT/benzin içerisinde DVS ile reaksiyona sokularak mikro-emülsiyon polimerizasyon tekniği sentezlenmiştir. Buna göre 10 mL PEI çözeltisi (%50' lik sulu çözeltisi) 300 mL 0,1 M AOT/benzin çözeltisi içerisine eklenmiştir. Hazırlanan karışım 1 saat manyetik karıştırıcıda 1500 rpm' de karıştırılmış ve PEI' nin AOT/benzinde ortamında tamamen dağılması sağlanmıştır. Bu karışım üzerine 1 saat sonra PEI' deki tekrar eden birime göre çapraz bağlayıcı, DVS eklenmiş ve karışım 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda



karışımın üzerine sentezlenen PEI mikrojellerinin çöktürülmesi için aseton:etanol (50:50) karışımı eklenmiştir. Daha sonra, PEI mikrojelleri 24680g ve 20 °C' de santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Sentezlenen PEI mikrojelleri 5 kez daha aseton ve etanol ile yıkanıp santrifüj edildikten (24680g ve 20 °C) sonra kurutma makinesi ile kurutulmuş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplar içerisinde saklanmıştır.

PEI mikrojelleri farklı uzunluklardaki bromoalkanlar ile etanol içerisinde modifiye edilmiştir. Modifikasyon reaksiyonları için, hazırlanan 2 g PEI mikrojeli ve dallanmış PEI zincirinin tekrar eden (etilen imin (-CH₂-CH₂-NH-)) birimine göre molce 1,5 katı CH₃I, ve BrE, BrB, BrH veya BrO gibi bromoalkanlar içeren 150 mL etanol içerisine konulmuş ve oda sıcaklığında 750 rpm karıştırma hızında 12 saat boyunca modifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuşlardır. Reaksiyon sonucunda, PILC PEI mikrojelleri, PEI-CH₃I, PEI-BrE), PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojelleri olarak elde edilmiştir. Daha sonra modifiye edilmiş PILC PEI mikrojelleri ortamda kalan, reaksiyona girmemiş modifiye ajanlarının uzaklaştırılması için 2 kez etanol ile yıkanıp 20 °C 24680g dönüş hızında santrifüj edilmiş ve kurutma makinesiyle kurutulmuşlardır.

3.2.4 Protonlanmış p(2-VP) Nanopartikülleri, Protonlanmış p(4-VP) Nanopartikülleri ve Protonlanmış PEI Mikrojellerinin Hazırlanması

Bölüm 3.2.1' de sentezlenen p(2-VP) ve p(4-VP) nanopartikülleri ile bölüm 3.2.3' te sentezlenen PEI mikrojellerinden 1 g alınarak, her bir nanopartikül ve mikrojel 1 M 40 mL HCl asit çözeltisi içerisine eklenmiştir ve 4 saat boyunca 500 rpm' de karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 24680g de 20 °C' de 10 dk boyunca santrifüj edilerek hazırlanan protonlanmış p(2-VP)⁺ nanopartikülleri, protonlanmış p(4-VP)⁺ nanopartikülleri ve protonlanmış PEI⁺ mikrojelleri reaksiyon ortamından ayrıştırılmıştır. Protonlanmış nanopartiküllerin ve mikrojellerin distile su ile bir kez yıkanarak temizlenmiştir. P(2-VP)⁺, p(4-VP)⁺ ve PEI⁺ nanopartiküller 2 kez de asetonla yıkandıktan sonra 24680g de 20 °C' de 10 dk boyunca santrifüj edilmiş ve elde edilen nanopartiküller kurutma makinesi ile kurutulmuşlardır. Daha sonra, yaklaşık 12 saat boyunca 50 °C' deki bir etüvde tutularak tamamen kurutulması sağlanmıştır.

3.2.5 NaBH₄' den H₂ Üretim Çalışmaları

NaBH₄' den H₂ üretimleri, 50 mL bir balon ve sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcı ve bunların bağlandığı içi sulu dolu ve ters çevrilerek bir su banyosuna daldırılmış 500 mL bir mezür sistemi ile gerçekleştirilmiştir. H₂ üretimleri 20 mL metanol, etanol veya etilen glikol ortamında katalizör olarak 10-150 mg PILC



nanopartikülleri/mikrojelleri ve H_2 kaynağı olarak 25 mM-500 mM $NaBH_4$ eklenerek (-20)-45 °C sıcaklıkları arasında 1000 rpm dönüş hızında yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda katalizör olarak PILC nanopartikülleri/mikrojelleri kullanarak $NaBH_4$ ' den H_2 üretimleri reaksiyonları bir soğutucu sirkülatör kullanarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PILC katalizörlerinin katalitik performansları, zaman karşı üretilen H_2 ' in hacminin grafiğe geçirilmesi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca bu verilerden yararlanarak hidrojen üretim hızı (HGR) değerleri hesaplanmıştır.

3.2.6 Karakterizasyon

Sentezlenen PILC nanopartiküllerin ve mikrojellerin yapısal karakterizasyon ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği ile FT-IR kullanarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonucu titreşim frekansları olan dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik yüzdesi (T%) olarak FT-IR spektrumları çizdirilmiştir (FT-IR, Nicolet IS10, Thermo). FT-IR analizleri $4 cm^{-1}$ ayırım gücünde $4000-650 cm^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan PILC nanopartiküllerin ve mikrojellerin boyut analizini dinamik ışık saçılması (DLS, Brookhaven Ins. Corp. 90 Plus) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, $0.1-1 mg mL^{-1}$ derişimdeki $10^{-3} M$ KCl çözeltisi içerisinde süspansiyon edilmiş, PIL nanopartiküllerin ve/ya mikrojelleriyle gerçekleştirilmiştir. DLS analizleri, 658 nm dalgaboyunda çalışan 35 mW katı lazer detektörüyle, 25 °C sıcaklıkta ve 90° açı ve her analiz için 10 kez ölçüm yapılarak bunların ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

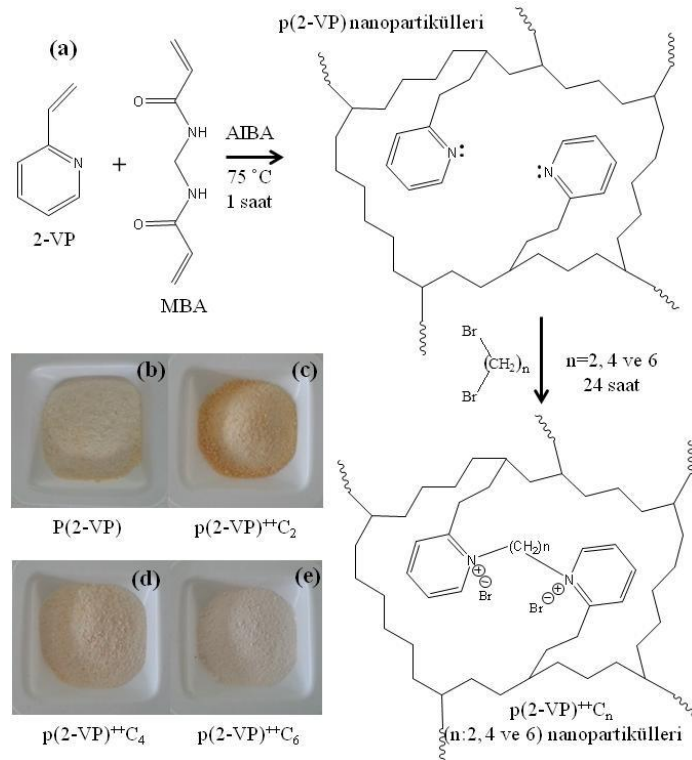
Zeta potansiyel ölçümleriyle PILC nanopartiküllerin/mikrojellerin yüzeylerindeki elektrik yükü, Zeta Potential Analyzer BIC (Brookhaven Inst. Corp.) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Zeta potansiyeli analizleri, $0.1-1 mg mL^{-1}$ derişimdeki $10^{-3} M$ KCl çözeltisi içerisinde süspansiyon edilmiş, PIL nanopartiküllerin ve mikrojelleriyle 25 °C sıcaklıkta 10 kez ölçüm yapılarak ve bunların ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskop (SEM, (Jeol, JSM-5600)) görüntüleriyle de PILC nanopartiküllerin/mikrojellerin boyut analizi yapılmıştır. PILC nanopartiküllerin/mikrojeller alüminyum numune kaplarına yapıştırılmış karbon bantlar üzerine konulduktan sonra vakum altında birkaç nm kalınlığında altın ile kaplanarak 20 kV voltaj uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca, büyük partiküller için optik bir mikroskop (Olympus BX53F) ile mikrojellerin görüntüleri alınarak boyut analizi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. NaBH₄' den H₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kuarternize p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) Nanopartiküllerin Kullanımı

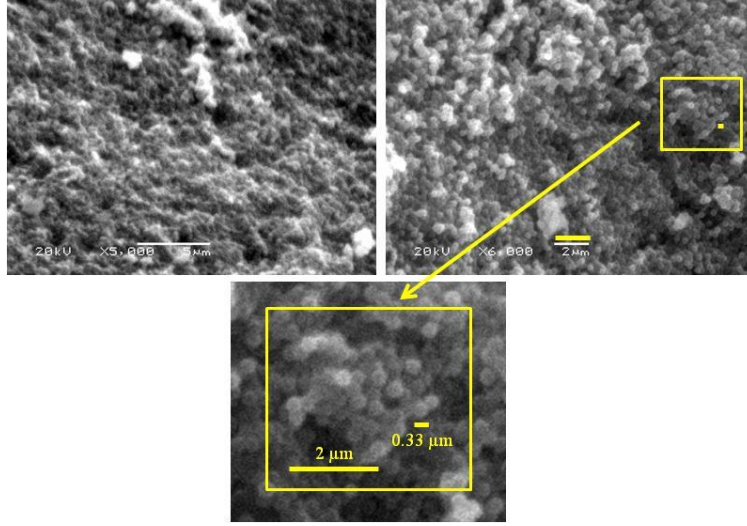
P(2-VP) nanopartiküllerinin sentezi ve PILC p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri hazırlanmasının şematik gösterimi **Şekil 1(a)**' da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi p(2-VP) nanopartikülleri yüzey aktif madde kullanmadan emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. P(2-VP) nanopartiküllerinin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak metilen bisakrilamid (MBA) ve başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonamidin) dihidroklorür (AIBA) kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu 1 saat ve 75 °C' de devam ettirildikten sonra reaksiyon ortamına damla damla farklı karbon uzunluğundaki dibromo alkanlar: DBE, DBB) veya DBH modifiye ajanları olarak eklenmiştir ve reaksiyon 24 saat boyunca devam ettirilmiştir. P(2-VP) nanopartikülleri DBE, DBB ve DBH ile modifiye edilerek sırasıyla p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri hazırlanmıştır. Böylece p(2-VP) nanopartikülleri dibromo alkanlar ile muamele edilerek kuarternize edilmiştir.



Şekil 1. (a) P(2-VP) nanopartiküllerinin hazırlanışının şematik gösterimi ve (b) p(2-VP), (c) p(2-VP)⁺⁺C₂ (d) p(2-VP)⁺⁺C₄ ve (e) p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin görüntüleri

Ayrıca hazırlanan PILC p(2-VP), p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin fotoğraf görüntüleri sırasıyla **Şekil 1(b), (c), (d) ve (e)** de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi nanopartiküller toz halindedir ve katalizör olarak toz materyaller oldukça kullanışlıdır.

PILC p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin SEM görüntüleri **Şekil 2**' de gösterilmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi hazırlanan nanopartiküller yaklaşık 330 nm boyutunda ve onların boyut dağılımı neredeyse tekdir, yani monodispers dir.



Şekil 2. P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

p(2-VP), p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin hidrodinamik çaplarını belirlemek için DLS kullanılmıştır ve sonuçlar **Tablo 1**' de gösterilmiştir. DLS ölçümleri sonucunda, p(2-VP) partikülleri 341±22 nm, p(2-VP)⁺⁺C₂ nanopartikülleri 382±34 nm, p(2-VP)⁺⁺C₄ nanopartikülleri 407±27 nm ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri 392±16 nm olarak ölçülmüştür. Modifikasyondan sonra nanopartiküllerin hidrodinamik çapı yaklaşık %20 arttığı sonuçlardan belirlenmiştir. Çünkü modifikasyondan sonra p(2-VP) tekrar eden birimindeki pridin halkasındaki azot atomu kuarternize olarak pozitif yüklemiştir. Bu yüzden iyon-iyon etkileşimlerinden dolayı nanopartiküller boyut olarak yaklaşık %20 artmıştır.

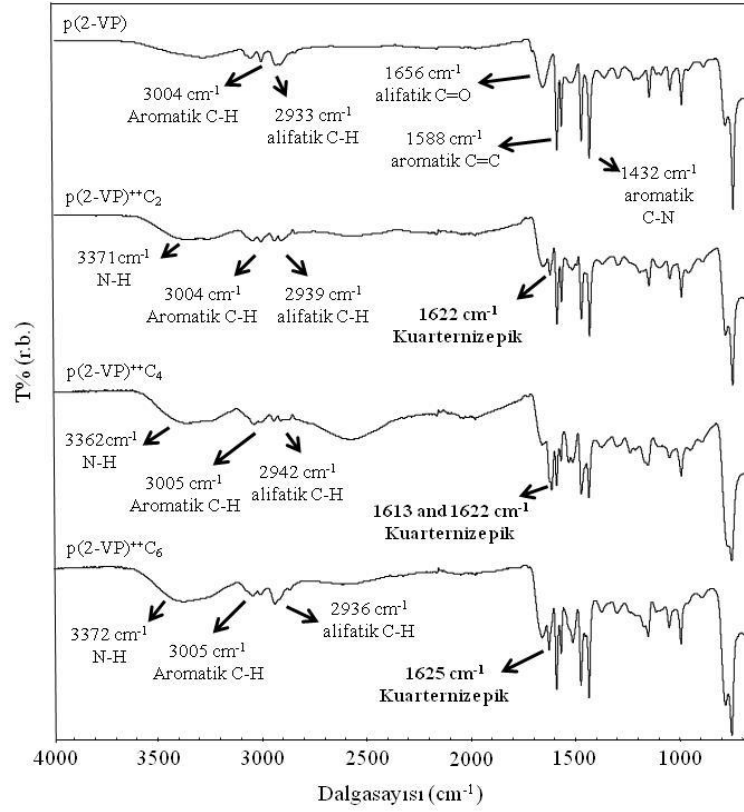
Tablo 1. P(2-VP) ve P(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin DLS ve Zeta potansiyeli ölçümleri

PILC partikül	DLS* (nm)	Zeta Potansiyeli* (mV)
p(2-VP)	341±22	8.9±0.9
p(2-VP) ⁺⁺ C ₂	382±34	28.0±0.7
p(2-VP) ⁺⁺ C ₄	407±27	26.5±2.5
p(2-VP) ⁺⁺ C ₆	392±16	26.4±0.7

*Tüm ölçümler 10⁻³ M KCl çözelti içerisinde 25 °C' de gerçekleştirilmiştir

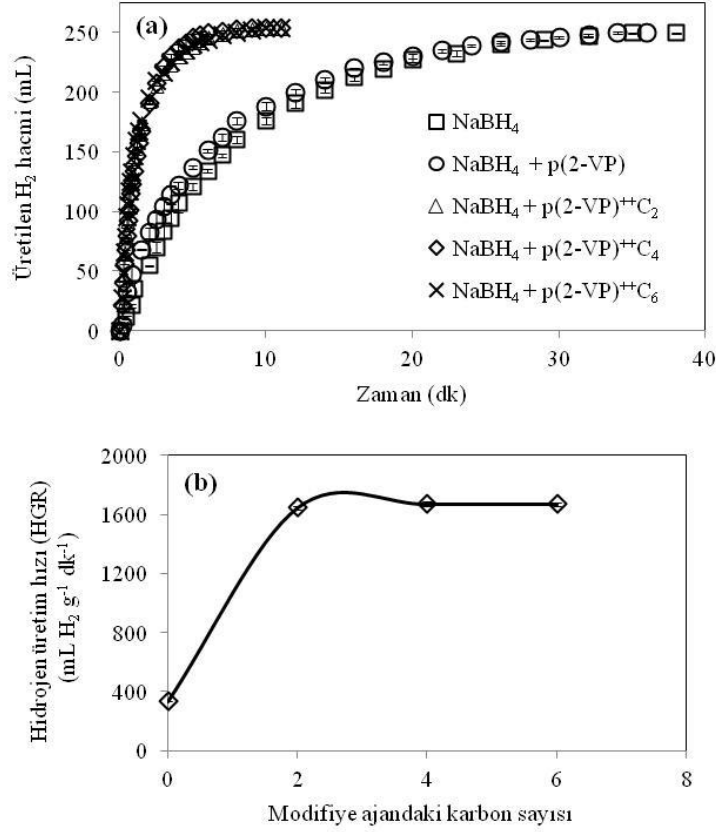
Ayrıca, hazırlanan nanopartiküllerin yüzey yükleri belirlemek için zeta potansiyeli ölçümleri 10⁻³ M KCl sulu çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Modifikasyondan önce p(2-VP) nanopartiküllerinin zeta potansiyeli değeri 8.9±0.9 olarak ölçülmüştür. Ancak, modifikasyon reaksiyonlarından sonra p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin zeta potansiyeli değerleri sırasıyla, 28.0±0.7 mV, 26.5±2.5 mV ve 26.4±0.7 mV olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, p(2-VP) nanopartiküllerindeki pridin halkasındaki azot atomunun dibromo alkanlar (DBE, DBB ve DBH) ile modifiye edilerek kuarternize olduğu anlaşılmaktadır.

Nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. P(2-VP), p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları **Şekil 3'** te gösterilmiştir. P(2-VP) nanopartiküllerinin FT- IR spektrumunda 3004 cm⁻¹ aromatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri ve 2933 cm⁻¹ alifatik C-H gruplarının gerilme titreşimlerinden gelmektedir. Yine aynı spektrumda 1656 cm⁻¹ C=O gruplarının gerilme titreşimleri, 1588 cm⁻¹ C=C gruplarının gerilme titreşimleri ve 1432 cm⁻¹ C-N gruplarının gerilme titreşimlerinden gelmektedir. P(2-VP) nanopartiküllerin modifikasyonundan sonra p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumlarında 2 tane farklı pik ortaya çıkmıştır. Bunlar, 3262-3373 cm⁻¹ N-H gruplarının titreşim gerilimleri ve 1613-1625 cm⁻¹ kuarternize aminden gelen kuarternize piklerdir. Kuarternize pikler p(2-VP) nanopartiküllerinin modifiye olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3. P(2-VP), p(2-VP)+C₂, p(2-VP)+C₄ ve p(2-VP)+C₆ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları

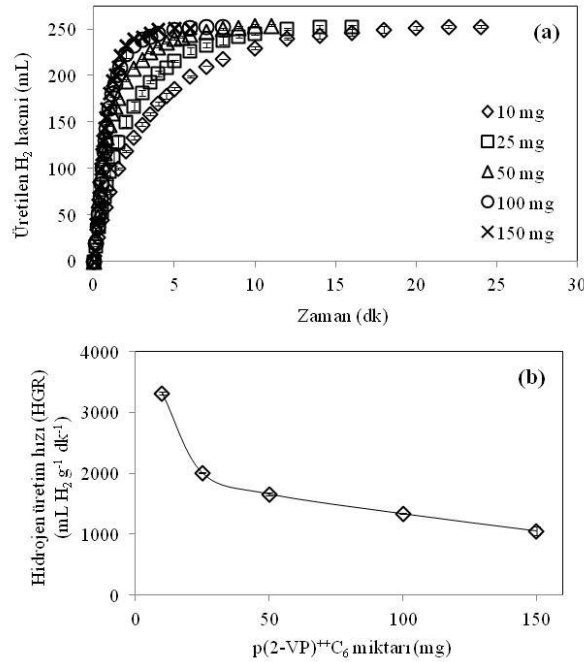
NaBH₄' den H₂ üretimi için hazırlanan NaBH₄' ün metanol içerisinde çözeltisinden katalizörsüz ve p(2-VP), p(2-VP)+C₂, p(2-VP)+C₄ ve p(2-VP)+C₆ eşliğinde H₂ üretimleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler zaman karşı üretilen H₂ hacmi grafiğe geçirilerek **Şekil 4(a)**' da gösterilmiştir. **Şekil 4(a)**' da görüldüğü gibi katalizörsüz metanol içerisinde NaBH₄' den H₂ üretimi yaklaşık 35 dk' da tamamlanmıştır. Aynı reaksiyon şartlarında, katalizör olarak p(2-VP) nanopartikülleri kullanıldığında da NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonu neredeyse aynı sürede tamamlanmıştır. Ancak p(2-VP) nanopartikülleri dibromoalkanlar (DBE, DBB ve DBH) ile modifiye edildiğinde reaksiyon hızları artmıştır. Yine aynı reaksiyon şartlarında, NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak PILC p(2-VP)+C₂, p(2-VP)+C₄ ve p(2-VP)+C₆ kullanıldığında, H₂ üretimleri yaklaşık 9 dk' da tamamlanmıştır. Bu sonuçlara göre NaBH₄' den H₂ üretim süresi PILC katalizörlerin kullanılması sayesinde yaklaşık 4 kat hızlanmıştır.



Şekil 4. (a) NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerinde kullanılan modifiye ajanların etkisi ve **(b)** onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg nanopartikül, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

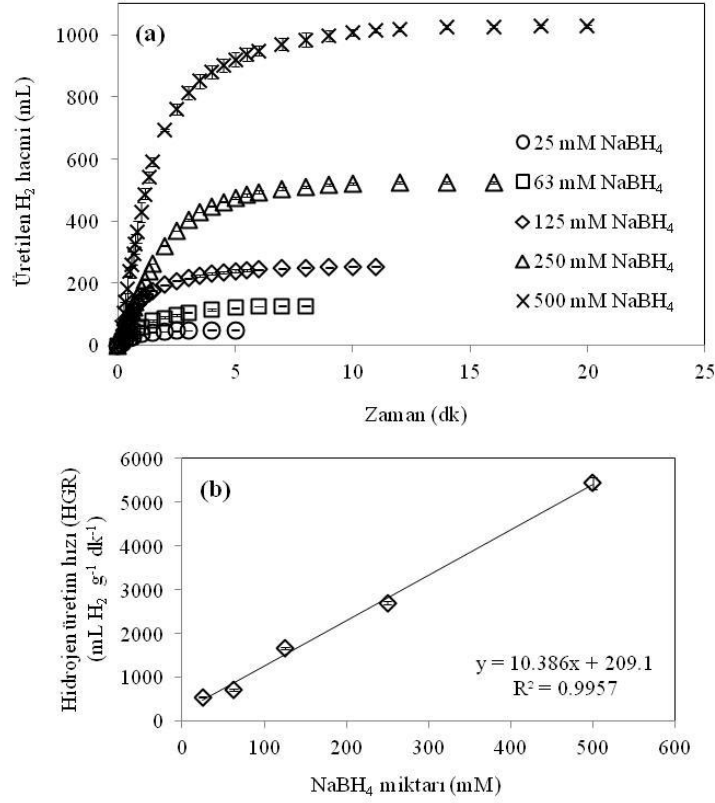
Ayrıca, katalizör olarak p(2-VP), p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ varlığında NaBH₄' den H₂ üretimleri için HGR değerleri hesaplanarak **Şekil 4(b)**' de gösterilmiştir. HGR değerleri, p(2-VP) için 334±2 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹, p(2-VP)⁺⁺C₂ için 1656±11 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹, p(2-VP)⁺⁺C₄ için 1660±16 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ için 1664±11 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan PILC p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküller modifiye olmamış p(2-VP) nanopartiküllerinden yaklaşık 5 kat daha iyi performans göstermişlerdir. Bununla birlikte, katalizör olarak p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri NaBH₄' den H₂ üretiminde neredeyse aynı katalitik aktiviteyi göstermişlerdir. Ancak, katalizör olarak p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri, p(2-VP)⁺⁺C₂, p(2-VP)⁺⁺C₄ nanopartiküllerinden biraz daha iyi aktivite göstermiştir. Bu yüzden, NaBH₄' den H₂ üretimindeki diğer parametreler: katalizör miktarı, NaBH₄ miktarı (derişimi), anyon değişimi, tekrar kullanım ve sıcaklık, p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizör olarak p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalizör olarak $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin miktarının etkisi araştırılmış ve **Şekil 5(a)**' da gösterilmiştir. Katalizör olarak $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri 10, 25, 50, 100 ve 150 mg kullanılmıştır ve sırasıyla NaBH_4 ' den H_2 üretimleri 22, 14, 10, 7 ve 5 dk' da tamamlanmıştır. $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülünün miktarının artmasıyla birlikte reaksiyon süresinin kısaldığı açıkça görülmektedir. Bunlara ek olarak, her bir farklı miktarda $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülünün katalizlediği NaBH_4 ' den H_2 üretiminin HGR değerleri, 10, 25, 50, 100 ve 150 mg için $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ için sırasıyla 3317 ± 24 , 2010 ± 14 , 1664 ± 23 , 1340 ± 10 , 1058 ± 71 $\text{mL H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve **Şekil 5(b)**' de gösterilmiştir. $\text{P}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülünün miktarının 10 mg' dan 150 mg' a artmasıyla HGR değeri yaklaşık 3 kat azalmıştır. Bunun nedeni NaBH_4 ' den H_2 üretimindeki katalizör olarak kullanılan $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülünün doyumluğa ulaşması olabilir. Sonuç olarak, NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalizör olarak $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri miktarının artışı reaksiyon süresini kısaltırken, bu reaksiyonlar için elde edilen HGR değeri azalmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten dolayı, katalizör olarak 50 mg $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülü NaBH_4 ' den H_2 üretiminde ideal miktar olarak belirlenmiştir ve ileriki çalışmalarda, katalizör olarak 50 mg $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülü NaBH_4 ' den H_2 üretiminde kullanılmıştır.



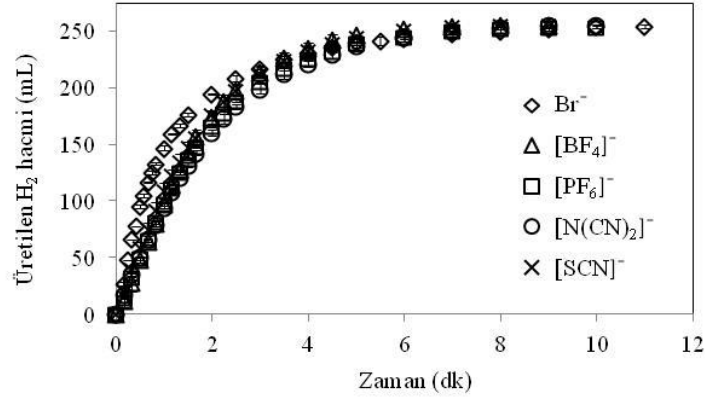
Şekil 5. (a) NaBH_4 ' ün metanol içerisindeki H_2 üretiminde katalizör olarak kullanılan $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM NaBH_4 , 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

H₂ kaynağı olarak kullanılan NaBH₄' ün farklı miktarlarda kullanılarak p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü katalizörlüğünde NaBH₄' den H₂ üretimine etkisi araştırılmış ve **Şekil 6(a)**' da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, NaBH₄' ün miktarının artmasına paralel olarak üretilen H₂ miktarı da aynı oranda artış göstermiştir. Burada, 25, 63, 125, 250 ve 500 mM NaBH₄ kullanılarak sırasıyla 50, 127, 254, 525 ve 1029 mL H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu miktarlardaki H₂ üretimleri ise 25 mM NaBH₄ için 4 dk, 63 mM NaBH₄ için 7 dk, 125 mM NaBH₄ için 10 dk, 250 mM NaBH₄ için 14 dk ve 500 mM NaBH₄ için 18 dk' da tamamlanmıştır. Üretilen H₂ miktarının artmasından dolayı reaksiyonun tamamlanma süresinde de artış görülmüştür. P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü katalizörlüğünde ve aynı şartlarda NaBH₄' den H₂ üretiminde her bir NaBH₄ miktarı (25-500 mM) için HGR değerleri hesaplanarak NaBH₄ miktarına karşı HGR değerleri grafiği **Şekil 6(b)**' de gösterilmiştir. HGR değerleri, 25, 63, 125, 250 ve 500 mM NaBH₄ için 547±19, 707±19, 1664±23, 2697±33 ve 5433±141 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Böylece HGR değerleri 10 kata kadar doğrusal bir artış göstermiştir. **Şekil 6(b)**' deki grafikte de görüldüğü gibi NaBH₄ miktarındaki artış ile birlikte HGR değerlerindeki artış doğrusal bir grafik oluşturmuştur. Bir başka ifadeyle katalizör olarak P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü eşliğinde gerçekleştirilen NaBH₄' den H₂ üretimlerinde reaksiyon değişen NaBH₄ miktarıyla (25-500 mM) doğrudan orantılıdır ve birinci derece reaksiyon kinetiği üzerindedir.



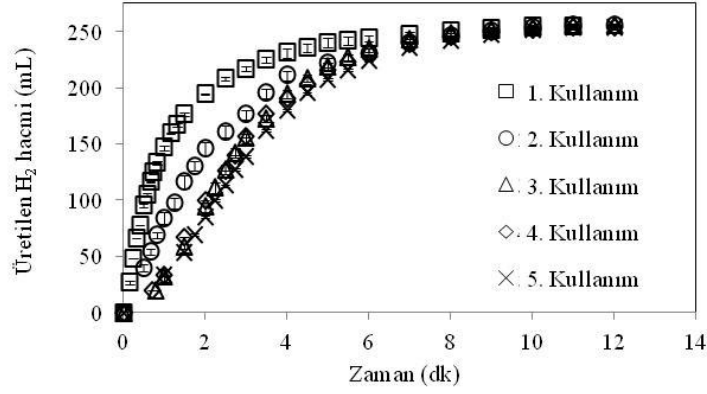
Şekil 6. (a) H₂ üretimlerine metanol içinde hazırlanan NaBH₄ miktarının etkisi ve **(b)** HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg p(2-VP)⁺⁺C₆, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri bir dibromoalkan olan DBH ile modifiye edildiği zaman Br⁻ iyonlarına sahiptir. Sentezlenen bu P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri NaSCN, NaN(CN)₂, NH₄(PF₆) ve NaBF₄ gibi çeşitli tuzlar ile muamele edilerek anyonları değiştirilmiştir. Daha sonra aynı reaksiyon koşullarında metanol içinde NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılmışlardır. **Şekil 7'** de Br⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [N(CN)₂]⁻ ve [SCN]⁻ iyonları içeren P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimin için katalitik performansları gösterilmiştir. **Şekil 7'** de görüldüğü gibi Br⁻ içeren p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri ilk 2 dk' da bir miktar daha hızlı olsa da, anyon değişimlerinden sonra H₂ üretimi neredeyse aynı sürede yani hepsi yaklaşık 10 dk da H₂ üretimlerini tamamlamıştır. Bu sonuçlara göre NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin anyon değişimi sonucunda katalitik performanslarında büyük ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu yüzden, katalizörün tekrar kullanımı, çözücü çeşidi ve sıcaklık gibi parametreleri Br⁻ içeren p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri kullanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülünün anyon değişiminin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

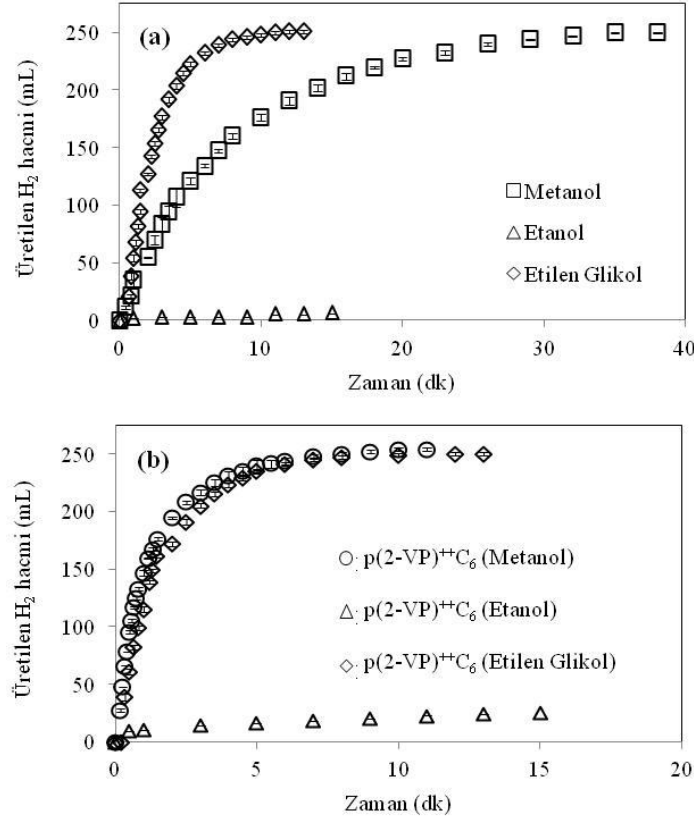
Katalizör olarak hazırlanan p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin tekrar kullanılabilirliklerini araştırmak için, NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimi p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizörlüğünde üst üste 5 kez tekrarlanmıştır ve elde edilen veriler **Şekil 8**' de gösterilmiştir. H₂ üretimleri, 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 50 mg p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü kullanılarak 25 °C' de gerçekleştirilmiştir. NaBH₄'den H₂ üretimi reaksiyonlarının her biri için yaklaşık 254 mL H₂ üretilmiştir. NaBH₄'den H₂ üretiminde, katalizör olarak p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin 1. kullanımından sonra reaksiyon hızı şekilde görüldüğü gibi azalmıştır. Ancak, 1. H₂ üretimi 10 dk' da tamamlanırken, 2. H₂ üretiminden 5. H₂ üretime kadar reaksiyonlar yaklaşık 11 dk' da tamamlanmıştır. Reaksiyon süresi olarak, p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizörlüğünde gerçekleşen NaBH₄'den H₂ üretimleri neredeyse aynı sürede tamamlanmıştır. Bu verilere göre katalizör olarak hazırlanan p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri, NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimleri için uygun ve verimli bir katalizör olarak düşünülebilir.



Şekil 8. NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülünün tekrar kullanımının etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizörlüğünde NaBH₄'den H₂ üretiminde çözücü olarak metanol, etanol ve etilen glikol gibi çözücüler kullanarak, H₂ üretimin hızlarına etkileri araştırılmış ve sonuçları **Şekil 9'** da gösterilmiştir. **Şekil 9(a)**' da katalizör kullanmadan aynı şartlarda (125 mM NaBH₄, 20 mL çözücü, 25 °C, 1000 rpm) gerçekleştirilen NaBH₄'den H₂ üretimin reaksiyonlarının zamana karşı üretilen H₂ hacmi gösterilmiştir. Katalizör kullanmadan NaBH₄'den H₂ üretiminde, etanolde 15 dk' da sadece 6 mL H₂ üretilmiştir. Bu nedenlerinden biri NaBH₄' in çözünürlüğünün etanolde az olması ve etanolün NaBH₄ ile yavaş reaksiyon verdiği gösterilebilir (Rohm ve Hass, 2016). Katalizörsüz çözücü olarak metanol kullanarak NaBH₄'den H₂ üretimi 35 dk' da ve aynı reaksiyon şartlarında etilen glikol kullanılarak 12' da tamamlanmıştır. Açıkça görülmektedir ki NaBH₄'den H₂ üretiminde çözücü olarak etilen glikol kullanımı, metanole göre reaksiyon hızını yaklaşık 3 kata daha kısa sürede tamamlamıştır. **Şekil 9(b)**' de p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizörlüğünde NaBH₄'den H₂ üretimleri etanol, metanol ve etilen glikol içerisinde, 50 mg p(2-VP)⁺⁺C₆, 125 mM NaBH₄ 20 mL etanol, metanol veya etilen glikol, 25 °C, 1000 rpm' de gerçekleştirilmiştir. NaBH₄'den H₂ üretimleri metanolde 10 dk' da ve etilen glikolde 12 dk' da tamamlanmıştır. Etanol içerisinde gerçekleşen NaBH₄'den H₂ üretimi ise 15 dk' da sadece 25 mL H₂ üretilmiştir. Ancak, katalizörsüz etilen glikolde gerçekleştirilen NaBH₄'den H₂ üretimi ile p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen NaBH₄'den H₂ üretimi neredeyse aynı sürede tamamlanmıştır (12 dk). P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin katalizör etkisi etilen glikolde gerçekleştirilen NaBH₄'den H₂ üretiminde gözlemlenmemiştir. Bunun nedenleri etilen glikolün viskozluğu, NaBH₄' ün etilen glikol içerisinde çözünürlüğü ve p(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin etilen glikol içerisinde dağılıma zorluğu gibi etmenler

sıralanabilir. Metanol içerisindeki NaBH_4 'den H_2 üretiminde ise katalizörsüz reaksiyon 35 dk' da tamamlanmasına rağmen $\text{p(2-VP)}^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri katalizörlüğünde 10' da tamamlanmıştır. Metanol içerisindeki NaBH_4 'den H_2 üretiminde katalizör olarak $\text{p(2-VP)}^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri kullanıldığında reaksiyon süresi yaklaşık 3,5 kat azalmıştır. Bu sonuçlara göre NaBH_4 'den H_2 üretiminde çözücü olarak metanol oldukça kullanışlı bir çözücüdür. Bu yüzden diğer tüm reaksiyon parametreleri metanol içerisindeki NaBH_4 ile gerçekleştirilmiştir.



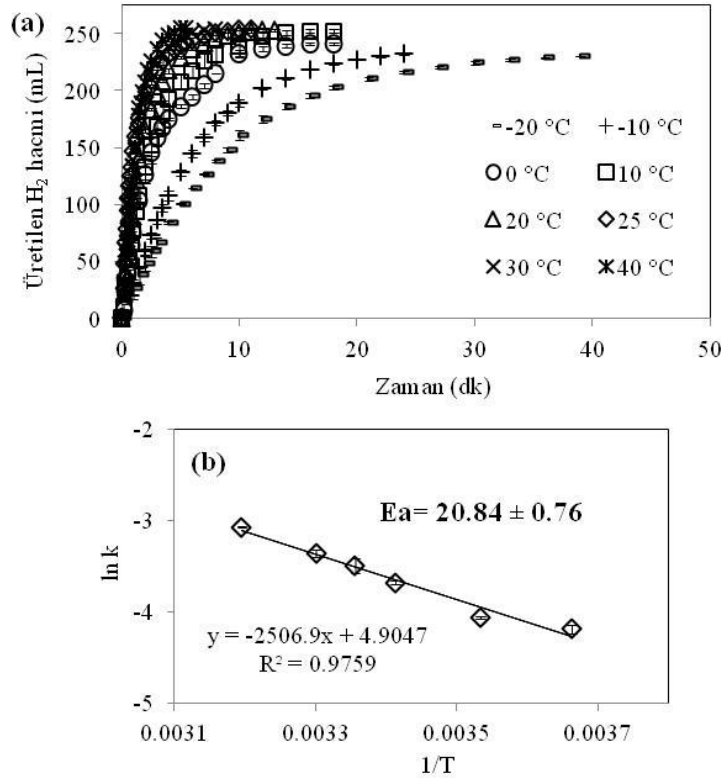
Şekil 9. (a) Katalizörsüz ve **(b)** $\text{p(2-VP)}^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak NaBH_4 ' den H_2 üretiminde çözücülerin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH_4 20 mL metanol, etanol veya etilen glikol, 25 °C, 1000 rpm)

Metanol içerisinde $\text{p(2-VP)}^{++}\text{C}_6$ partiküllerinin katalizlediği NaBH_4 ' den H_2 üretiminde sıcaklığın etkisi araştırılmış ve **Şekil 10(a)**' da gösterilmiştir. H_2 üretimlerinde sıcaklığın etkisi (-20)-40 °C arasında diğer parametreler aynı olacak şekilde yani 50 mg PIL nanopartikül ve çözücü olarak 20 mL metanol içinde gerçekleştirilmiştir. **Şekil 10(a)**' da görüldüğü gibi H_2 üretimleri $\text{p(2-VP)}^{++}\text{C}_6$ partikülleri katalizörlüğünde 0–40 °C dahi gerçekleştirilmiştir. H_2 üretimleri, -20 °C' de 39 dk' da, -10 °C' de 24 dk' da, 0 °C' de 16 dk' da, 10 °C' de 16 dk' da, 20

°C' de 12 dk' da, 25 °C' de 10 dk' da 30 °C' de 8 dk' da ve 40 °C' de 5 dk' da tamamlanmıştır. Bu verilere göre, H₂ üretimlerindeki reaksiyon sıcaklığı -20 °C' den 40 °C' ye çıkarıldığında, reaksiyon tamamlanma süresi 3 kat daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Ayrıca, bu verilerden kullanılarak, Arrhenius (eş. (1)) ve Eyring (eş. (2)) eşitliklerinden aktivasyon enerjisi (E_a), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri hesaplanmıştır. Arrhenius (1) ve Eyring (2) eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (1)$$

$$\ln (k/T) = \ln (k_B/h) + (\Delta S^\#/R) - (\Delta H^\#/R) (1/T) \quad (2)$$



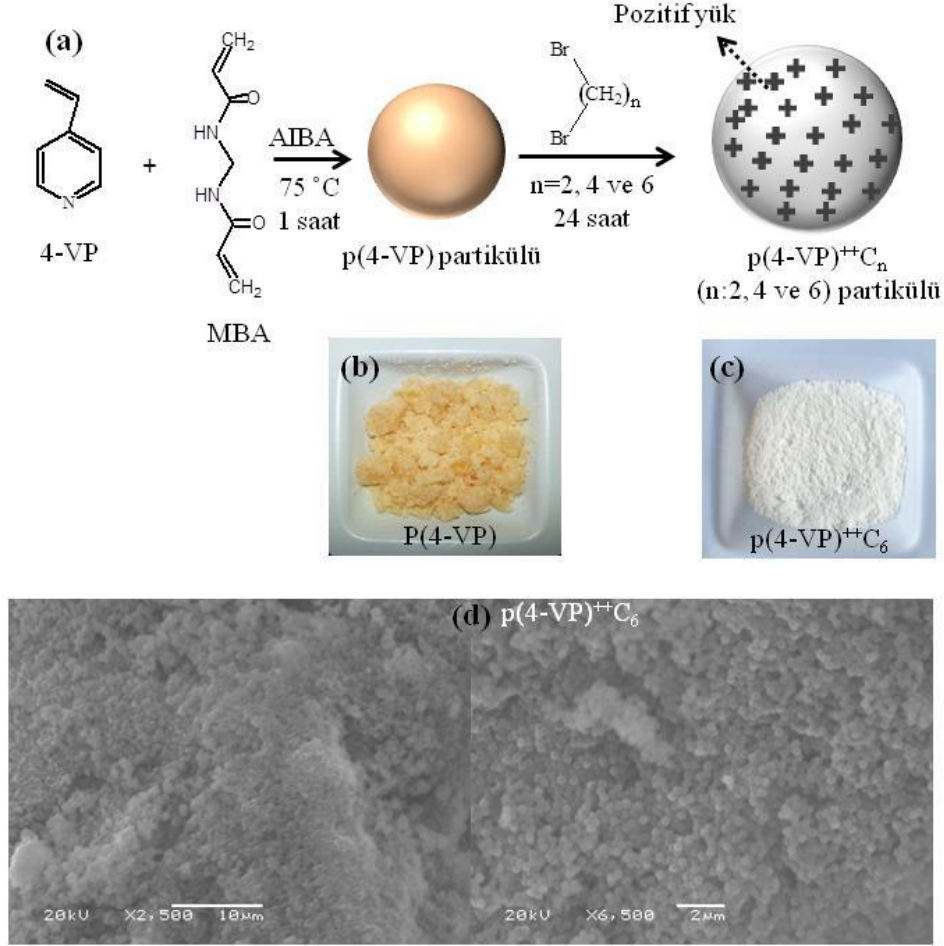
Şekil 10. (a) NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimlerinde sıcaklığın etkisi **(b)** ln k–1/T (Arrhenius denklemi) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(2-VP)⁺⁺C₆, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 1000 rpm)

Bu eşitliklerde, k hız sabiti, T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti (1.381 10⁻²³ J K⁻¹), h Planck sabiti (6.626 10⁻³⁴ J s), E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), ΔH[#] aktivasyon entalpisi, ΔS[#] aktivasyon entropisidir. **Şekil 10(b)**' de metanol içerisinde p(2-VP)⁺⁺C₆ partiküllerinin 0-40 °C arasında katalizlediği NaBH₄' den H₂ üretimi için ln k–1/T grafiği çizdirilmiş ve grafiğin eğiminden E_a

değeri 20.84 ± 0.76 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Eyring eşitlikleri kullanılarak reaksiyonun, ΔH^\ddagger değeri 18.02 ± 0.74 kJ mol⁻¹ ve ΔS^\ddagger değeri -212.3 ± 2.5 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürdeki metal nanokatalizör ile karşılaştırılabilir derece iyidir (Ramya vd., 2013; Sahiner ve Demirci 2014; Yan vd., 2014; Sahiner ve Yasar, 2016).

4.2 NaBH₄' den H₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kuarternize p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) Nanopartiküllerin Kullanımı

P(4-VP) nanopartiküllerinin sentezi ve bu nanopartiküllerin dibromoalkanlar: DBE, DBB ve DBH ile modifiye edilerek PILC p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri hazırlanmasının şematik gösterimi **Şekil 11(a)**' da gösterilmiştir. p(4-VP) nanopartikülleri, monomer olarak 4-VP, çapraz bağlayıcı EGDMA, polimerizasyon başlatıcısı olarak AIBA ve yüzey aktif madde kullanmadan sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu 1 saat 75 °C' de 600 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen p(4-VP) nanopartiküllerin DBE, DBB ve DBH ile modifiye edilerek sırasıyla p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri hazırlanmıştır. **Şekil 11(b)** ve **Şekil 11(c)**' de p(4-VP) ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin fotoğraf görüntüleri verilmiştir. **Şekilde 11(b)**' de görüldüğü gibi p(4-VP) nanopartikülleri topaklanmıştır. Ancak, **Şekil 11(c)**' de görüldüğü gibi p(4-VP) nanopartikülleri modifiye edilmesi ile hazırlanan PILC p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri toz haline gelmiştir. **Şekil 11(d)**' de PILC p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında gösterilmiştir ve sentezlenen p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküller aynı büyüklükte yani monodispers ve yaklaşık 300 nm boyutundadır.



Şekil 11. (a) P(4-VP) nanopartiküllerinin sentezlenmesinin ve DBE, DBB ve DBH ile modifikasyonlarının şematik gösterimi, **(b)** p4-VP), **(c)** p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin görüntüleri ve **(d)** farklı uzaklıklardan p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

Hazırlanan p(4-VP) ve PILC p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin boyutu için DLS ve yüzey yükleri için Zeta potansiyeli için yapılmış ve **Tablo 2'** de gösterilmiştir. DLS ve Zeta potansiyeli ölçümleri 10⁻³ M KCl sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. DLS ölçümleri ile nanopartiküllerin hidrodinamik çapları sırasıyla p(4-VP) partikülleri için 335±10 nm, p(4-VP)⁺⁺C₂ nanopartikülleri 451±17 nm, p(4-VP)⁺⁺C₄ nanopartikülleri 432±13 nm ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri 443±24 nm olarak ölçülmüştür. P(4-VP) partiküllerinin dibromoalkanlar: DBE, DBB ve DBH ile modifikasyonundan sonra hazırlanan PILC nanopartiküller: p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ hidrodinamik çapları artmıştır. Çünkü modifikasyon reaksiyonundan sonra PILC p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerindeki tekrar eden 4-VP birimlerindeki azot atomu

kuarternize olmuş ve nanopartiküllerin iyon-iyon (pozitif yüklerin birbirlerini itmesi) etkileşimlerinden dolayı daha fazla şişmesi gerçekleşmiştir.

Tablo 2. P(4-VP) ve P(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin DLS ve Zeta potansiyeli ölçümleri

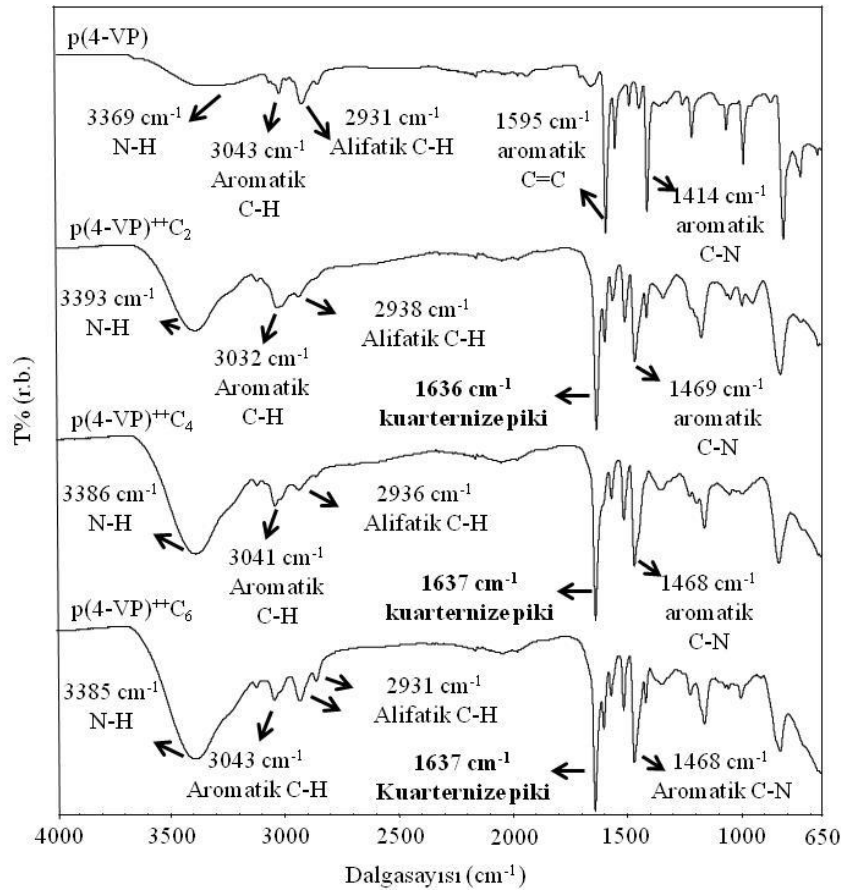
PILC partikül	DLS* (nm)	Zeta Potansiyeli* (mV)
p(4-VP)	335±10	6.3±0.6
p(4-VP) ⁺⁺ C ₂	451±17	31.2±2.1
p(4-VP) ⁺⁺ C ₄	432±13	33.3±1.0
p(4-VP) ⁺⁺ C ₆	443±24	35.5±1.1

*Tüm ölçümler 10⁻³ M KCl çözeltisi içerisinde 25 °C' de gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan p(4-VP), p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin zeta potansiyeli ölçümleri sırasıyla 6.3±0.6, 31.2±2.1, 33.3±1.0 ve 35.5±1.1 mV olarak ölçülmüştür. P(4-VP) nanopartiküllerinden PILC p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri hazırlandıktan sonra potansiyeli değerleri +30 mV değerinin üzerine çıkmıştır. P(4-VP) nanopartiküllerindeki tekrar eden pridin halkasındaki azot atomları dibromoalkanlar ile modifiye edilerek kuarternize olmuştur ve onların zeta potansiyelleri artmıştır. P(4-VP) bazik karakterde olmasında dolayı sulu ortamda protonlanarak az bir pozitif yük göstermektedir (6.3±0.6 mV).

Sentezlenen p(4-VP) nanopartiküllerin ve dibromoalkanlarla modifiye edilerek hazırlanan kuarternize PILC p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi kullanılmış ve ilgili FT-IR spektrumları **Şekil 12'** de gösterilmiştir. **Şekil 12'** deki P(4-VP) nanopartiküllerinin FT- IR spektrumunda 3369 cm⁻¹' da N-H gerilme titreşimleri, 3043 cm⁻¹' de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2931 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1595 cm⁻¹ C=O gerilme titreşimleri, 1414 cm⁻¹ C=C gruplarının gerilme titreşimleri ve 1432 cm⁻¹ C-N gerilme titreşimlerinden gelmektedir. P(4-VP) nanopartiküllerin modifikasyonundan sonra p(4-VP)⁺⁺C₂ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumunda 3393 cm⁻¹' da N-H gerilme titreşimleri, 3032 cm⁻¹' de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2938 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1469 cm⁻¹ C=N gerilme titreşimleri titreşimlerinden gelmektedir. p(4-VP)⁺⁺C₄ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumunda 3386 cm⁻¹' da N-H gerilme

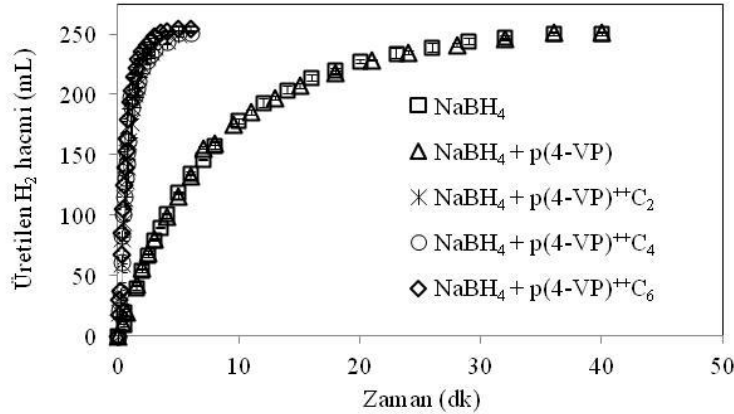
titreşimleri, 3041 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2936 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1468 cm^{-1} C=N gerilme titreşimlerinden gelmektedir. $\text{P}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumunda 3385 cm^{-1} da N-H gerilme titreşimleri, 3043 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 2931 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1468 cm^{-1} C=N gerilme titreşimleri titreşimlerinden gelmektedir. Ayrıca, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_2$, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_4$ ve $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri spektrumlarında 1636 ve 1637 cm^{-1} deki kuarternize pik açıkça görülmektedir. Özellikle kuarternize pik $\text{p}(4\text{-VP})$ nanopartiküllerinin dibromoalkanlar ile modifiye olup PILC $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_n$ ($n= 2, 4$ veya 6) nanopartiküllerinin hazırlandığının kanıtıdır.



Şekil 12. $\text{P}(4\text{-VP})$, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_2$, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_4$ ve $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları

Hazırlanan $\text{p}(4\text{-VP})$, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_2$, $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_4$ ve $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerin metanol içerisinde NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalizör etkileri araştırılmıştır. H_2 üretimleri, 125 mM NaBH_4 'ün 20 mL metanol içindeki çözeltisi ile $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve 1000 rpm dönüş hızında ve değişik PILC katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PILC $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_n$ ($n= 2, 4$ veya 6) nanopartiküllerin katalitik

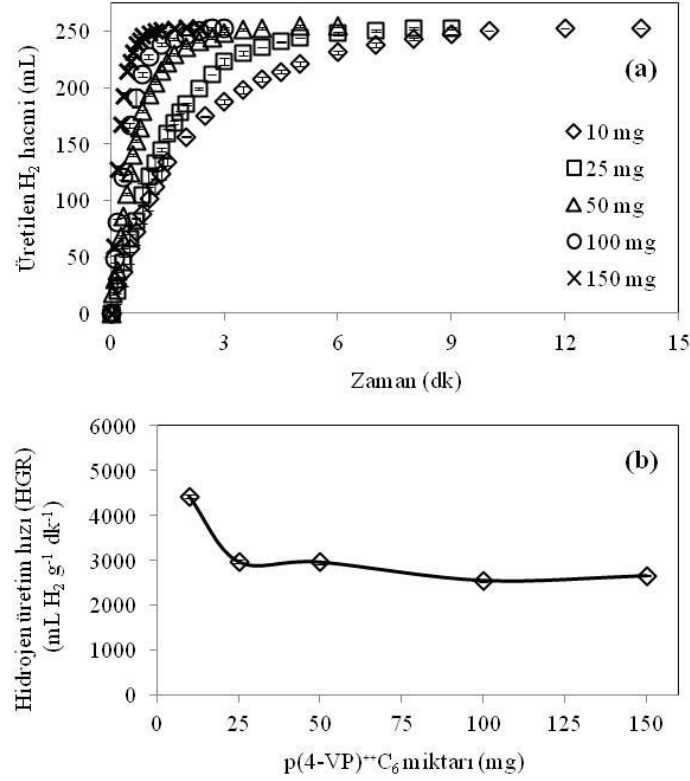
performanslarını karşılaştırmak için katalizörsüz ve p(4-VP), p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörleri eşliğinde H₂ üretimleri aynı şartlar altında gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler **Şekil 13**' te gösterilmiştir. Katalizör kullanmadan ve p(4-VP) katalizörlüğünde NaBH₄' den H₂ üretimi yaklaşık aynı süre olan 35 dk' da tamamlanmıştır. Bu sonuçtan p(4-VP) nanopartiküllerinin NaBH₄' den H₂ üretiminde herhangi bir katalitik aktivite sahip olmadığını göstermemiştir. P(4-VP) nanopartiküllerinin modifikasyonu ile hazırlanan PILC p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde ki H₂ üretimleri 5 dk' da tamamlanmıştır. Bu sonuçlara göre p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri NaBH₄' den H₂ üretiminde katalitik aktivite göstermiş ve H₂ üretim reaksiyonunu 7 kat daha kısa sürede tamamlanmasını sağlamışlardır. Ayrıca, p(4-VP)⁺⁺C₂, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin HGR değerleri sırasıyla 2245±64, 1966±36 ve 2960±38 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi HGR değerleri birbirine yakındır ancak NaBH₄' den H₂ üretiminde p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri, p(4-VP)⁺⁺C₄ ve p(4-VP)⁺⁺C₂ nanopartiküllerinden biraz daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Dolayısı ile ilerideki NaBH₄' den H₂ üretimin çalışmalarında p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak kullanılmıştır.



Şekil 13. Katalizör olarak p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartiküllerin NaBH₄' ün metanoldaki çözeltisinden H₂ üretimine etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör miktarının etkisini belirlemek için, H₂ üretimleri aynı şartlarda ve farklı miktarlarda (10–150 mg arası) katalizör olarak p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler **Şekil 14(a)**' te verilmiştir. H₂ üretimleri reaksiyonları, 25 mM NaBH₄ içeren 20 mL metanol, 25 °C ve 1000 rpm dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. NaBH₄' den H₂

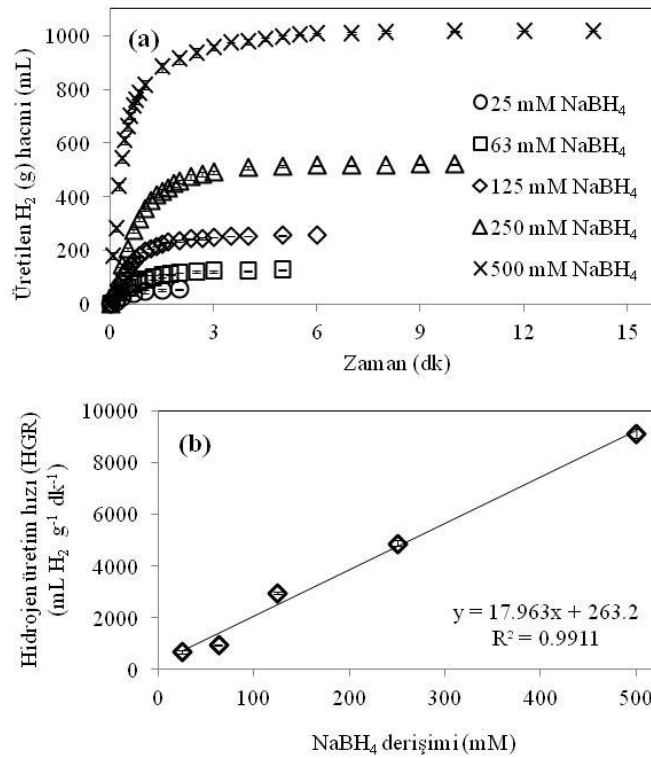
üretim reaksiyonları, katalizör olarak, 10 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 12 dk' da, 25 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 9 dk' da, 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 5 dk' da, 100 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 3 dk' da ve 150 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 2 dk' da tamamlanmıştır. Katalizör miktarının artmasıyla NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyon süresinin giderek azalmıştır. Bu verilere göre, aynı şartlardaki H₂ üretimi 10 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 12 dk' da tamamlanmasına rağmen 150 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ kullanarak 2 dk' da tamamlanmıştır. Burada, katalizör miktarı 15 kat artmasına rağmen reaksiyon tamamlanma süresi 6 kat artmıştır. Bu sonucu daha iyi anlayabilmek için farklı miktarlarda (10–150 mg) p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğündeki NaBH₄' den H₂ üretimlerinin HGR değerleri hesaplanmış ve değerler **Şekil 14(b)**' deki grafikte verilmiştir. HGR değerleri, 10 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ için yaklaşık 4500 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ bulunmasına rağmen 25-150 mg için p(4-VP)⁺⁺C₆ için yaklaşık 3000-2700 H₂ g⁻¹ dk⁻¹ arasında hesaplanmıştır. H₂ üretiminde katalizörün miktarı, 10 mg' dan 150 mg arttırıldığında HGR değerleri de giderek düşmektedir. Özellikle katalizör miktarı 10 mg' dan 25 mg' a çıkarıldığında büyük bir düşüş olduğu açıkça görülmektedir. Ancak **şekil 14(a)** ve **(b)** bir bütün olarak değerlendirildiğinde azalan katalizör miktarıyla HGR değerleri artış gösterse de H₂ üretim reaksiyonlarının süreleri de artış göstermiştir. Kısaca artan katalizör miktarı ile HGR değeri azalmasına rağmen H₂ üretim süreleri kısalmıştır. Bu yüzden, Katalizör olarak 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü NaBH₄' den H₂ üretiminde ideal miktar olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki araştırmalarda NaBH₄' den H₂ üretiminde farklı parametreler: NaBH₄ miktarı, anyon değişimi, tekrar kullanım ve sıcaklığın etkisi 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü kullanılarak araştırılmıştır.



Şekil 14. (a) Katalizör olarak p(4-VP)⁺⁺C₆ partiküllerinin miktarının NaBH₄' ün metanoldaki çözeltisinden H₂ üretimine etkisi ve **(b)** HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

Çözücü olarak metanol içerisindeki NaBH₄' den H₂ üretimleri, 25, 63, 125, 250 ve 500 mM 20 mL metanol gibi farklı miktarlardaki NaBH₄ kullanarak diğer parametreler aynı olacak şekilde (50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆, 25 °C, 1000 rpm) araştırılmış ve **Şekil 15(a)**' da gösterilmiştir. Katalizör olarak aynı miktar P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin kullanılarak farklı miktardaki NaBH₄' den H₂ üretimleri çalışmalarındaki alınan sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir (**Şekil 6(a)** ve **Şekil 6(b)**). Aynı miktar p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri katalizör, H₂ kaynağı olarak 25-500 mM arasında NaBH₄ kullanılarak aynı şartlarda sırasıyla yaklaşık 50-1000 arasında mL H₂ elde edilmiştir. Ayrıca, p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde 20 mL metanolde 25, mM NaBH₄ kullanılarak gerçekleştirilen H₂ üretimleri sırasıyla 12 dk tamamlanırken, aynı şartlarda 500 mM NaBH₄ kullanılarak 2 dk' da tamamlanmıştır. H₂ kaynağı olarak NaBH₄ miktarı arttırıldıkça, beklendiği gibi hem reaksiyon süresi hem de üretilen H₂ artmıştır. Her bir reaksiyon için teorik olarak elde edilebilecek H₂ hacmi deneysel olarak da elde edilmiştir. Ayrıca, yine her bir farklı miktarda NaBH₄ p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde kullanılarak gerçekleştirilen H₂ üretimleri için HGR değerleri hesaplanmıştır. HGR değerleri 25 mM NaBH₄ için 693±57 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ ve 500 mM NaBH₄ için 9125 ±177 mL

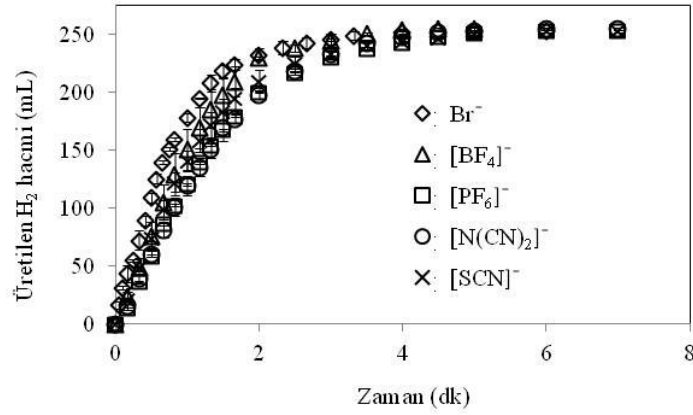
H_2 $g^{-1} dk^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu verilere göre, 20 mL metanoldeki $NaBH_4$ miktarı 25 mM' den 500 mM çıkarıldığında HGR değeri yaklaşık 13 kat artmıştır. Ayrıca, $NaBH_4$ miktarına karşı elde edilen HGR değerleri grafiğe geçirilerek **Şekil 15(b)**' te verilmiştir. **Şekil 15(b)**' te görüldüğü gibi H_2 üretimlerinde $NaBH_4$ miktarı artışına paralel olarak HGR değerleri de artmış doğrusal bir grafik oluşmuştur ($R^2= 0.9911$). Benzer şekilde katalizör olarak $p(2-VP)^{++}C_6$ kullanılarak $NaBH_4$ ' den H_2 üretimlerinde HGR değerleri ve kullanılan $NaBH_4$ miktarı doğrusal bir grafik vermiş ve bu reaksiyonun $NaBH_4$ miktarı için birinci dereceden olduğu belirlenmiştir (**Şekil 6(b)**).



Şekil 15. (a) Metanolde H_2 üretiminde $NaBH_4$ derişiminin etkisi ve **(b)** onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg $p(4-VP)^{++}C_6$ 20 mL metanol, at 25 °C, 1000 rpm)

$P(4-VP)$ nanopartiküllerinin DBH ile modifiye olmasıyla PILC $p(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri hazırlanmıştır. $P(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri tekrar eden pridin birimlerinde kuarternize amin ve bu amine birlikte bulunan Br^- iyonuna sahiptir. $P(4-VP)^{++}C_6$ nanopartiküllerindeki Br^- iyonlarını değiştirmek için $P(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri $NaSCN$, $NaN(CN)_2$, NH_4PF_6 ve $NaBF_4$ gibi tuzlar ile muamele edilmiştir. Böylece $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[N(CN)_2]^-$ ve $[SCN]^-$ iyonları içeren $P(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri elde edilmiştir. Çözücü olarak metanol kullanılarak $NaBH_4$ ' den H_2

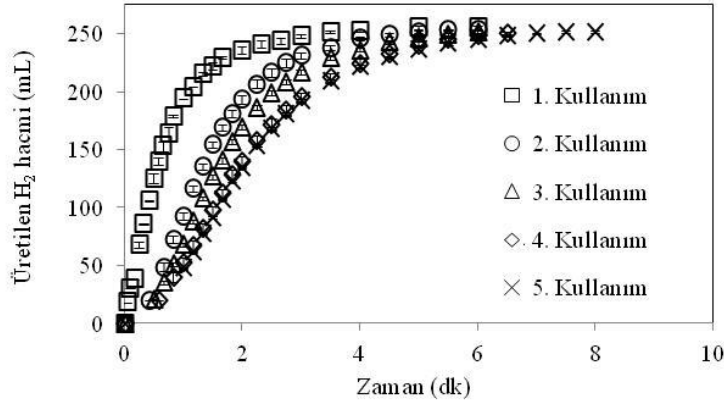
üretimine katalizör olarak Br^- , $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ve $[\text{SCN}]^-$ iyonları içeren $\text{P}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri aynı reaksiyon koşulları sağlanarak katalitik performansları karşılaştırılmış ve elde edilen veriler **Şekil 16'** da gösterilmiştir. Br^- anyonu içeren $\text{P}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri katalizörlüğünde NaBH_4 ' den H_2 üretimi 5 dk' da tamamlanırken, anyon değişimleri yapıldıktan sonra H_2 üretimleri yaklaşık 6 dk' tamamlanmıştır. $\text{P}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin anyonları değiştirildiğinde reaksiyon hızı bir miktar düşse de reaksiyon tamamlanma süreleri neredeyse aynıdır. Sonuç olarak NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalizör olarak $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin anyon değişimi sonucunda katalitik aktivitelerde büyük ölçüde bir değişiklik gözlenmemiş hatta az da olsa bir azalma belirlenmiştir. Bundan sonraki $\text{P}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin katalizör etkilerinin araştırılmasında Br^- anyonu içeren nanopartiküller kullanılmıştır.



Şekil 16. NaBH_4 ' ün metanoldaki çözeltisinden H_2 üretiminde katalizör olarak kullanılan $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülünün anyon değişiminin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH_4 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

Katalizörlerin en önemli parametrelerinden biri de onların tekrar kullanımı ve aktivitesini devam ettirmesidir. Bu yüzden NaBH_4 'den H_2 üretimi için katalizör olarak kullanılan $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartiküllerinin tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Çözücü olarak metanol kullanılarak $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri katalizörlüğünde NaBH_4 'den H_2 üretimi üst üste 5 kez tekrarlanmıştır. H_2 üretimleri, 50 mg $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$, 125 mM NaBH_4 'ün 20 mL metanol içerisinde hazırlanan çözeltisi ile 25 °C ve 1000 rpm' de gerçekleştirilmiştir. İlk H_2 üretiminden sonra reaksiyon ortamına tekrar aynı miktarda (0.0965 g NaBH_4) eklenerek H_2 üretimine devam edilmiş ve zamana karşı üretilen H_2 hacmine **Şekil 17'** de gösterilmiştir. H_2 üretimi birinci kullanımından sonra, 0-30 saniye aralığında oldukça yavaştır. Ancak daha sonra reaksiyon hızlanarak dengeye

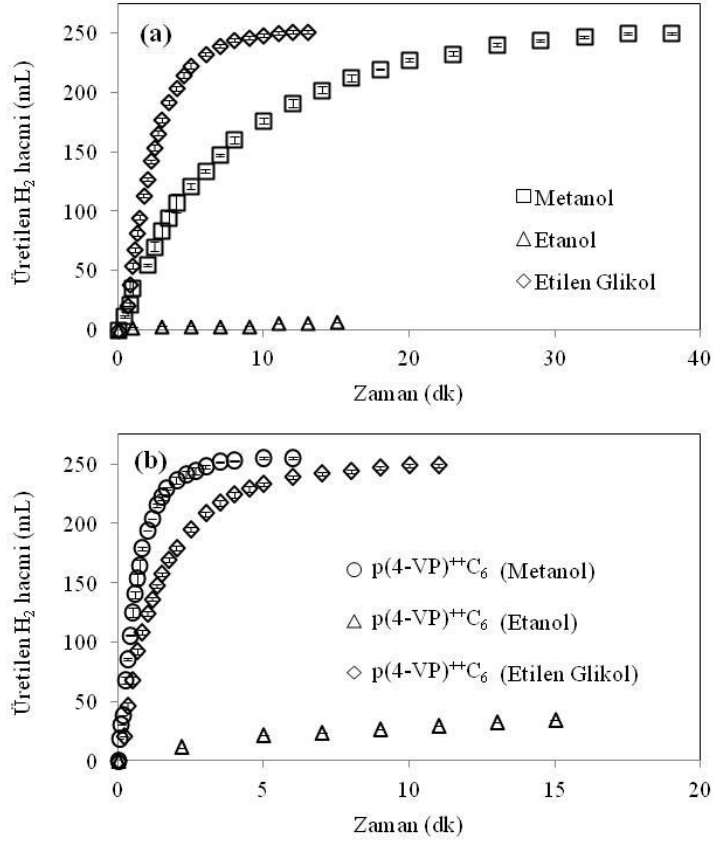
gelmiştir. İlk H₂ üretimi 5 dk' da, ikinci H₂ üretimi 5.5 dk' da, üçüncü H₂ üretimi 6 dk' da, dördüncü H₂ üretimi 7 dk' da ve beşinci H₂ üretimi 7.5 dk' da tamamlanmıştır. Burada, H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(4-VP)⁺⁺C₆' ün ilk kullanımdan beşinci kullanımı kadar reaksiyon süreleri 5 dk' dan 7.5 dk' ya yükselmiştir. Bu sonuca göre NaBH₄'den H₂ üretimi için p(4-VP)⁺⁺C₆' ün katalitik aktivitesi yaklaşık %50 azalmıştır ancak katalitik aktivite hala devam etmektedir.



Şekil 17. NaBH₄'ün metanoldaki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör olarak kullanılan p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülünün tekrar kullanımının etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

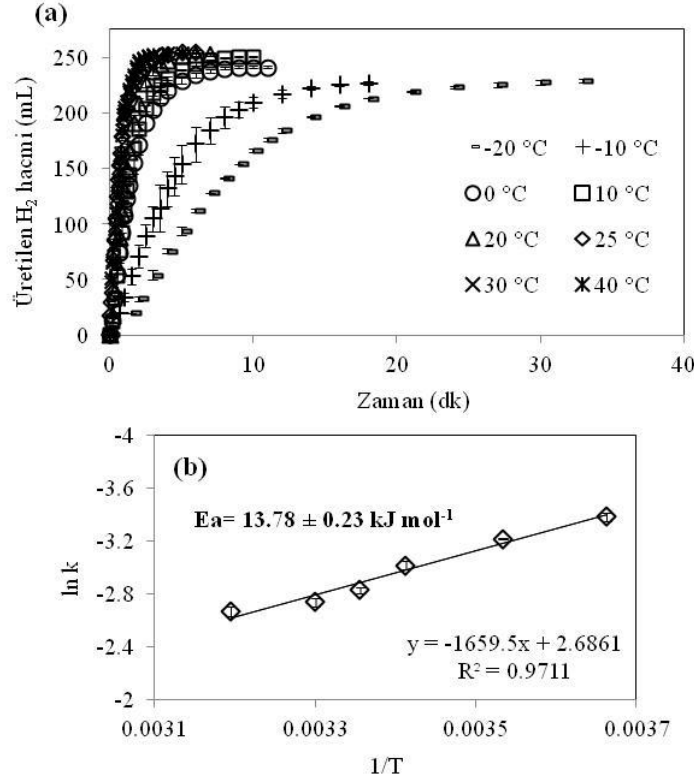
NaBH₄'den H₂ üretim performansları çözücü olarak metanol, etanol ve etilen glikol gibi çözücüler kullanarak da araştırılmıştır. H₂ üretimleri, katalizör olarak 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆, 25 °C, 1000 rpm' de 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, etanol veya etilen glikol kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak katalizör kullanmadan H₂ üretimleri gerçekleştirilmiş ve **Şekil 18(a)**' da gösterilmiştir. H₂ üretimleri metanolde 35 dk' da ve etilen glikolde 12 dk' da tamamlanırken etanolde ise 15 dk' da sadece 6 mL H₂ üretilmiştir. Bu sonuçlara göre katalizör kullanmadan yapılan NaBH₄'den H₂ üretiminde çözücü olarak etilen glikol en iyi performansı göstermiş ve metanolde yapılan H₂ üretiminden yaklaşık 3 kat daha kısa sürede tamamlanmıştır. Etanoldeki H₂ üretimi ise metanol ve etilen glikoldakine göre kullanışlı olmayan bir çözücü olarak elde edilen verilerden anlaşılmaktadır. NaBH₄'den H₂ üretimleri aynı şartlarda bir kez de p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde araştırılmış ve **Şekil 18(b)**' de gösterilmiştir. Elde edilen verilere metanol ve etilen glikolde reaksiyonlar sırasıyla 5' dk ve 10 dk' da tamamlanmıştır. Metanoldeki H₂ üretimi etilen glikoldekinden 2 kat daha kısa süre bitmiştir. Etanolde ise 15' da sadece 35 mL H₂ üretilmiştir. Ek olarak, aynı çözücü kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz H₂ üretimlerini kıyaslandığımızda, etanoldeki ve etilen glikolde p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülleri çok az bir katalitik

aktivite göstermiştir. Ancak, metanolde katalizörsüz H_2 üretimi 35 dk' da tamamlanmasına rağmen, $p(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri katalizörlüğünde reaksiyon süresi 5 dk' ya inmiştir. Bu sonuçlara göre $p(4-VP)^{++}C_6$ nanopartikülleri katalizörlüğünde metanoldaki $NaBH_4$ 'den H_2 üretimleri en iyi performansı sergilemiştir ve reaksiyonlar için uygun bir çözücüdür. Buna ek olarak katalizörsüz H_2 üretiminde ilse çözücü olarak etilen glikol tercih edilebilir.



$NaBH_4$ ' den H_2 üretimleri için sıcaklığın etkisi araştırılmış ve bu verilerden yararlanarak E_a , ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. H_2 üretimleri metanolde ve $p(4-VP)^{++}C_6$ katalizörlüğünde -20, -10, 0, 10, 20, 25, 30 ve 40 °C sıcaklıkta yürütülmüş ve zaman karşı üretilen H_2 hacmi grafikleri Şekil 19(a)' da gösterilmiştir. Beklendiği gibi -20 °C' den, 40 °C' ye doğru H_2 üretimleri giderek hızlanmakta ve reaksiyonlar daha kısa sürede tamamlanmıştır. Buna göre, 0 °C' de reaksiyon 10 dakikada tamamlanırken 40 °C' de bu süre 4 dk' ya kadar azalmıştır. Burada H_2 üretim reaksiyonları sıfırın altındaki sıcaklıklar -20, -10 ve 0

°C' de dahi gerçekleştirilmiş olması, katalizörlü NaBH₄' den H₂ üretimleri çalışmaları için oldukça önemli bir sonuçtur. Arrhenius denkleminin lnk-1/T grafiği çizdirilmiş ve **Şekil 19(b)**' de verilmiştir.



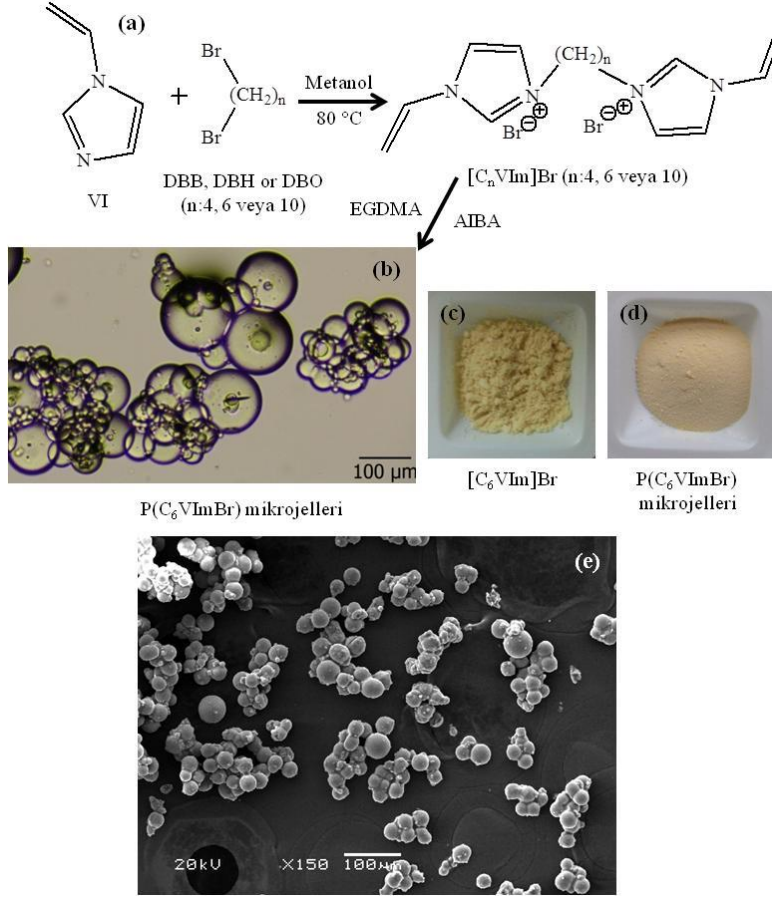
Şekil 19. (a) NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde çözeltisinden H₂ üretiminde sıcaklığın etkisi **(b)** lnk-1/T (Arrhenius eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(4-VP)⁺⁺C₆, 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 1000 rpm)

Bu grafikteki doğrunun eğiminden E_a, 13.78±0.23 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Ek olarak Eyring eşitliklerinden ΔH[#] değeri 11.13±0.22 kJ mol⁻¹ ve ΔS[#] değeri -230.7±0.9 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yine bu değerlerde literatürdeki metal nanopartiküller varlığındaki H₂ üretim reaksiyonları ile karşılaştırılabilir büyüklükte dirler (Butun ve Sahiner, 2011; Sagbas ve Sahiner, 2012; Xu vd., 2014).

4.3 NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak kuarternize p(C_nVImBr) (n= 4, 6 ve 10) mikrojelinin kullanımı

IL monomerler [C_nVIm]Br (n= 4, 6 ve 10), VI monomer' ile DBB, DBH veya DBD gibi farklı molekül uzunluklardaki dibromo alkanlar reaksiyona sokularak hazırlanmış ve bu reaksiyon **Şekil 20(a)**' da şematik olarak sunulmuştur. IL monomerler, metanol içerisinde ve 80 °C sıcaklıkta geri soğutucu kullanarak

hazırlanmıştır. Hazırlanan IL monomerler ve çapraz bağlayıcı olarak EGDMA kullanarak PILC $p(C_nVImBr)$ ($n= 4, 6$ ve 10) mikrojelleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu başlatıcı olarak AIBA ve benzin- SPAN® 80 karışımı içerisinde kullanarak yağda su (W/O) emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen $p(C_6VImBr)$ mikrojellerinin mikroskop görüntüsü **Şekil 20(b)**' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mikrojeller küresel ve boyutları yaklaşık $40-150 \mu m$ ' dir. Bunlara ek olarak IL monomer olan $[C_6VIm]Br$ ve $p(C_6VImBr)$ mikrojellerinin görüntüleri de **Şekil 20(c)** ve **(d)**' de verilmiştir. Hem IL monomer hem de mikrojeller şekilde de görüldüğü gibi toz haldedir. Özellikle, $p(C_6VImBr)$ mikrojellerinin toz olması onların $NaBH_4$ 'den H_2 üretiminde katalizör etkilerinin araştırılmasında yüksek yüzey oranlarıyla kolaylık sağlamaktır. Son olarak $p(C_6VImBr)$ mikrojellerinin SEM görüntüleri de **Şekil 20(d)**' de gösterilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi mikrojeller küresel ve onların boyutları yaklaşık $20-100 \mu m$ aralığındadır. $P(C_6VImBr)$ mikrojellerinin mikroskop görüntüleri ile SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, mikroskop görüntülerindeki mikrojellerin bir daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni distile su içerisinden alınan $p(C_6VImBr)$ mikrojellerinin mikroskop görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri ise kuru $p(C_6VImBr)$ mikrojelleri kullanarak elde edilmiştir. Burada, distile su içerisindeki $p(C_6VImBr)$ mikrojelleri kuru haline göre bir miktar şiştiği anlaşılmaktadır.

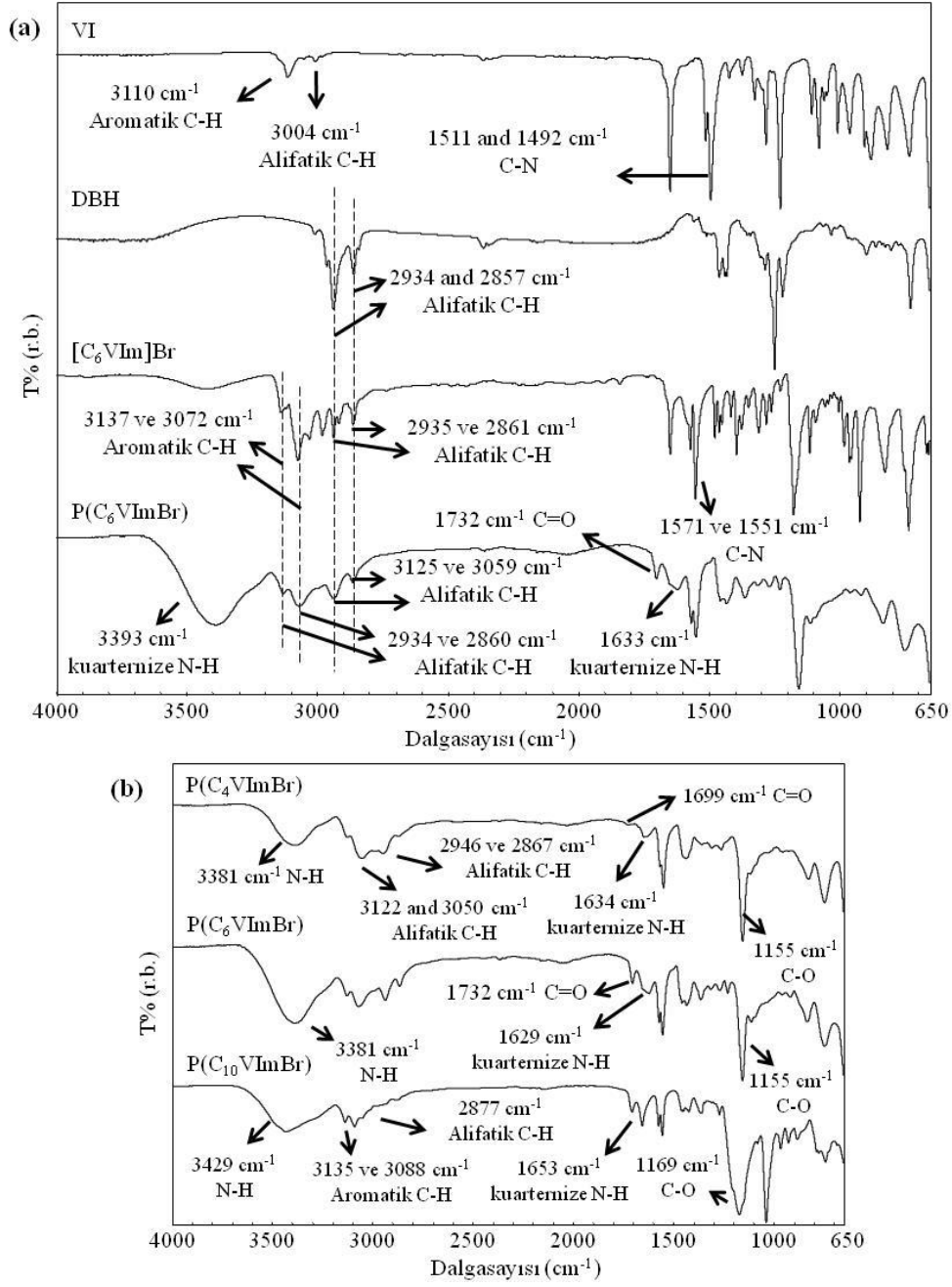


Şekil 20. (a) VI esaslı IL monomerlerin [C_nVIm]Br (n= 4, 6 veya 10) hazırlanışının şematik gösterimi (b) hazırlanan p(C₆VImBr) mikrojelinin mikroskop görüntüsü (c) [C₆VIm]Br monomerinin görüntüsü, (d) p(C₆VImBr) mikrojellerinin görüntüsü (e) p(C₆VImBr) mikrojellerinin SEM görüntüsü

Sentezlenen p(C₄VImBr), p(C₆VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikrojellerinin yüzey yükleri zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlenmiştir. Zeta potansiyeli değerleri, P(C₄VImBr) için 14.6±1.6 mV, p(C₆VImBr) için 20.7±0.7 mV ve p(C₁₀VImBr) için 20.7±0.6 mV olarak ölçülmüştür. P(C₄VImBr), p(C₆VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikrojellerinin tekrar eden birimlerindeki imidazol halkasında bulunan kuarternize amin atomları zeta potansiyelinin pozitif değerlerde olmasını sağlamıştır.

Sentezlenen p(C_nVImBr) (n= 2, 4 ve 10) mikrojellerinin yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. **Şekil 21(a)**' da, VI, DBH, [C_nVIm]Br ve p(C₆VImBr) FT-IR spektrumları verilmiştir. Burada, VI için karakteristik pikler olan 3110 cm⁻¹, 3004 cm⁻¹ ve 1511 ile 1492 cm⁻¹ de sırasıyla aromatik C-H, alifatik C-H ve C-N gruplarının titreşim bantlarına ait pikler gözükmemektedir. DBH için ise karakteristik alifatik C-H gruplarından gelen 2934 ve 2857 cm⁻¹ gerilme titreşimleri açıkça görülmektedir. VI ve DBH kimyasallarından hazırlanan IL monomer [C₆VIm]Br FT-IR spektrumunda hem DBH' den gelen alifatik C-H

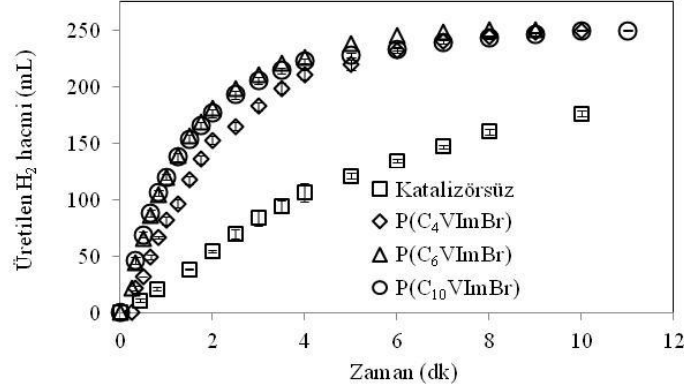
gerilimleri 2935 ve 2861 cm^{-1} hem de VI' den gelen C-N gerilimleri 1571 ve 1551 cm^{-1} görülmektedir. Ancak VI' in imidazol halkasındaki azot kuarternize olduğu için, başlangıçta 1511 ve 1492 cm^{-1} ' deki C-N pikleri, 1571 ve 1551 cm^{-1} ' ye doğru kaymıştır. Son olarak, monomer olarak $[\text{C}_6\text{VIm}]\text{Br}$ kullanılmasıyla sentezlenen $p(\text{C}_6\text{VImBr})$ mikrojecteri hazırlanmıştır. $P(\text{C}_6\text{VImBr})$ mikrojecterinin FT-IR spektrumunda, 3393 cm^{-1} ' de kuarternize N-H gerilimleri, 3125 ve 3059 cm^{-1} ' de aromatik C-H gerilimleri, 2934 ve 2860 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilimleri, 1732 cm^{-1} ' de C=O gerilimleri, 1633 cm^{-1} ' deki kuarternize, 1155 cm^{-1} ' deki C-O pikleri görülmektedir. Ayrıca, $p(\text{C}_4\text{VImBr})$, $p(\text{C}_6\text{VImBr})$ ve $p(\text{C}_{10}\text{VImBr})$ mikrojecteri FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması **Şekil 21(b)**' de gösterilmiştir. $P(\text{C}_4\text{VImBr})$ mikrojectelinin FT-IR spektrumunda imidazol halkasındaki kuarternize N-H gerilimleri 3381 cm^{-1} ' görülmektedir. İmidazol halkasındaki aromatik C-H gerilimleri 3122 ve 3050 cm^{-1} ' de, DBH' dan gelen alifatik C-H gerilimleri 2946 ve 2867 cm^{-1} ' de görülmektedir. Ayrıca, 1699 cm^{-1} de C=O gerilimleri, 1634 cm^{-1} ' deki kuarternize pik ve 1155 cm^{-1} ' deki C-O pikleri de açık bir şekilde görülmektedir. $P(\text{C}_{10}\text{VImBr})$ mikrojectelinin FT-IR spektrumunda ise sırasıyla 3429 cm^{-1} ' de kuarternize N-H gerilimleri, 3135 ve 3088 cm^{-1} ' de aromatik C-H gerilimleri, 2787 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilimleri, 1705 cm^{-1} ' de C=O gerilimleri, 1653 cm^{-1} ' deki kuarternize ve 1169 cm^{-1} ' deki C-O pikleri görülmektedir.



Şekil 21. (a) VI, DBH, [C₆VIm]Br ve p(C₆VImBr) FT-IR spektrumları, **(b)** p(C₄VImBr), p(C₆VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikrojellerinin FT-IR spektrumları

NaBH₄' den H₂ üretimi için çözücü olarak metanol içerisinde katalizörsüz ve katalizör olarak p(C₄VImBr) p(C₆VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikrojeller kullanılarak araştırmalar yapılmış ve bunlar ile ilgili sonuçlar **Şekil 22'** de verilmiştir. H₂ üretimi çalışmaları her bir katalizör için aynı şartlarda, 125 mM NaBH₄' ün 20 mL metanol içindeki çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta, 1000 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Katalizörsüz H₂ üretiminde, 10 dk' da yaklaşık 160 mL H₂ üretilirken, katalizör olarak p(C₄VImBr) p(C₆VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikrojelleri kullanıldığında reaksiyonlar sırasıyla 9, 8 ve 10 dk' da tamamlanmış

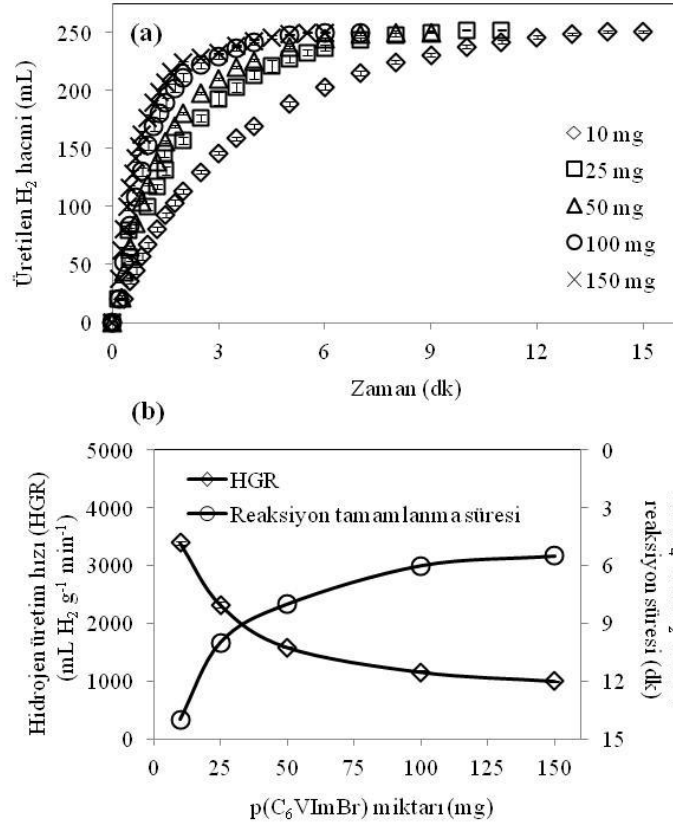
ve yaklaşık her bir reaksiyonda 250 mL H₂ üretilmiştir. Bu sonuca göre P(C₆VImBr) mikroenjelleri NaBH₄' den H₂ üretimindeki katalitik aktiviteleri p(C₄VImBr) ve p(C₁₀VImBr) mikroenjellerinden bir miktar daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, p(C₆VImBr) mikroenjelleri bundan sonraki katalizör miktarı, NaBH₄ miktarı ve sıcaklık gibi çalışmalarda katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 22. NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör olarak P(C_nVImBr) (n=4, 6 ve 10) mikroenjellerinin etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojel, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

Metanol içerisinde NaBH₄' den H₂ üretiminde hazırlanan katalizörlerin miktarının reaksiyon hızına etkisini belirlemek için 10, 25, 50, 100 ve 150 mg p(C₆VImBr) mikroenjelleri kullanarak H₂ üretim performansları karşılaştırılmıştır. H₂ üretimlerinde diğer şartlar 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C ve 1000 rpm olacak şekilde yürütülmüştür. Bunun sonucunda **Şekil 23(a)**' da farklı miktar katalizör kullanılarak elde edilen zaman karşı üretilen H₂ hacim miktarı grafikleri çizdirilmiştir. **Şekil 23(a)**' dan da açıkça görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H₂ üretim reaksiyonları daha kısa sürede tamamlanmıştır. H₂ üretimleri aynı şartlarda katalizör olarak 10 mg p(C₆VImBr) mikrojeli kullanarak 14 dk' da tamamlanırken, katalizör miktarı 150 mg' a çıkarıldığında bu süre 5.5 dk' ya kadar azalmaktadır. Ancak, burada katalizör miktarı 15 kat (10 mg' dan 150 mg' a) artmış olmasına rağmen reaksiyon tamamlanma süresi aynı oradan artmamış sadece 3 kat azalmıştır. Bu yüzden, 100 veya 150 mg gibi yüksek miktarlarda katalizör kullanmaya ihtiyaç yoktur çünkü bu reaksiyon için katalizör zehirlenmesine sebep olduğu bu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara ek olarak her bir farklı miktar katalizör için HGR ve reaksiyon tamamlanma süreleri için **Şekil 23(b)**' deki grafikte çizdirilmiştir. Katalizör olarak 10-150 mg arasındaki p(C₆VImBr) mikrojelinin katalizlediği NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonları için HGR değerleri katalizör miktarının artmasıyla yaklaşık olarak 3400 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ den,

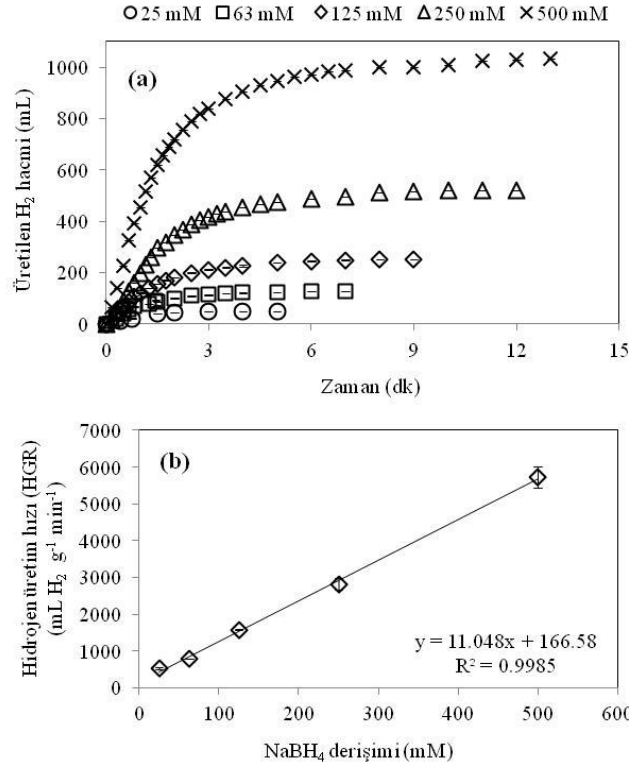
1000 mL H_2 $g^{-1} dk^{-1}$ 'ye düşmesine rağmen reaksiyon süreleri 14 dk' dan 5.5 dk' ya azalarak kısalmıştır. Benzer durum, katalizör olarak p(2-VP) $^{++}C_6$ ve p(4-VP) $^{++}C_6$ nanopartiküllerinin kullanıldığı den H_2 üretim reaksiyonları içinde tespit edilmiştir (**Şekil 6** ve **Şekil 14**). Bu sonuçlara göre, $NaBH_4$ ' den H_2 üretiminde araştırılacak diğer parametrelerde, p(2-VP) $^{++}C_6$ ve p(4-VP) $^{++}C_6$ nanopartiküllerinin araştırmalarında olduğu gibi katalizör olarak 50 mg p(C_6 VImBr) mikrojeli kullanılması uygun bulunmuştur.



Şekil 23. (a) $NaBH_4$ 'ün metanoldeki çözeltisinden H_2 üretiminde katalizör olarak p(C_6 VImBr) mikrojellerinin miktarının etkisi ve **(b)** onların HGR ve reaksiyon tamamlanma süresi değerleri (Reaksiyon şartları: 125 mM $NaBH_4$ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

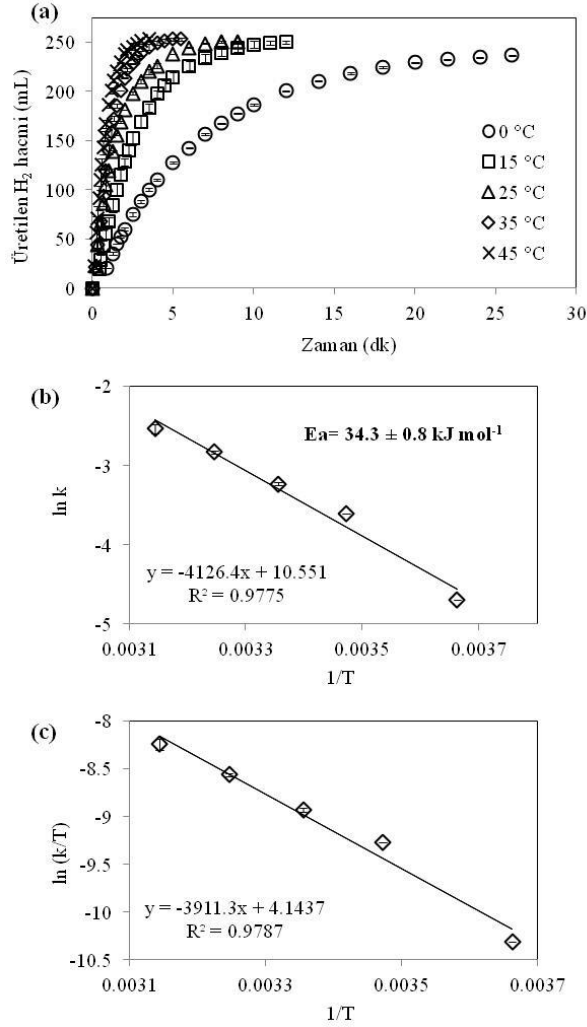
$NaBH_4$ ' den H_2 üretimde araştırılan diğer bir parametrede $NaBH_4$ miktarıdır. H_2 üretiminde diğer parametreler aynı tutularak farklı miktarlarda $NaBH_4$ kullanılmış ve etkileri araştırılmıştır. H_2 üretim çalışmaları için p(C_6 VImBr) mikrojeli kullanılarak 25 °C' de, 1000 rpm' de ve 20 mL içerisindeki 25, 63, 125, 250 ve 500 mM $NaBH_4$ ile gerçekleştirilmiştir. **Şekil 24(a)**' da görüldüğü gibi H_2 üretimleri, 25 mM $NaBH_4$ için 4 dk, 63 mM $NaBH_4$ için 6 dk, 125 mM $NaBH_4$ için 8

dk, 250 mM NaBH₄ için 11 dk ve 500 mM NaBH₄ için 14 dk boyunca devam etmiştir. Bu reaksiyonlar için üretilen H₂ kaynağı NaBH₄' dür



Şekil 24. Metanoldeki H₂ üretiminde NaBH₄ derişiminin etkisi ve (b) onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg p(C₆VImBr) mikrojelere, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

P(C₆VImBr) mikrojeli tarafından katalizlenen farklı sıcaklıklarda yürütülen NaBH₄' den H₂ üretimleri **Şekil 25(a)**' da gösterilmiştir. **Şekil 25(a)**' daki H₂ üretimleri, 0, 15, 25, 35 ve 45 °C yürütülmüş ve sırasıyla 26, 11, 8, 5 ve 3.5 dk' da tamamlanmıştır. P(C₆VImBr) katalizörlüğünde H₂ üretimi 0 °C' de dahi yürütülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı, 0 °C' den 45 °C' ye çıkarıldığında beklendiği gibi reaksiyon hızlanmış ve reaksiyon süresi 26 dk' dan 3.5 dk' ya kadar düşmüştür. Katalizör olarak p(C₆VImBr) mikrojeli kullanılarak farklı sıcaklıklarda yürütülen NaBH₄' den H₂ üretimleri reaksiyonlarının E_a, ΔH ve ΔS değerleri belirlenmiştir. **Şekil 25(b)**' da Arrhenius eşitliğinden yararlanarak lnk-1/T grafiği çizdirilmiş ve grafiğin eğiminden E_a değeri 34.3±0.8 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

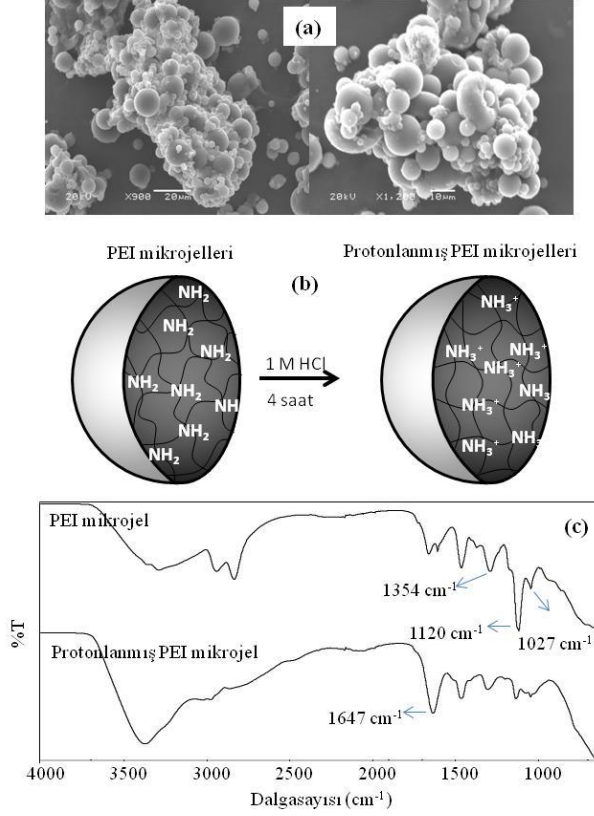


Şekil 25. (a) NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimine sıcaklığın etkisi **(b)** ln k–1/T (Arrhenius eşitliği) ve **(c)** ln(k/T)–1/T (Eyring eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg p(C₆VImBr) mikrojeli, 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 1000 rpm)

Ek olarak, **Şekil 25(c)**' de Eyring eşitliği kullanılarak ln(k/T)–1/T grafiğinden ΔH^\ddagger değeri $31.8 \pm 0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve ΔS^\ddagger değeri $-163.1 \pm 2.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Katalizör olarak p(C₆VImBr) mikrojelleri kullanılarak NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimine hesaplanan E_a, ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger değerleri, literatürde yapılan metal nanopartiküller katalizörlüğünde NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonları için verilen E_a, ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger değerleriyle kıyaslanabilir sonuçlar elde edilmiştir (Su vd. 2012; Sahiner ve Seven, 2015).

4.4 Protonlanmış PEI ve Kuarternize PEI Mikrojellerinin NaBH_4 ' den H_2 Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılarak Karşılaştırılması

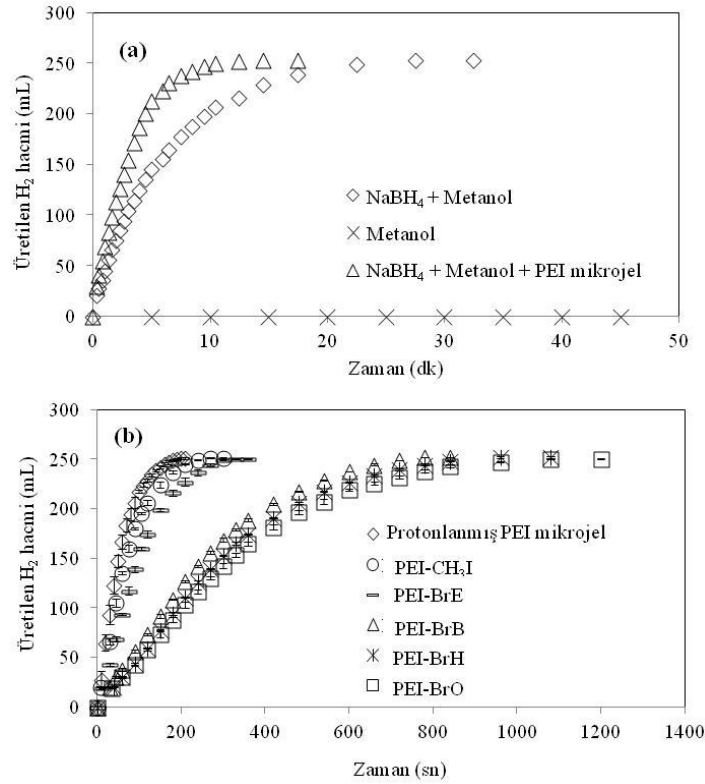
Dallanmış PEI zincirleri, modifiye edilebilir birincil, ikincil ve tersiyer amin gruplarına sahiptir. Mikro emülsiyon polimerizasyon tekniği ile bu dallanmış PEI zincirlerinden birbirlerine kimyasal olarak bağlanarak PEI mikrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PEI mikrojellerinin SEM görüntüleri **Şekil 26(a)**' da verilmiştir. Sentezlenen PEI mikrojeller 1 M 50 mL HCl asit çözeltisine muamele edilerek protonlanmış PEI^+ mikrojelleri elde edilmiş ve **Şekil 26(b)**' da gösterilmiştir. PEI' de bulunan amino grupları HCl asitteki H^+ iyonlarıyla protonlanmış ve pozitif olarak yüklenmiştir. PEI ve PEI^+ mikrojellerinin zeta potansiyeli değerleri de 12 mV' tan 40 mV' a yükselmiştir. Bu zeta potansiyeli değerleri PEI^+ mikrojellerinin protonlandığının bir göstergesidir. FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması **Şekil 26(c)**' de gösterilmiştir. PEI zincirlerinin karakteristik C-NH_2 ' den gelen C-N gerilimi pikleri 1064 cm^{-1} de, C-N-C gerilimi pikleri 1149 cm^{-1} da, N-H grupların eğilme pikleri 1350, 1469 ve 1600 cm^{-1} da, C-H gerilimleri 2829 ve 2940 cm^{-1} da ve simetrik N-H gerilimleri 3267 cm^{-1} dalgaboyunda açıkça görülmektedir. Ayrıca PEI mikrojellerindeki DVS çapraz bağlayıcısından gelen 1027 , 1120 ve 1354 cm^{-1} dalga boyundaki pikler sırasıyla S=O gerilimi, O=S=O simetrik gerilimi ve O=S=O asimetrik gerilimlerine aittir. PEI mikrojelleri protonlandıktan sonra hazırlanan PEI^+ mikrojellerinin FT-IR spektrumunda 1647 cm^{-1} da protonlamadan dolayı aminden gelen pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 26. (a) PEI mikrojjellerinin SEM görüntüleri, (b) PEI mikrojjelinin protonlanmasının şematik gösterimi ve (c) PEI mikrojjelleri ve protonlanmış PEI mikrojjellerinin FT-IR spektrumları

NaBH_4 'ün metanoldeki çözeltisinden H_2 üretiminde PEI esaslı katalizörün etkileri incelenmiş ve ilk olarak tek başına metanolü buharlaşmasının H_2 üretiminde etkisini belirlemek için, sadece metanol içeren reaktör 50 dk boyunca bekletilmiş ve herhangi bir gaz çıkışı gözlemlenmemiştir. Daha sonra 20 mL metanol içerisine 0.0965 g NaBH_4 (125 mM NaBH_4) ile katalizörsüz ve PEI mikrojjelleri ile katalizörlü H_2 üretimi gerçekleştirilerek **Şekil 27(a)**' da karşılaştırılmıştır. Katalizörsüz H_2 üretimi daha önceki şekillerde de gösterilmiş ve 35 dk' da tamamlanmıştı. PEI katalizörlüğünde ise reaksiyon yaklaşık 15 dk sürmüştür. Modifiye olmamış ve protonlanmamış PEI mikrojjeller dahi NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalitik aktivite göstermiştir. Çünkü, mikrojjellerdeki dallanmış PEI zincirleri tersiyer kuarternize aminler içermektedir ve bu yüzden bir miktar katalitik aktivite göstermişlerdir. **Şekil 27(b)**' ise PEI^+ , $\text{PEI-CH}_3\text{I}$, PEI-BrE , PEI-BrB , PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojjelleri katalizörlüğünde NaBH_4 ' den H_2 üretimleri yapılmış ve zaman karşı elde edilen H_2 hacmi grafikleri çizdirilmiştir. H_2 üretimleri, hazırlanan mikrojjellerin katalizörlüğünde sırasıyla, PEI^+ ile 210 sn (3.5 dk), $\text{PEI-CH}_3\text{I}$ ile 300 sn (5 dk), PEI-BrE ile 360 sn (6 dk), PEI-BrB ile 840 sn ile (14 dk),

PEI-BrH 1080 sn (18 dk) ve PEI-BrO ile 1200 sn (20 dk)' da tamamlanmıştır. PEI⁺ mikroenjelleri, NaBH₄' den H₂ üretiminde diğerkuarternize PEI katalizörler olan PEI-CH₃I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikroenjellerinden daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Kuarternize PEI mikroenjellerinde de, modifikasyon ajanının karbon uzunluğunun artmasıyla beraber katalitik aktivitede azalma olmuş ve H₂ üretim reaksiyonu yavaşlayarak daha uzun sürede reaksiyon tamamlanmıştır. Burada, PEI-CH₃I ve PEI-BrE mikroenjelleri birbirlerine yakın katalitik aktivite göstermiş ve PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikroenjellerinden daha iyi olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni PEI⁺ mikroenjellerinin hazırlanmasında kullanılan bromoalkanların zincir uzunluğu arttıkça hidrofobik etkileşimler artmakta ve kuarternize aminlerin NaBH₄' den H₂ üretimindeki katalitik etkisi azalmaktadır. Kısaca modifiye ajanlarındaki alkil zincirlerinin uzunluğunun artması ile streik etki PEI⁺ mikroenjellerindeki kuarternize aminlerinin etkisini azaltmış olduğu da söylenebilir.



Şekil 27. (a) Katalizör olarak PEI mikrojelinin metanol çözeltisindeki NaBH₄' den H₂ üretimine etkisi **(b)** katalizör olarak protonlanmış PEI⁺, PEI-CH₃I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikroenjellerin NaBH₄'ün metanol çözeltisinden H₂ üretimine etkisi (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI esaslı mikrojel, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

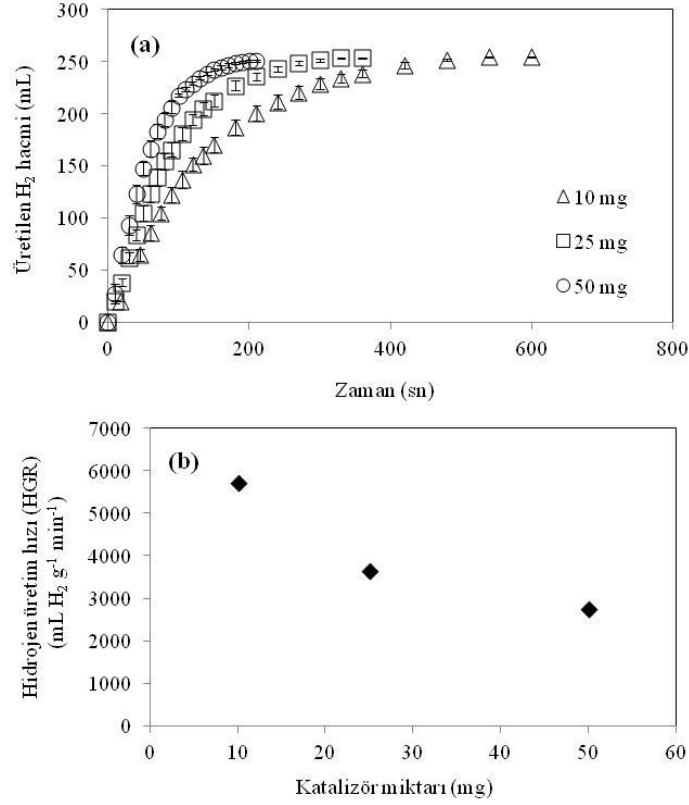
Hazırlanan PEI⁺, PEI-CH₃I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojecteri ile katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretimlerinin HGR değeri **Tablo 3'** te sunulmuştur. NaBH₄' den H₂ üretimleri HGR değeri, PEI⁺, PEI-CH₃I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojecteri ile katalizlenen reaksiyonlar için sırasıyla 668, 2751, 2060, 1592, 584, 548 ve 460 mL g⁻¹ dk⁻¹ olarak elde edilmiştir. **Tablo 3'** te görüldüğü gibi NaBH₄' den H₂ üretimi için en yüksek HGR değeri 2751 H₂ mL g⁻¹ dk⁻¹ değeriyle PEI⁺ tarafından katalizlenen reaksiyonlardır. PEI⁺ ile katalizlenen reaksiyonlar, protonlanmamış PEI mikrojecterinden 4 kat daha iyi HGR değeri elde edilmiştir. Kuarternize PEI mikrojecterinden olan PEI-CH₃I, PEI-BrE, PEI-BrB, PEI-BrH ve PEI-BrO mikrojecterinde, modifiye ajan olarak kullanılan bromoalkanların karbon zincir uzunluğu arttıkça HGR değeri 2060 mL g⁻¹ dk⁻¹ tan 460 H₂ mL g⁻¹ dk⁻¹' ya kadar düşmüştür. Sonuç olarak, modifiye ajanlardaki karbon atom sayısı arttıkça kuarternize aminlerin NaBH₄' den H₂ üretimi için katalitik etkilerini azalmıştır.

Tablo 3. PEI ve PEI-M (M: CH₃I, BrE, BrB, BrH ve BrO) mikrojecteri katalizör olarak kullanarak NaBH₄' den H₂ üretimlerinin HGR değeri

Mikrojel	Hidrojen Üretim Hızı (HGR) (mL H ₂ g ⁻¹ dk ⁻¹)
PEI	668
PEI ⁺	2751
PEI-CH ₃ I	2060
PEI-BrE	1592
PEI-BrB	584
PEI-BrH	548
PEI-BrO	460

NaBH₄' den H₂ üretimi çalışmaları 10, 25 ve 50 mg PEI⁺ gibi farklı miktarlarda katalizör olarak araştırılmış ve **Şekil 28(a)**' da gösterilmiştir. H₂ üretimleri, 10 mg PEI⁺ kullanarak 600 sn (10 dk), 25 mg PEI⁺ kullanarak 360 sn (6 dk) ve 50 mg PEI⁺ kullanarak 210 sn (3.5 dk)' da tamamlanmıştır. Beklenildiği gibi katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon süresi kısalmıştır. Ancak katalizör miktarı 10 mg' dan 50 mg' a 5 kat arttırılmasına rağmen reaksiyon süresi 3 kat azalmıştır. Ek olarak, farklı miktarlardaki PEI⁺ ile katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretimleri için

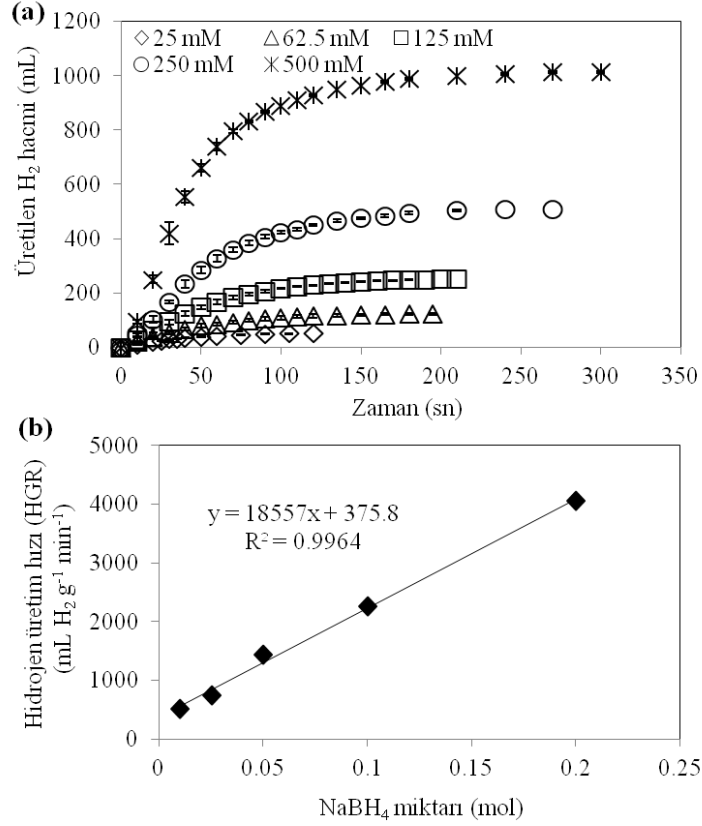
HGR değerleri hesaplanmıştır. Katalizör olarak PEI⁺ mikrojellerinin 10, 25 ve 50 mg için sırasıyla 5724, 4093, ve 2751 H₂ mL g⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmış ve katalizör miktarına (mg) karşı HGR değerleri **Şekil 28(b)**' de verilmiştir. Bu sonuçlardan, katalizör miktarı artmasıyla HGR değerleri düşüş göstermesine rağmen katalizör miktarının azalmasıyla reaksiyon süresinin arttığını belirlenmiştir. Bu verilere göre 50 mg PEI⁺ mikrojelleri ilerideki araştırmalar da katalizör olarak kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 28. (a) NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör miktarının etkisi ve (b) HGR değerlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI⁺ mikrojel, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).

NaBH₄ miktarının H₂ üretim reaksiyonlarındaki etkisini belirlemek için NaBH₄' den H₂ üretimleri, 20 mL metanol içerisindeki 25, 63, 125, 250 ve 500 mM NaBH₄ ile 50 mg PEI⁺ mikrojelleri katalizörlüğünde 25 °C ve 1000 rpm' de gerçekleştirilmiştir. **Şekil 29(a)** ise farklı miktarlardaki NaBH₄ kullanarak elde edilen H₂ üretim hacimleri ve reaksiyon süreleri grafiklerini vermektedir. Artan NaBH₄ miktarıyla hem reaksiyon süresi hem de elde edilen H₂ hacmi artmıştır. Aynı şartlarda, NaBH₄' den üretilen H₂ hacmi ve reaksiyon süreleri, 25 mM NaBH₄ için 52 mL H₂ 120 sn (2 dk), 63 mM NaBH₄ için 122 mL H₂ 180 sn (3 dk),

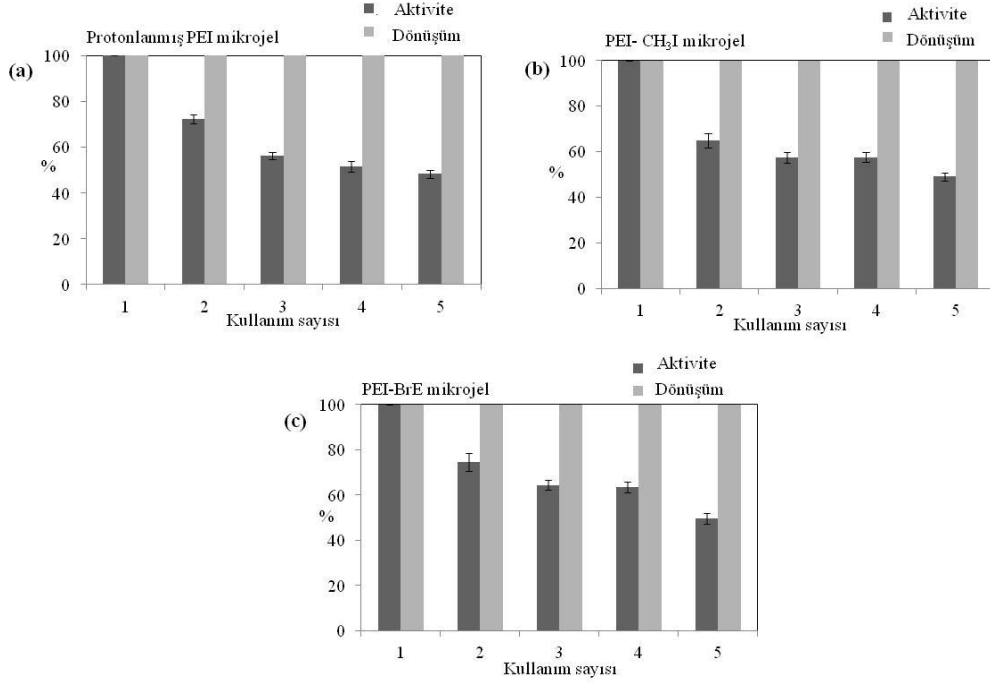
125 mM NaBH₄ için 251 mL H₂ 210 sn (3.5 dk), 250 mM NaBH₄ için 510 mL H₂ 270 sn (4.5 dk) ve 500 mM NaBH₄ için 1012 mL H₂ 300 sn (5 dk) olarak elde edilmiştir. Ayrıca, NaBH₄'ün mol miktarına karşı onların HGR değerleri **Şekil 29(b)**' de verilmiştir. **Şekil 29(b)**' de açıkça görüldüğü gibi HGR değerleri NaBH₄ miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır.



Şekil 29. (a) NaBH₄'ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde NaBH₄ miktarının etkisi ve **(b)** onların HGR değerleri (Reaksiyon şartları: 50 mg PEI⁺ mikroenjelleri, 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm).

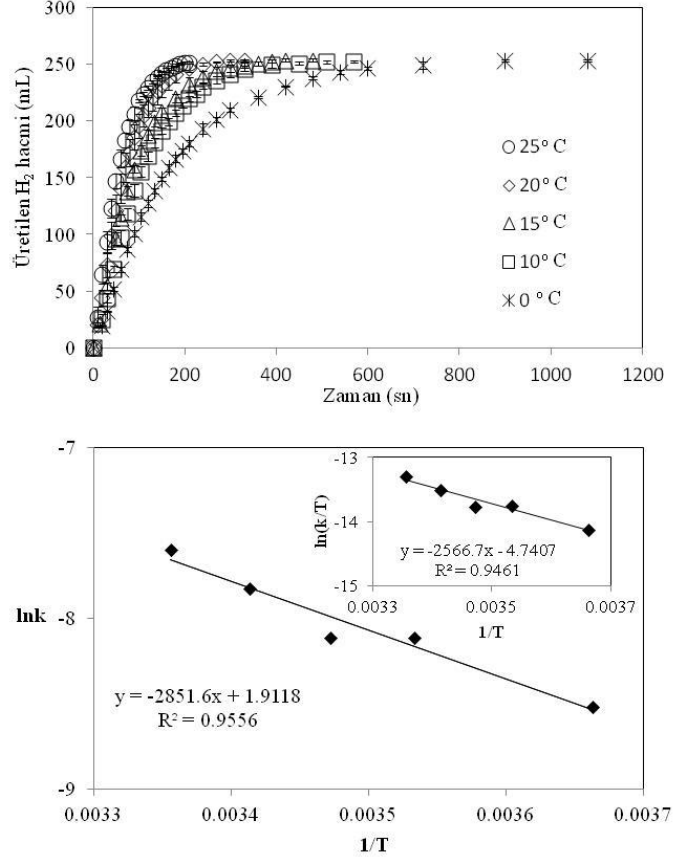
NaBH₄' den H₂ üretiminde, HGR değerleri ve reaksiyon süreleri bakımından daha avantajlı olduğu belirlenen katalizör olarak PEI⁺, PEI-CH₃I ve PEI-BrE mikroenjellerinin tekrar kullanım çalışmaları gerçekleştirilerek aktivasyon ve dönüşüm değerleri hesaplanarak ilgili grafikler **Şekil 30(a)**, **(b)** ve **(c)**' de gösterilmiştir. H₂ üretimleri her bir katalizör için aynı şartlar olan 50 mg katalizör, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır. PEI⁺, PEI-CH₃I ve PEI-BrE mikroenjelleri eşliğinde katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonlarında %100 dönüşüm gerçekleşmiş olup yaklaşık 252 mL H₂ üretilmiştir. **Şekil 30(a)**' da PEI⁺ mikroenjellerinin katalizlediği reaksiyonların aktivasyon değerleri, 1. H₂ üretim reaksiyonundan 5. H₂ üretim reaksiyonuna kadar

sırasıyla %100, %72±2.0, %56±1.6, %51±2.3, ve %48±1.8 değerleri bulunmuştur. Aktivasyon değerleri 1. H₂ üretim hızının her bir kullanımdaki üretim hızına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden de görüldüğü gibi 2. kullanımda aktivasyonda büyük bir düşüş gözlemlenmiştir. Devam eden katalizörün tekrar kullanımlarında katalitik aktivitedeki düşüş azalmıştır. Sonuç olarak 5. Kullanım sonunda PEI⁺ mikrojellerinin NaBH₄' den H₂ üretimindeki katalitik aktivitesi hala %50 düzeyinde kalmıştır ve PEI⁺ mikrojellerinin bu reaksiyonlar için uygun bir katalizör olarak kullanılabilceğini göstermektedir. **Şekil 30(b)**' da katalizör olarak PEI-CH₃I mikrojellerinin 1. H₂ üretim reaksiyondan 5. H₂ üretim reaksiyonuna kadar NaBH₄' den H₂ üretimin reaksiyonları için hesaplanan aktivite değerleri %100, %64±3.1, %57±3.1, %57±2.2, ve %49±1.9' dir. PEI-CH₃I mikrojelleri için elde edilen değerler, PEI⁺ mikrojelleri ile karşılaştırıldığında katalizörün 2. Kullanımlarında PEI⁺ mikrojeli PEI-CH₃I mikrojeliinden bir miktar daha iyi aktivite değerine sahip olsa da devam eden kullanımlarda yaklaşık aynı değerlerde aktiviteler hesaplanmıştır. **Şekil 30(c)** ise PEI-BrE mikrojelleriyle katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizörün tekrar kulandan hesaplanan aktivite değerleri gösterilmiştir. Bunlar ilk kullanımdan son kullanıma (1.' den 5. ye) sırasıyla %100, %74±4.1, %64±2.1, %63±2.4 ve %49±2.4 olarak hesaplanmıştır. Yine bu değerler, PEI⁺ ve PEI-CH₃I mikrojeli ile karşılaştırıldığında, 2. Kullanım için PEI⁺ mikrojeliyle yaklaşık aynı değer elde edilse de bundan sonraki kullanımlar için üç katalizör içinde yaklaşık olarak aynı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 30. NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretiminde katalizör olarak **(a)** protonlanmış PEI⁺, **(b)** PEI-CH₃I, ve **(c)** PEI-BrE mikrojellerinin tekrar kullanımı (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojel, 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 1000 rpm)

PEI⁺ mikrojelleri ile katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonları 0-25 °C arasında yürütülmüş ve değişik sonuçlar **Şekil 31(a)**' de verilmiştir. Reaksiyonlar 0, 10, 15, 20 ve 25 °C sıcaklıklarında sırasıyla 900 sn (15 dk), 510 sn (8.5 dk), 420 sn (7 dk), 300 sn (5 dk) ve 210 sn (3.5 dk)' da tamamlanmıştır. Burada, H₂ üretimi reaksiyonları düşük bir sıcaklık olan 0 °C' de dahi yürütülmesi, NaBH₄' den H₂ üretimi çalışmaları için önemli bir avantaj olarak gösterilebilir. **Şekil 31(b)**' de PEI⁺ mikrojellerinin katalizlediği NaBH₄' den H₂ üretimden elde edilen verilerle lnk-1/T ve ln(k/T)-1/T grafikleri verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yürütülen H₂ üretimi verileri kullanılarak Ea, ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. Ea değeri Arrhenius denkleminde lnk-1/T grafiği çizdirilerek, ΔH[#] ve ΔS[#] değerleri ise Eyring denkleminde ln(k/T)-1/T grafiği çizdirilerek hesaplanmıştır.



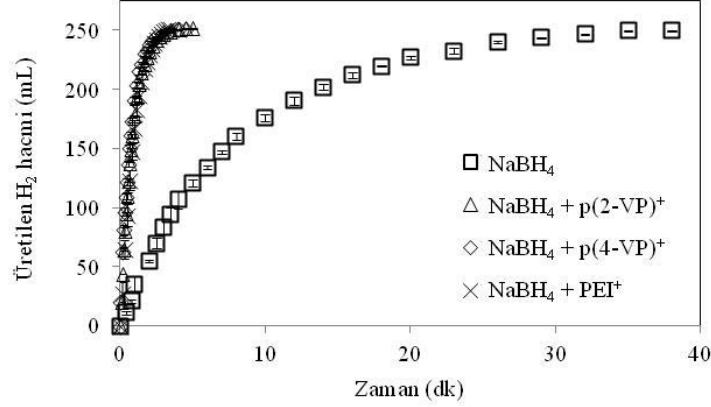
Şekil 31. (a) NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimine sıcaklığın etkisi **(b)** lnk-1/T (Arrhenius eşitliği) ve **(c)** ln(k/T)-1/T (Eyring eşitliği) (Reaksiyon şartları: 50 mg mikrojeli, 125 mM NaBH₄, 20 mL metanol, 1000 rpm)

PEI⁺ mikrojelleriyle katalizlenen NaBH₄' den H₂ üretim reaksiyonları için E_a değeri 23.7 kJ mol⁻¹, ΔH[#] değeri 20.9 kJ mol⁻¹ ve ΔS[#] değeri -158 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yine bu değerler NaBH₄ hidroliz veya metanol çözeltilerindeki metal nanopartikül katalizör varlığındaki H₂ üretim reaksiyonları ile karşılaştırılabilir seviyededir (Hannauer vd., 2010; Xu vd., 2012; Sahiner vd.; 2015).

4.5 Protonlanmış p(2-VP) ve Protonlanmış p(4-VP) Nanopartikülleri ile Protonlanmış PEI Mikrojellerinin NaBH₄' den H₂ Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılarak Karşılaştırılması

Katalizörsüz ve katalizör olarak protonlanmış p(2-VP) (p(2-VP)⁺) nanopartikülleri, protonlanmış p(4-VP) (p(4-VP)⁺) nanopartikülleri ile protonlanmış PEI (PEI⁺) mikrojelleriden 50' şer mg, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm' de, NaBH₄' den H₂ üretimleri gerçekleştirilerek katalizörlerin performansları

karşılaştırılmış ve **Şekil 32'** de gösterilmiştir. Daha öncede verildiği gibi katalizörsüz H₂ üretimi 35 dk' da tamamlanmaktadır. Ancak, H₂ üretimi reaksiyon süresi p(2-VP)⁺ katalizörlüğünde 4.5 dk' ya, p(4-VP)⁺ katalizörlüğünde 4 dk' ya ve PEI⁺ katalizörlüğünde 3.5 dk' ya düşmektedir. Her üç katalizörde yaklaşık 9 kat daha kısa sürede reaksiyonun tamamlanmasını sağlamışlardır.



Şekil 32. NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak p(2-VP)⁺ nanopartikülü, p(4-VP)⁺ nanopartikülü ve PEI⁺ mikrojelinin karşılaştırılması (Reaksiyon şartları: 50 mg katalizör, 125 mM NaBH₄ 20 mL metanol, 25 °C, 1000 rpm)

Bu üç katalizörde NaBH₄' den H₂ üretiminde katalizör olarak oldukça iyi aktivite gösterdiği elde edilen verilerden anlaşılmaktadır. Bu reaksiyonlar için katalitik aktivite değerleri sırasıyla, PEI⁺, p(4-VP)⁺ ve p(2-VP)⁺ olarak sıralanır.

4.5 Sentezlenen Kuarternize ve Protonlanmış PILC Katalizörlerin Literatürdeki Çalışmalarla Karşılaştırılması

Literatürdeki NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimi çalışmalarında metal ve metal kompozitler katalizör olarak kullanılmıştır. Bu proje ile metal ve metal kompozit katalizörlere alternatif, PILC malzemeler hazırlanmış ve NaBH₄' den H₂ üretiminde katalitik etkileri araştırılmıştır. **Tablo 4'** de sentezlenen PILC katalizörleri için hesaplanmış HGR ve Ea değerleri literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır. **Tablo 4'** de görüldüğü gibi NaBH₄' ün metanoldeki çözeltisinden H₂ üretimi için önceki çalışmalarda katalizör kullanmadan gerçekleştirilen H₂ üretimi reaksiyonlarının Ea değerleri 52.96 kJ mol⁻¹ (Lo vd., 2009) ve 62.99 kJ mol⁻¹ (Xu vd., 2012) olarak bulunmuştur. Ancak, hazırlanan metal ve onları kompozitleri katalizörler ile reaksiyonun Ea değerleri yaklaşık 7-51 kJ mol⁻¹ arasında hesaplanmıştır. Bu katalizörler ve Ea değerleri sırasıyla; Fe-B NPs için 7.02 kJ mol⁻¹, Co-TiO₂ için 20.4 kJ mol⁻¹, P/boehmite için 21.6 kJ mol⁻¹

¹, Co/Al₂O₃ için 21.89 kJ mol⁻¹, Ni₂P-sol-gel için 24.9 kJ mol⁻¹, CoCl₂ için 25.21-29.07 kJ mol⁻¹, NiCl₂ için 26 kJ mol⁻¹, Ni₂P-TPR için 44.5 kJ mol⁻¹, Ru/Al₂O₃ için 51.0 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Metal katalizörler kullanılarak metanolde NaBH₄' den H₂ üretimi reaksiyonları için Ea değerleri genellikle 20-30 kJ mol⁻¹ arasında elde edilmiştir. Bu projede NaBH₄'ün metanol çözeltisinden H₂ üretimi için literatürdeki metal katalizör yerine IL katalizörler hazırlanmış ve bunlar arasında en iyi performansları gösteren katalizörlerin Ea değerleri hesaplanmıştır. P(2-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü için Ea değerli 20.84±0.76 kJ mol⁻¹, p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartikülü için Ea değeri 13.78±0.23 kJ mol⁻¹, p(C₆VImBr) mikrojeli için Ea değeri 34.30±0.08 kJ mol⁻¹ ve PEI⁺ mikrojeli için Ea değerli 23.7 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu Ea değerleri ile literatürdeki Ea değerleri karşılaştırdığımızda sonuçların karşılaştırılabilir hatta birçok metal katalizörden daha iyi olduğu görülmektedir.

Ayrıca literatürde var olan bazı katalizörlerin metanolde NaBH₄' den H₂ üretimi için HGR değerleri, Co/Al₂O₃ 210 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹, Ni₂P-sol-gel 7140 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹, Ni₂P-TPR 3700 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹, Ru/Al₂O₃ 204.3 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ olarak verilmiştir. Bu proje kapsamında p(2-VP)⁺⁺C₆, p(4-VP)⁺⁺C₆, p(C₆VImBr), PEI-CH₃I ve PEI⁺ katalizörlüğündeki H₂ üretimleri için HGR değerleri sırasıyla, 5433±141, 9125±177, 5871±100, 2060 ve 4000 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ bulunmuştur. Yine elde edilen HGR değerleri literatürdeki değerler ile karşılaştırılabilir hatta p(4-VP)⁺⁺C₆ nanopartiküllerinin HGR değeri (9125±177 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹) **Tablo 4**' teki HGR değerli arasındaki en yüksek değer olmuştur.

Tablo 4. Literatürde hazırlanan katalizörlerin çözücü olarak metanol içerisinde yapılan NaBH_4 ' den H_2 üretimi reaksiyonları için E_a ve HGR değerlerinin karşılaştırılması

Katalizör	NaBH_4 miktarı	Metanol hacmi (mL)	$\text{HGR}_{\text{maksimum}}$ ($\text{mL H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ mol^{-1})	Referanslar
Fe-B NPs	1000 mg	100	-	20 – 50	7.02	(Oconvd., 2013)
Co-TiO ₂	125 mg	2	-	(-20) – 50	20.4	Hannauer vd., 2010)
P/boehmite	500 mg	10	-	0 – 30	21.6	(Xu vd., 2014)
Co/Al ₂ O ₃	500 mg (6.2wt%)	10	210	0 – 40	21.89	(Xu vd., 2012)
Ni ₂ P-sol-gel	1 wt%	15	7140	0 – 40	24.9	(Yan vd., 2015)
CoCl ₂	40 mg	18	-	(-20) – 50	25.21 – 29.07	(Lo vd., 2009)
NiCl ₂	100 mg	2.5 – 30	-	0 – 60	26	(Ramyavd., 2013)
Ni ₂ P-TPR	1 wt%	15	3700	0 – 40	44.5	(Yan vd., 2015)
Ru/Al ₂ O ₃	1-30 wt%	15	204.3	0 – 35	51.0	(Su vd., 2012)
Katalizörsüz-1	40 mg	18	-	(-20) – 50	52.96	(Lo vd., 2009)
Katalizörsüz-2	500 mg	10	-	0 – 40	62.99	(Xu vd., 2012)
P(2-VP)**C ₆	500 mM	20	5433±141	0 – 40	20.84±0.76	Bu çalışmada
P(4-VP)**C ₆	125-500 mM (96.5-386 mg)	20	9125±177	0 – 40	13.78±0.23	Bu çalışmada
P(C ₆ VImBr)	125-500 mM (96.5-386 mg)	20	5871±100	0 – 40	34.30±0.08	Bu çalışmada
PEI-CH ₃ I	125 mM (96.5 mg)	20	2060	0 – 25	-	Bu çalışmada
PEI*	125-500 mM (96.5-386 mg)	20	2751-4000	0 – 25	23.7	Bu çalışmada



5. SONUÇLAR

Bu proje kapsamında NaBH_4 'ün metanol içerisinde H_2 üretimleri literatürdeki metal katalizör yerine sentezlenen PILC katalizörler ($\text{P}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_n$ ($n= 2, 4$ veya 6) vb.) kullanılmış ve bunların katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Hazırlanan PILC katalizörlerin H_2 üretim performansları katalizör türü, katalizör miktarı, NaBH_4 miktarı, katalizördeki anyon türü, tekrar kullanımı, çözücü türü, sıcaklık vb olarak araştırılmıştır. Katalizör olarak $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_n$ ($n= 2, 4$ veya 6) arasında $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri ve $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_n$ ($n= 2, 4$ veya 6) arasında $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ nanopartikülleri NaBH_4 ' den H_2 üretimlerinde bir miktar daha iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. Bu yüzden sonraki parametreler bu nanopartiküller kullanılarak yapılmıştır. PEI esaslı mikrojeller arasında da PEI⁺ mikrojeli NaBH_4 ' den H_2 üretimlerini hazırlanan diğer PILC PEI katalizörlere göre daha iyi katalizlemiştir. H_2 üretimlerinde PILC katalizör miktarı arttıkça reaksiyon süresi kısalmış ancak HGR değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göre en uygun katalizör miktarı olarak 50 mg kullanılması uygun bulunmuştur ve araştırmalara bu şekilde devam edilmiştir. H_2 üretimlerinde 20 mL metanol içerisinde 25-500 mM arası NaBH_4 çözeltileri hazırlanarak kullanılmış ve artan NaBH_4 miktarına karşılık reaksiyonların HGR değerleri de doğrusal olarak artış göstermiştir. Hazırlanan PILC katalizörlerin anyonu, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ ve $[\text{SCN}]^-$ gibi anyonlarla değiştirilerek NaBH_4 ' den H_2 üretiminde katalitik etkileri araştırılmıştır. Ancak elde edilen sonuçlardaki reaksiyon tamamlanma süreleri yaklaşık olarak aynı olduğu belirlenmiştir. Metanol çözücüsü içerisinde NaBH_4 ' den H_2 üretimleri hazırlanan PILC katalizörleri eşliğinde üst üste 5 kez kullanılarak dönüşüm ve aktivasyon değerleri hesaplanmıştır. Tüm katalizörler için dönüşüm değerleri yaklaşık %100 olarak hesaplanmıştır. Bir başka deyişle her bir H_2 üretiminde teorik olarak elde edilmesi gereken H_2 hacimleri elde edilmiştir (252-256 mL). Aktivasyon değerleri ise katalizörün 2. kullanımında yaklaşık %65-75 arasına düşmüş devam eden kullanımlarda ise bu değer bir miktar daha azalmıştır. Ancak, hazırlanan PILC katalizörler NaBH_4 ' den H_2 üretiminde 5. kullanımda sonra hala yaklaşık %50 değerlerinde aktivasyonlarını korudukları gözlemlenmiştir. NaBH_4 ' den H_2 üretimleri metanol, etanol ve etilen glikol içerisinde gerçekleştirilerek çözücünün etkisi araştırılmıştır. Öncelikle katalizörsüz metanol, etanol ve etilen glikol içerisinde H_2 üretimleri incelenmiş ve etanolde neredeyse hiç H_2 üretilmemişken, etilen glikolde yapılan H_2 üretimi metanol yapılandan yaklaşık 3 kat daha hızlı ilerlemiştir. Ancak, PILC katalizörler, $\text{p}(2\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ ve $\text{p}(4\text{-VP})^{++}\text{C}_6$ ile reaksiyon katalizlediğimizde etilen glikolde NaBH_4 ' den H_2 üretimi, katalizörsüz gerçekleştirilen H_2 üretimden çok az bir miktar daha kısa sürede tamamlanmıştır.

Bu rağmen p(2-VP)⁺⁺C₆ ve p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde metanol içerisinde yürütülen NaBH₄' den H₂ üretimi reaksiyonları katalizörsüz reaksiyonlara göre p(2-VP)⁺⁺C₆ için yaklaşık 3 kat ve p(4-VP)⁺⁺C₆ için yaklaşık 7 kat daha kısa sürede tamamlanmıştır. Bu sonuçlara göre hazırlanan PILC katalizörler metanol içerisinde etanol ve etilen glikolden daha iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. PILC katalizörler E_a, ΔH[#] ve ΔS[#] değerleri hesaplanması ve reaksiyonun sıcaklıkla arasındaki ilişkiyi belirlemek için PILC katalizörleri eşliğinde farklı sıcaklıklarda NaBH₄' ün metanol içerisindeki çözeltilisinden H₂ üretimi reaksiyonları araştırılmıştır. Reaksiyonlar -20 °C' den 45 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Burada 0 °C' in altındaki sıcaklıklarda da reaksiyonlar araştırılmış ve PILC katalizörlerin reaksiyon hızının bir miktar düşmesine rağmen H₂ üretim reaksiyonları bu sıcaklıklarda dahi katalizlediği belirlenmiştir. PILC katalizörlerin E_a değerleri 14-34 kJ mol⁻¹ arasında hesaplanmıştır. Bu değerler, literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve literatürdeki birçok metal katalizörlerden bile daha düşük E_a değerleri bulunduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak PILC katalizörler için HGR değerleri 2000-9000 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ arasında bulunmuştur. Yine bu HGR değerleri de literatürdeki çoğu HGR değeriyle karşılaştırılabilir olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle, p(4-VP)⁺⁺C₆ katalizörlüğünde metanol içerisinde yürütülen NaBH₄' den H₂ üretimi için hesaplanan HGR değeri, 9125±177 mL H₂ g⁻¹ dk⁻¹ literatüre kıyasla oldukça iyi bir değerdir. Literatürdeki NaBH₄' den H₂ üretimi için kullanılan katalizörler metal veya metal kompozitleri içermektedir. Bu proje kapsamında ise hazırlanan PILC katalizörler ise metal içermemektedir ve metal katalizörlerle karşılaştırılabilecek değerlerde E_a ve HGR değerlerine sahiptir. Bilindiği gibi metal katalizörlerin hazırlama süreçleri, maliyetleri, metallerin yükseltgenmesi ile aktivasyonları yitirmeleri ve hatta toksik olma gibi olumsuz yönleri mevcuttur. Ancak bu çalışmada metal içermeyen PILC katalizör kullanılarak bu olumsuz etmenlerden tamamen uzaklaşılacaktır. Dahası PILC katalizörler ile ilgili araştırmalar daha da derinleştirilerek yakıt hücrelerinde alternatif kullanımları olabileceği düşünülmektedir. Böylece hem yakıt olarak hem de katalizör olarak temiz ve yenilenebilir bir enerji sistemi olarak NaBH₄' den H₂ üretimi daha da geliştirilebilir.



TÜBİTAK

KAYNAKLAR

Alcalde, E., Dinarès, I., Ibáñez A., Mesquida N. 2012. “A Simple Halide-to-Anion Exchange Method for Heteroaromatic Salts and Ionic Liquids”, *Molecules*, 17, 4007-4027.

Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M. 2000. “Safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.

Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M. 2000. “A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.

Arzac, G. M., Fernandez A. 2015 “Hydrogen production through sodium borohydride ethanolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5326-5332.

Aupoix, A., Pegot, B., Vo-Thanh, G. 2010. “Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation”, *Tetrahedron*, 66, 1352-1356.

Berg M., Hudson P. 1992. “Rehabilitating the industrial revolution”, *The Economic History Review*, 45, 24-50.

Berthod, A., Ruiz-Angel, M., Carda-Broch, J. S. 2008. “Ionic liquids in separation techniques”, *Journal of Chromatography A*, 1184, 6-18.

Biniwale, R.B., Rayalu, S., Devotta, S., Ichikawa, M. 2008. “Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply” *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 360–365.



Chandra, M., Xu, Q. 2006. "A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane", *Journal of Power Sources*, 156, 190-194.

Croswell, Ken. 1996. *Alchemy of the Heavens*. Anchor. ISBN 0-385-47214-5.

Cui, Z., Guo, Y., Ma, J. 2016. "In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis" *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 1592-1599.

Dalebrook, A. F., Gan, W., Grasmann, M., Moret, S., Laurenczy, G. 2013. "Hydrogen storage: Beyond conventional methods", *Chemical Communications*, 49, 8735-8751.

Dellano-Paz, F., Calvo-Silvosa, A., Antelo, S. I., Soares I. 2015. "The European low-carbon mix for 2030: The role of renewable energy sources in an environmentally and socially efficient approach", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 48, 49-61.

Demirci, S., Sel, K., Sahiner, N., 2015. "Ionic liquid colloids based on PEI for versatile use", *Separation and Purification Technology*, 155, 66–74.

Earle, M. J., Seddon, K. R. 2009. "Ionic liquids. Green solvents for the future" *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1391-1398.

Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. V. K., Brennecke, J. F. 2004. "Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49, 954-964.

Galán Sánchez, L. M., Espel, J. R., Onink, F., Meindersma, G. W., De Haan, A. B. 2009. "Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids", 54, 2803-2812.

Galiński, M., Lewandowski, A., Stepniak, I. 2006. "Ionic liquids as electrolytes", *Electrochimica Acta*, 51, 5567-5580.



Green, O., Grubjesic, S., Lee, S., Firestone, M. A. 2009. "The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials", *Polymer Reviews*, 49, 339-360.

Hannauer, J., Demirci, U. B., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J. M., Miele, P. 2010. "Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride", *Energy & Environmental Science*, 3, 1796–1803.

Ho, T. D., Zhang, C., Hantao, L. W., Anderson, J. L. 2014. "Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives", *Analytical Chemistry*, 86, 262-285.

Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., Muthaiah, A. 2007. "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst", *Journal of Power Sources*, 173, 450-457.

Kaufman, C. M., Sen B. 1985. "Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts", *Dalton transactions*, 307, 307-313.

Khupse, N. D., Kumar A. 2010. "Ionic liquids: New materials with wide applications", *Indian Journal of Chemistry*, 49A, 635-648.

Kim, M.-S., Lim, S., Chaudhari, N.K., Fang, B., Bae, T.-S., Yu, J.-S. 2010. "Effect of pH on electrocatalytic property of supported PtRu catalysts in proton exchange membrane fuel cell", *Catalysis Today*, 158, 354–360.

Krishnan, P., Yang, T.-H., Lee, W.-Y., Kim, C.-S. 2005 "PtRu-LiCoO₂ - An efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", *Journal of Power Sources*, 143, 17–23.

Li, Q., Chen, Y., Lee D. J., Li, F., Kim H. 2012. "Preparation of Y-zeolite/CoCl₂ doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production", *Energy*, 38, 144-150.



Li, C., Peng, P., Zhou, D. W., Wan, L. 2011. "Research progress in LiBH_4 for hydrogen storage: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 14512-14526.

Liu, B. H. , Li, Q. 2008. "A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7385-7391.

Lo, C.-t. F., Karan, K., Davis, B. R. 2009. "Kinetic Assessment of Catalysts for the Methanolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Generation" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 5177–5184.

Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A., Matthews, M.A. 2009. "Hydrogen Generation from Chemical Hydrides", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3703–3712.

Mecerreyes D. 2011. "Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes", *Progress in Polymer Science*, 36,1629-1648.

Ocon, J. D., Tuan, T. N., Yi, Y., de Leon R. L., Lee, J. K., Lee, J. 2013. "Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles", *Journal of Power Sources*, 243, 444-450.

Omer A. M. 2008. "Energy, environment and sustainable development", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 2265–2300.

Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S. 2011. "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1513–1524.

Ramya, K., Dhathathreyan, K. S., Sreenivas, J., Kumar, S., Narasimhan, S. 2013. "Hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride", *International Journal Of Energy Research*, 37, 1889-1895.

Richardson, B. S., Birdwell J. F., Pin F. G., Jansen J. F., Lind R. F. 2005. "Sodium borohydride based hybrid power system", *Journal of Power Sources*, 145, 21-29.



Rohm and Haas. "The Sodium Borohydride Digest". http://www.dow.com/http://www.dow.com/assets/attachments/industry/pharma_medical/chemical_reagents/reducing_agents/sodium_borohydride_digest.pdf. Son erişim tarihi: 26/04/2016.

Sahiner, N. 2013. "Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis", *Progress in Polymer Science*, 38, 1329-1356.

Sahiner, N., Yasar A. O. 2014. "Monodispersed p(2-VP) and p(2-VP-co-4-VP) particle preparation and their use as template for metal nanoparticle and as catalyst for H₂ production from NaBH₄ and NH₃BH₃ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10476-10484.

Sahiner, N., Yasar, A. O. 2016. "Co nanoparticle decorated magnetic core, polymeric ionic liquid shell composites for H₂ production" *Fuel Processing Technology*, 144, 124-131.

Schlapbach, L., Züttel, A. 2001. "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, 414, 353-358.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., Hyde, E. K. 1953. "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen", *Journal of the American Chemical Society*, 75, 215-219.

Seddon K. R. 1997. "Ionic liquids for clean technology", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 351-356.

Sims R.E.H. 2004. "Renewable energy: a response to climate change", *Solar Energy*, 76, 9–17.

Su, C.-C., Lu, M.-C., Wang, S.-L., Huang, Y.-H. 2012, "Ruthenium immobilized on Al₂O₃ pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride", *RSC Advances*, 2, 2073–2079.



Sun, D., Mazumder, V., Metin, O., Sun, S. 2011. "Catalytic hydrolysis of ammonia borane via cobalt palladium nanoparticles", *ACS Nano*, 5, 6458-6464.

Texter, J. 2012. "Anion responsive imidazolium-based polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 33, 1996-2014.

Wang, X., Sun, S., Huang, Z., Zhang, H., Zhang S. 2014. "Preparation and catalytic activity of PVP-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles for hydrogen generation from hydrolysis of basic NaBH_4 solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 905-916.

Welton T. 1999. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", *Chemical Reviews*, 99, 2071-284.

Xu, D., Zhang, Y., Cheng, F., Zhao L. 2014. "Enhanced hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride in the presence of phosphorus modified boehmite", *Fuel*, 134, 257–262.

Xu, D., Zhao, L., Dai, P., Ji, S. 2012. "Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalys", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, 488–494.

Yan, K., Li, Y., Zhang, X., Yang X., Zhang, N., Zheng, J., Chen, B., Smith, K. J. 2015. "Effect of preparation method on $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalytic activity for NaBH_4 methanolysis and phenol hydrodeoxygenation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 16137–16146.

Yang, Y.-W., Lu, Z.-H. , Chen, X.-S. 2015. "Cu-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis and methanolysis of ammonia borane", *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 30, 30, sup2, A89-A93.

Zhang J., Liu J., Zuo Y., Wang R., Xiong Y. 2015. "Preparation of Thermo-Responsive Poly(ionic liquid)s-Based Nanogels via One-Step Cross-Linking Copolymerization", *Molecules*, 20, 17378-17392



Zhao, J., Ma, H., Chen J. 2007. "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using carbon-supported Co-B as catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4711- 4716.

Zheng Z.J., Pan C.Y., Wang D., Liu Y., 2005. "Michael addition polymerizations of trifunctional amines with divinyl sulfone", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 2182-2189.

Zhuang, D.-W., Dai, H.-B., Wang, P. 2013, "Hydrogen generation from solvolysis of sodium borohydride in ethylene glycol–water mixtures over a wide range of temperature", *RSC Advances*, 3, 23810-23815.

Züttel A. 2004. "Hydrogen storage materials", *Naturwissenschaften*, 91, 157-172.

Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, Ph., Emmenegger, Ch. 2003. " LiBH_4 a new hydrogen storage material", *Journal of Power Sources*, 118, 1-7.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NURETTİN ŞAHİNER
Proje No:	115M021
Proje Başlığı:	Kimyasal Hidrürlerden H ₂ Üretimi İçin Metal Nanopartiküllere Alternatif Polimerik İyonik Sıvı Kolloidal Katalizörler
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ÇANAKKALE ONSEKİZ MART Ü. FEN EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/05/2015 - 15/05/2016
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	28679.2
Öz:	<p>Bu projede, hidrojen gazı (H₂) üretiminde metal ve metal kompozit katalizörlere alternatif olarak polimer iyonik sıvı kolloid (PILC) nanonopartiküller ve mikrojeller katalizör olarak kullanılmıştır. PILC katalizörler, poli(2-vinilpridin) (p(2-VP)), poli(4-vinilpridin) (p(4-VP)) nanopartiküllerinin kuarternize edilerek sırasıyla p(2-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri ve p(4-VP)⁺⁺C_n (n= 2, 4 veya 6) nanopartikülleri hazırlanmıştır. Ayrıca, iyonik sıvı (IL) monomer olarak 1,n-heksandiil-3,3?-bis-1-vinil imidazolyum bromür ([C_nVImBr] (n= 4, 6 veya 10)) kullanarak da kuarternize p(C_nVImBr) (n= 4, 6 veya 10) mikrojelleri hazırlanmıştır. Kuarternize edilmiş PILC nanopartiküller, poli(2-vinilpridin)-dibromoetan (p(2-VP)⁺⁺C₂), poli(2-vinilpridin)-dibromobütan (p(2-VP)⁺⁺C₄), poli(2-vinilpridin)-dibromoheksan (p(2-VP)⁺⁺C₆), poli(4-vinilpridin)-dibromoetan (p(4-VP)⁺⁺C₂), poli(4-vinilpridin)-dibromobütan (p(4-VP)⁺⁺C₄), poli(4-vinilpridin)-dibromoheksan (p(4-VP)⁺⁺C₆) nanopartikülleri ve poli(vinil imidazol)-dibromobütan (p(C₄VImBr)), poli(vinil imidazol)-dibromoheksan (p(C₆VImBr)) ve poli(vinil imidazol)-dibromodekan (p(C₁₀VImBr)) mikrojelleri sentezlenmiştir. PEI mikrojellerinin modifiye edilmesiyle, polietilenimin-metiliyodür (PEI-CH₃I), polietilenimin-bromoetan (PEI-BrE), polietilenimin-bromobütan (PEI-BrB), polietilenimin-bromoheksan (PEI-BrH) ve polietilenimin-bromooktan (PEI-BrO) mikrojelleri sentezlenmiştir. Protonlanmış PILC? ler, poli(2-vinilpridin)-HCl (p(2-VP)⁺) nanopartikülleri, poli(4-vinilpridin)-HCl (p(4-VP)⁺) nanopartikülleri ve polietilenimin-HCl (PEI⁺) mikrojelleri ilgili nanopartiküllerin 0.5 M HCl ile muamele edilmesi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bu PILC nanopartiküllerin ve mikrojellerin karakterizasyonları, yapısal analiz için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), boyut analizi için Dinamik Işık Saçılması (DLS), yüzey yüklerinin belirlenmesi için Zeta Potansiyeli ölçümleri ve boyut ve morfoloji analizleri için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Optik Mikroskop kullanarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PILC? lerin sodyumborhidür (NaBH₄)? den H₂ üretiminde katalitik performanslarını belirlemek için, PILC katalizörün türü, katalizör miktarı, NaBH₄ miktarı, PILC katalizördeki anyon türü, katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği, çözücü türü, sıcaklık gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır. PILC nanopartikül ve mikrojeller katalizörleri olarak kullanılarak NaBH₄? den H₂ üretimlerinin hidrojen üretim hızı (HGR) değerleri 2000-10000 mL H₂ g-1 dk-1 arasında ve aktivasyon enerjileri (E_a) değerleri 13-34 kJ mol⁻¹ arasında hesaplanmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan PILC nanopartiküller ve mikrojel katalizörler, NaBH₄?den H₂ üretiminde literatürdeki kullanılan metal ve metal kompozit katalizörlerle karşılaştırılabilir H₂ üretim hızı (HGR) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Polimerik iyonik sıvı kolloidal (PILC) katalizör, H ₂ üretimi, metallere alternatif katalizör.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır