T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ ÇİMENTO TÜRLERİ ÜZERİNE YÜKLENMİŞ GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ: SODYUM BORHİDRÜR METANOLİZİNDE KATALİZÖR VE İNŞAAT ALANINDA YAPI MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hava Yıldırım

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Sibel DUMAN

BİNGÖL-2025

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgilerinden faydalandığım yanında çalışmaktan gurur duyduğum her konuda bana destek veren ve sabır gösteren değerli hocam Prof. Dr. Sibel DUMAN'a teşekkür ediyorum.

Ders dönemi ve laboratuvar çalışmaları esnasında bilgilerini benden esirgemeyen Kimya bölümünün değerli hocalarına, araştırma görevlilerine ve birlikte çalışmaktan zevk aldığım yüksek lisans arkadaşlarıma, ayrıca tez süresi boyunca BAP-FEF.2024.005 no'lu proje ile maddi olarak destekleyen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri(BÜBAP)'a ve Bingöl Üniversitesi'ne teşekkür ediyorum.

Son olarak bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen anneme, babama ve erkek kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Hava YILDIRIM

Bingöl 2025

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ v
ŞEKİLLER LİSTESİ vii
TABLOLAR LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xii
1. GİRİŞ 1
1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Hidrojen Enerjisi 3
1.2. Hidrojen Depolamada Farklı Konseptler 5
1.2.1. Yeşil Hidrojen 5
1.2.2. Gri Hidrojen 6
1.2.3. Mavi Hidrojen 6
1.2.4. Turkuaz Hidrojen 6
1.3. Hidrojen Üretimi İçin Sodyum Borhidrür Substratı 6
1.4. Katalizörler 7
1.4.1. Çimento 8
2. KAYNAK ÖZETLERİ 10
2.1. $NaBH_4$'ün Metanolizi Yönünden Literatür İncelemesi 10
2.2. Kimyasal Katkılı Yüksek Performanslı Beton Üretiminin (YPB) Geliştirilmesi Açısından Literatür İncelemesi 13
3. MATERYAL VE YÖNTEM 16
3.1. MNPs@CEM: $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi 16
3.1.1. Araştırma Materyali 16
3.1.2. Araştıma Metodu 16
3.1.3. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin ve $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizinden Oluşan Yan Ürünlerin Karakterizasyonu 18
3.1.4. NiNPs@CEM-n'nin In-situ Sentezi ve Aynı Anda $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi 19

3.1.5. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Metal Yüklenmesinin Etkisi 19
3.1.6. Katalitik Metanoliz Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisi 20
3.1.7. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Çimento Miktarının Etkisi 20
3.1.8. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi ve Katalizörlerin Yaşam Ömrünün Hesaplanması 20
3.1.9. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizinin 1,10-fenantrolin ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi 21
3.1.10. $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Elde Edilen NiNPs@CEM-n'nin İzole Edilebilirliğinin, Yeniden Kullanılabilirliğinin ve Metal Sızdırma Özelliğinin Belirlenmesi 21
3.2. MNPs@CEM: Yapı Malzemesi Olarak Kullanımı 22
3.2.1. Materyal 22
3.2.2. Yöntem 23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 25
4.1. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Sentezi ve Karakterizasyonu 25
4.2. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Kinetik Çalışmalar Üzerindeki Etkileri 33
4.2.1. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Metal Yüklenmesinin Etkisi 34
4.2.2. Katalitik Metanoliz Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisi 35
4.2.3. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Çimento Miktarının Etkisi 36
4.2.4. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi 37
4.2.5. NiNPs@CEM-n'lerinin Katalitik Ömrünün Belirlenmesi 40
4.2.6. NiNPs@CEM-n'leri Tarafından Katalize Edilen $NaBH_4$ Metanolizinin Zehirlenme Testleri 40

4.2.7. $NaBH_4$ Metanolizi Boyunca NiNPs@CEM-n'lerinin Yeniden Kullanımı Ve Liç Testleri 41
4.3. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Mekanik Çalışmalar Üzerindeki Etkileri 43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 51
KAYNAKLAR 54

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\Delta H^{\#}$	: Aktivasyon Entalpileri
$\Delta S^{\#}$	: Standart Aktivasyon Entropileri
AB	: Amonyak Boran
A-TiO_2	: Anataz
ATR	: Otomatik Termal Reformlamadır
CCS	: Karbon Yakalama ve Depolama
CCU	: Karbon Yakalama ve Kullanımı
DMAB	: NH_3BH_3; dimetilamin-boran
Ea	: Aktivasyon Enerjileri
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HB	: Me_2NHBH_3; hidrazin boran
HGR	: Hidrojen Üretim Hızı
HVFA	: Yüksek Hacimli Uçucu Kül
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LS	: Lignosülfonatın
MA	: Microcystis Aeruginosa
MNPs@CEM	: M=Cu, Ni, Pd, Ru vs ve CEM= Çimento türleri
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
$NaBH_4$	: Sodyum Borohidrit
NiNPs	: Nikel Nanopartikülleri
PAA	: Poli (Amino Asit) Tipi Makromolekül
PEI	: Polietilenimin
PVP	: Poli(vinilpirolidin)
RA-TiO_2	: Rutil-Anataz
RHA	: Pirinç Kabuğu Külü
R-TiO_2	: Rutil
Schlenk	: Ceketli Reaksiyon Balonu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu

SMR	: Buhar Metan Reformasyonudur
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TiO_2	: Titanyum Dioksit
TOF	: Toplam Çevrim Frekansı
TON	: Toplam Çevrim Sayısı
UPV	: Bağıl Ultrasonik Darbe Hızı
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı
YPB	: Yüksek Performanslı Beton Üretiminin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 2014 yılında (a) Dünya'da ve (b) Türkiye'de kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımı (BP, 2022; Kaya ve Koç, 2015)……... 2

Şekil 1.2. Hidrojen ekonomisi altyapısının temel unsurları (Shashikala, 2011)…... 4

Şekil 3.1. Katalitik metanoliz deney düzeneği……. 18

Şekil 3.2. Makro boyutlu NiNPs'lerini hazırlama mikseri……..…… 23

Şekil 3.3. a) 22 ^{o}C kür havuzunda 28 gün boyunca kür edilen ve (b) kür sonrası kurumaya bırakılan numuneler……. 24

Şekil 4.1. Ağırlıkça %5 metal tuzları ve 100 mg (a) CEM-I ve (b) CEM-II kullanılarak 2,0 mmol NaBH4'ün 25,0 ± 0,1°C'deki metanolizinin karşılaştırmalı mol H2/mol NaBH4'e karşı zaman (dk) grafiği ……..… 25

Şekil 4.2. $NaBH_4$'ün katalitik metanolizinden elde edilen NiNPs@CEM-n ve saf $NiCl_2$•$6H_2O$ tuzunun UV-vis spektrumları ……..…… 26

Şekil 4.3. (a) Saf CEM-I, (b) %1,0, (c) %2,0, (d) %3,0, (e) %4,0, (f) %5,0, (g) %6,0, (h) %7,0, (i) %8,0 ve (j) %10 NiNPs@CEM-I'e ait SEM mikrografları…… 28

Şekil 4.4. (a) Saf CEM-II, (b) %1,0, (c) %2,0, (d) %3,0, (e) %4,0, (f) %5,0, (g) %6,0, (h) %7,0, (i) %8,0 ve (j) %10 NiNPs@CEM-II'e ait SEM mikrografları…… 30

Şekil 4.5. Saf (a) CEM-I, (b) CEM-II, ağırlıkça %5,0 (c) NiNPs@CEM-I ve (d) NiNPs@CEM-II'ye ait SEM-EDX bileşim oranları ve grafikleri ……... 31

Şekil 4.6. Saf iki çimento türü (CEM-I ve CEM-II) ve NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II katalizörlerine ait ATR-IR spektrumları……..…… 31

Şekil 4.7. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin genel XPS taraması ……..... 32

Şekil 4.8. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin TEM görüntüleri. Histogramlar her görüntüye ek olarak sunulmuştur…….. 33

Şekil 4.9. CEM-I, NiNPs@CEM-I, CEM-II ve NiNPs@CEM-II'nin XRD modelleri…….. 33

Şekil 4.10. (a) 25,0 ± 0,1°C'de 2,0 mmol NaBH4 ve dokuz farklı nikel yüzdesi alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H2/mol NaBH4'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için TOF0,5. dk değerine karşı nikel yüzdesi eğrisi. (e) CEM-I ve (f) CEM-II için nikel miktarına karşı hidrojen üretim hızının logaritmik eğrisi……..…… 35

Şekil 4.11. (a) 25,0 ± 0,1°C'de ağırlıkça %5,0 nikel miktarı ve beş farklı NaBH4 konsantrasyonu alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H2/mol NaBH4'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için NaBH4 konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızının logaritmik eğrisi…… 36

Şekil 4.12. (a) 25,0 ± 0,1°C'de 2,0 mmol NaBH4 ve altı farklı çimento miktarı alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H_2/mol $NaBH_4$'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için TOF0,5. dk değerine karşı çimento miktarı eğrisi…… 37

Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda (20-45°C) (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II tarafından katalizlenen NaBH4'ün metanolizi için zamana karşı mol H_2/mol NaBH4 grafiği, (c) NiNPs@CEM-I ve (d) NiNPs@CEM-II için Arrhenius eğrisi, (e) NiNPs@CEM-I ve (f) NiNPs@CEM-II için Eyring eğrisi……..… 38

Şekil 4.14. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'lerinin yaşam ömrü eğrileri…… 40

Şekil 4.15. (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II'lerinin zehirleme eğrileri.… 41

Şekil 4.16. NiNPs@CEM-I'nin (a) yeniden kullanım ve (b) dönüşüm grafikleri. NiNPs@CEM-II'nin (c) yeniden kullanım ve (d) dönüşüm grafikleri….. 42

Şekil 4.17. (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II'nin liç öncesi ve sonrası grafikleri……... 43

Şekil 4.18. (a) NiNPs@CEM I numunelerinin mekanik özellikleri (b) Basınç dayanımı ve UPV ilişkisi…….. 45

Şekil 4.19. (a) NiNPs@CEM II numunelerinin mekanik özellikleri (b) Basınç dayanımı ve UPV ilişkisi…….. 46

Şekil 4.20. (a) Kontrol CEM-I numunesi (%100 çimento), (b) NaBH4-CEM-I (metalsiz), (c) %1,0, (d) %2,0, (e) %3,0, (f) %4,0, (g) %5,0, (h) %6,0,

(i) %7,0, (j) %8,0 ve (k) %10 NiNPs@CEM-I'i içeren kırık beton numunelerinin x 10,0 K büyütmede 1 µm ölçekli SEM mikrografları….. 48

Şekil 4.21. (a) (a) Kontrol CEM-II numunesi (%100 çimento), (b) NaBH4-CEM-II (metalsiz), (c) %1,0, (d) %2,0, (e) %3,0, (f) %4,0, (g) %5,0, (h) %6,0, (i) %7,0, (j) %8,0 ve (k) %10 NiNPs@CEM-II'i içeren kırık beton numunelerinin x10,0 K büyütmede 1 µm ölçekli SEM mikrografları…... 50

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel karakteristikleri ("Laboratory, T.," 2018, "Table, P.," 2018)…….. 3

Tablo 1.2. Çeşitli hidrojen üretimi yöntemleri (Kızı, 2022)……... 4

Tablo 3.1. CEM I 42,5 R tipi çimentonun özellikleri……..... 22

Tablo 3.2. CEM II 42,5 R tipi çimentonun özellikleri……..... 23

Tablo 4.1. $NaBH_4$ metanoliz sırasında çeşitli parametrelerde bazı test edilen katalizörlerin karşılaştırılması…….. 39

ÇEŞİTLİ ÇİMENTO TÜRLERİ ÜZERİNE YÜKLENMİŞ GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ: SODYUM BORHİDRÜR METANOLİZİNDE KATALİZÖR VE İNŞAAT ALANINDA YAPI MALZEMESİ OLARAK KULLANIMI

ÖZET

Özellikle kentleşmenin artmasıyla paralellik gösteren enerji kullanımı artışı araştırmacıları 2050'lere kadar bitme riski bulunan fosil yakıtlardan temiz enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Bu eğilim özellikle yenilenebilir enerji kaynakları arasında dikkat çeken temiz, zehirsiz ve renksiz hidrojen enerjisi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak, hidrojen enerjisinin taşınma ve depolanma sorununa çözüm şarttır ve bunun için önemli çalışmalar hala devam etmektedir. Bu kapsamda, hidrojen metal hidrürler ($NaBH_4$, $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$ vs) ve amin-boranlar (NH_3BH_3, Me_2NHBH_3, $N_2H_4BH_3$) gibi katı hidrojen depolama malzemelerinden katalitik yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Bunlar arasında $NaBH_4$ (sodyum borhidrür) sudaki çözünürlüğü, hidrojen içeriği (ağırlıkça %10,8), kararlılığı, dayanıklılığı ve çevre dostu olması nedeniyle önemli avantajlara sahiptir. Ancak $NaBH_4$'ten uygun tekniklerle (dehidrojenasyon, termoliz ve solvoliz vb.) hidrojen gazı üretecek bir katalizör tasarlamak gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında, çeşitli çimento türleri üzerine yüklenen geçiş metal nanopartiküllerinin ardışık olarak kinetik ve mekanik özellikleri incelendi. Öncelikle metal nanopartiküller, MNPs@CEM (M=Cu, Ni, Pd, Ru vs ve CEM= Çimento türleri), $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca sentezlenerek kinetik çalışmalar için aktif olup olmadıkları test edildi ve bunlar içinde en aktif katalizörün nikel nanopartikülleri (NiNPs) olduğu anlaşıldı. NiNPs@CEM'in karakterizasyonu SEM, SEM-EDX, TEM, XRD, XPS, ATR-FTIR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca hesaplanan aktivasyon enerjileri $Ea_{(NiNPs@CEM-I)}$= 30,82 + 2 kj mol^{-1} ve $Ea_{(NiNPs@CEM-II)}$= 24,34 ± 2 kj mol^{-1}; aktivasyon entalpileri $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$ =28,28 ± 2 kj mol^{-1} ve $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$=21,79 ± 2 kj mol^{-1} ve standart aktivasyon entropileri ise $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$= -134,95 ± 5 J $mol^{-1}K^{-1}$ ve $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$ =-161,05 ± 5 J $mol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplandı. Ayrıca $NaBH_4$'ün metanolizini katalizleyen NiNPs@CEM'nin heterojenliği, kullanım ömrü, yeniden kullanılabilirliği ve izole edilebilirliği üzerine ayrıntılı kinetik çalışmalar yapıldı. Kinetik çalışmalardan sonra makro miktarlarda hazırlanan NiNPs@CEM'leri için yoğunluk, bağıl ultrasonik darbe hızı (UPV) ve basınç dayanımı testleri gibi mekanik testler yapıldı ve NiNPs@CEM'lerinin çeşitli inşaat uygulamalarında yapı malzemesi olarak da kullanılabileceği anlaşıldı. NiNPs@CEM'lerinin hem kinetik hem de mekanik çalışmalar için en uygun malzeme olduğu bulundu. Böylece, bu tez çalışmasında, hazırlanan katalizörler, $NaBH_4$'ün metanolizini katalizledikten sonra inşaat alanında yapı malzemesi olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, birbirini takip eden iki aşamadan oluşan bu çalışmada çimento türlerine geçiş metal yüklemesi yapılarak yeni kullanım alanları kazandırmak amaçlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum Borhidrür, Geçiş Metalleri, Metanoliz, Çimento, Yüksek Performanslı Beton.

TRANSITION METAL NANOPARTICLES LOADED ON VARIOUS TYPES OF CEMENT: USE AS CATALYST IN SODIUM BORONHYDRIDE METHANOLYSIS AND AS BUILDING MATERIAL IN CONSTRUCTION FIELD

ABSTRACT

The increase in energy use, especially in parallel with the increase in urbanization, has directed researchers to clean energy sources from fossil fuels, which are at risk of extinction by the 2050s. This trend is particularly focused on clean, non-toxic and colorless hydrogen energy, which is attracting attention among renewable energy sources. However, it is essential to find a solution to the problem of transporting and storing hydrogen energy and important studies are still ongoing for this purpose. In this context, hydrogen is obtained from solid hydrogen storage materials such as metal hydrides ($NaBH_4$, $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$ etc.) and amine-boranes (NH_3BH_3, Me_2NHBH_3, $N_2H_4BH_3$) using catalytic methods. Among these, $NaBH_4$ (sodium borohydride) has significant advantages due to its water solubility, hydrogen content (10.8% by weight), stability, durability and environmental friendliness. However, it is necessary to design a catalyst that will produce hydrogen gas from $NaBH_4$ by appropriate techniques (dehydrogenation, thermolysis and solvolysis etc.).

In this thesis, the kinetic and mechanical properties of transition metal nanoparticles loaded into various cement types were investigated sequentially. Firstly, metal nanoparticles, MNPs@CEM (M=Cu, Ni, Pd, Ru etc. and CEM= Cement types), were synthesized and their activity was tested for kinetic studies during the methanolysis of $NaBH_4$ and it was found that the most active catalyst among them was nickel nanoparticles (NiNPs). Characterization of NiNPs@CEM was carried out using SEM, SEM-EDX, TEM, XRD, XPS, ATR-FTIR and UV-Vis spectroscopies. As a result of the kinetic studies, the calculated activation energies during the methanolysis of $NaBH_4$ catalyzed by NiNPs@CEM-I and NiNPs@CEM-II were found to be $Ea_{(NiNPs@CEM-I)} = 30.82 \pm 2$ kJ mol^{-1} and $Ea_{(NiNPs@CEM-II)} = 24.34 \pm 2$ kJ mol^{-1}; Activation enthalpies were calculated as $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)} = 28.28 \pm 2$ kJ mol^{-1} and $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)} = 21.79 \pm 2$ kJ mol^{-1} and standard activation entropies were calculated as $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)} = -134.95 + 5$ J mol^{-1} K^{-1} and $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)} = -161.05 + 5$ J mol^{-1} K^{-1}, respectively. Furthermore, detailed kinetic studies were conducted on the heterogeneity, lifetime, reusability and isolability of NiNPs@CEM catalyzing the methanolysis of $NaBH_4$. After kinetic studies, mechanical tests such as density, relative ultrasonic pulse velocity (UPV) and compressive strength tests were performed for NiNPs@CEM prepared in macro amounts and it was understood that NiNPs@CEM can also be used as building materials in various construction applications. NiNPs@CEM was found to be the most suitable material for both kinetic and mechanical studies. Therefore, in this thesis study, the prepared catalysts were used as building materials at the construction field after catalyzing the methanolysis of $NaBH_4$. As a result, in this study, which consists of two consecutive stages, aims to gain new areas of use by loading transition metals into cement types.

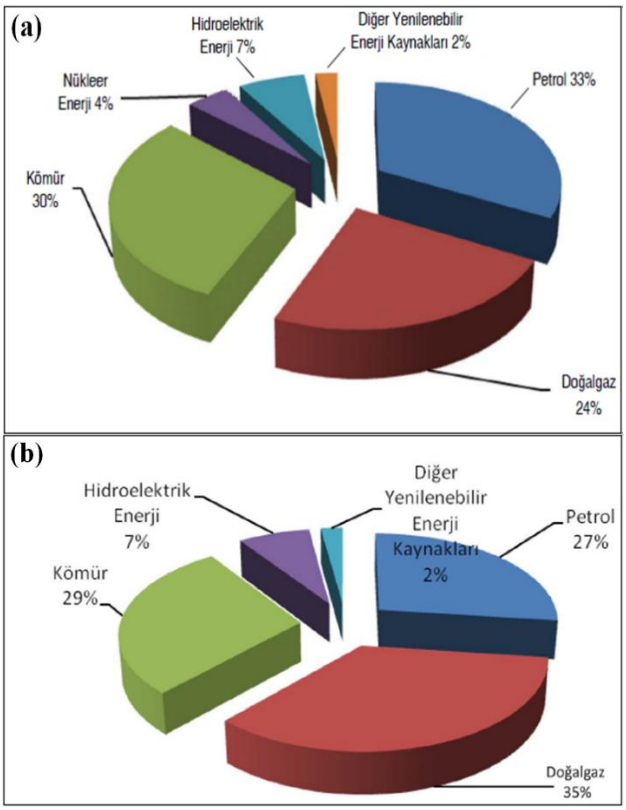
Keywords: Sodium Borohydride, Transition Metals, Methanolysis, Cement, High Performance Concrete.

1. GİRİŞ

Enerjinin özellikle kentlerde insan yaşamı için vazgeçilmez olduğu önemli bir gerçektir (Alrwashdeh, 2022). Dayanıklı bir kentleşme için enerji kaynaklarının etkin ve sürdürülebilir bir yöntemle kullanılması zorunlu bir konudur. Tarım arazilerinin yapılaşmaya açılması sonucunda biyolojik çeşitliliğin kaybı, çölleşme, erozyon ve iklim değişikliği gibi çeşitli önemli çevresel değişimler meydana gelmekte ve bu durum küresel bir endişeye yol açmaktadır (Azam vd., 2023). Ayrıca kentsel büyüme doğal enerji kaynaklarının daha fazla tüketilmesine neden olduğundan özellikle büyük kentlerde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı daha fazla önem kazanmaktadır. Bu doğrultuda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve dünyada enerji talebinin azaltılması konusunda farkındalığın artırılması büyük önem taşımaktadır (Cotton vd., 2021). Yeşil enerji kaynakları ekolojik sürdürülebilirliği ve kentsel büyümeyi destekleyen en etkili alternatif kaynaklardan biri olarak ortaya çıkmaktadır (Cui vd., 2022). Son çalışmalar ekonomik sorunlar, güvenli ulaşım ve depolama gibi zorluklara rağmen hidrojenin en popüler yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olduğunu açıkça göstermektedir. Çünkü hidrojen enerjisi, hala yaygın olarak kullanılan ve 2050'lere kadar ortadan kalkacağı düşünülen fosil yakıtlara göre çok temiz ve çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilebilir (Nakicenovic ve Jefferson, 1996).

Genel olarak enerji kaynakları, dönüştürülebilme ve kullanılış şekline göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılış şekline göre yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayrılırken dönüştürülebilme şekline göre ise birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak yine ikiye ayrılmaktadır (Kaya ve Koç, 2015). Buna göre, bulunduğu haliyle değişime veya dönüşüme uğramaksızın doğrudan kullanılan birincil enerji kaynakları petrol (%33), kömür (%30), doğal gaz (%24), hidrolik (%7), nükleer (%4) ve diğer (%2, biyokütle, dalga-gelgit, güneş ve rüzgâr) olarak sınıflandırılabilir (Şekil 1.1). İkincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarının elektrik, ikincil kömür, kok kömürü, mazot, motorin, benzin, petrokok, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve hava gazı gibi enerji türlerine dönüştürülmesi ile elde edilmektedir (Koç ve Şenel, 2013). Enerji kaynaklarının diğer sınıflandırma grubu kullanılışlılık veya tükenebilirlik şekline göre

olandır. Buna göre, bir kez kullanılabilen ve tükenme riski olan fosil (kömür, petrol, doğal gaz vb.) ve çekirdek (uranyum, toryum vb.) kaynakları yenilenemez enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Kullanıldığı halde tükenme riski olmayan ve doğal üretim çevrimini devam ettiren güneş, hidrolik, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, dalga-gelgit ve hidrojen gibi enerji kaynakları ise yenilenebilir enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır (Koç ve Şenel, 2013).



Şekil 1.1. 2014 yılında (a) Dünya'da ve (b) Türkiye'de kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımı (BP, 2022; Kaya ve Koç, 2015)

Dünya enerji gereksiniminin büyük bir kısmı fosil kaynaklar tarafından karşılansa da bu kaynakların artan enerji talebi nedeniyle gün geçtikçe azalacağı ve önemli çevresel kirliliğe sebep olabileceği öngörülmektedir (Tashie-Lewis ve Nnabuife, 2021). Bu nedenle araştırmacılar yenilenebilir enerji kaynaklarının daha etkili kullanımına ve daha fazla yararlanılmasına yönelik çalışmalarına son dönemde hız vermiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin maliyeti yüksektir ve bazılarında halen süreksizlik, depolanamama ve taşınamama gibi problemler bulunmaktadır (Eloffy vd., 2022). Bu

olumsuz yanlara çözüm olarak ucuz, depolanabilir ve taşınabilir enerji kaynaklarını sağlamak üzerine çalışmalar devam etmektedir (Yang vd., 2021).

1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Hidrojen Enerjisi

Birincil enerji kaynaklarından yakıt olarak üretilen hidrojen enerjisi temiz bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Bu anlamda, hidrojen enerjisi 21. Yüzyılın enerjisi olarak kabul edilmekte ve enerji talebini karşılamak amacıyla önemli bir potansiyel oluşturmaktadır (Tutar ve Eren, 2015).

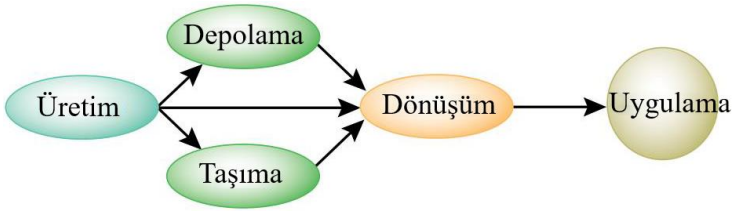
Hidrojen kelimesi etimolojik olarak Yunanca hydro ve genes köklerinden türemiştir ve bir araya geldiklerinde su oluşturma veya üretme anlamına gelir. Protium, bir proton artı bir elektrondan oluşan hidrojen atomunun çok daha kararlı formülüdür. 1932 ve 1934'te keşfedilen diğer izotoplar sırasıyla döteryum (1 nötron) ve trityumdur (2 nötron) (“Jefferson Lab.,” 2018). Hidrojen, Dünya yüzeyinde diatomik gaz molekülü (H_2) olarak bulunur. Kokusuz, tatsız ve renksiz bir gazdır. Ayrıca toksik değildir, metalik değildir ve son derece yanıcıdır (Altuner vd., 2023). Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de sunulmaktadır.

Tablo 1.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel karakteristikleri (“Laboratory, T.,” 2018, “Table, P.,” 2018)

KİMYASAL VE FİZİKSEL KARAKTERİSTİKLER	DEĞER
Atom Numarası	1
Moleküler Ağırlığı (G/Mol)	2,02
Bağıl Atomik Kütlesi	1,008
20°C’deki Hali	Gaz
Erime Noktası (°C)	-259,16
Kaynama Noktası (°C)	-252,879
20°C’de Ve 1 Atm Basınçta Ölçülen Viskozite (G/Cm.S)	$8{,}81 \times 10^{-6}$
20°C’de Ve 1 Atm Basınçta Ölçülen Termal Iletkenlik (G/Cm.S)	0,182
20°C’de Ve 1 Atm Basınçta Ölçülen Havadaki Difüzyon Katsayısı	0,61

Hidrojenin güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimesi sonucu salınan ısının yakıtı olduğu bilinmektedir (Kaya ve Koç, 2015). Birim kütle başına hidrojen enerjisi doğal gazın

2,1; petrolün ise 2,8 katı enerjiye sahiptir. Ayrıca, yüksek enerjiye sahip hidrojenin ikincil enerji kaynaklarından elektriğe dönüştürülmesi temizdir, atık ürünü sadece sudur ve dolayısıyla toksik değildir ve son derece çevre dostudur. Hidrojen ekonomisi altyapısının temel unsurları üretim, depolama, taşıma, dönüşüm ve uygulamadır ki her biri hala teknolojik olarak gelişime ihtiyaç duymaktadır.



Şekil 1.2. Hidrojen ekonomisi altyapısının temel unsurları (Shashikala, 2011)

Evrenin en hafif elementi olan hidrojen evrendeki tüm maddelerin kütlece %75'ini, atom sayısınca %90'nı oluşturur ve dolayısıyla evrende en çok bulunan elementtir. Hidrojen doğada bileşikler halinde bulunmaktadır ve en çok bilinen bileşiği sudur. Hidrojen doğal olarak üretilen bir yakıt değildir, bu nedenle üretim için çeşitli biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Tablo 1.2).

Tablo 1.2. Çeşitli hidrojen üretimi yöntemleri (Kızı, 2022)

HİDROJEN ÜRETİMİ YÖNTEMLERİ		
Termokimyasal Yöntemler	Kömürden Hidrojenli Yakıt Üretimi	Lurgi Prosesi
		Texaco Prosesi
	Petrol Kalıntılarından Hidrojen Üretimi	Metan Buhar Reforming ile Hidrojen Üretimi
		Katalitik Olmayan Kısmi Oksidasyon Yöntemi
Elektroliz ve Güneş Sistemleri	Isıl (Termal) Yöntemler	Güneş Pilleri-Elektroliz Yöntemi
		Güneş-Buhar Güç Çevrimi-Elektroliz Yöntemi
		Güneş Enerjisi-Termokimyasal Yolla Suyun Ayrıştırılması
Hidrojen Sistemleri	Fotokimyasal Yöntemler	Fotokimyasal Yöntem
		Fotobiyolojik Yöntem
		Fotoelektrokimyasal Yöntem

Üretim yöntemlerine ek olarak bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin depolanma ve taşınma gibi önemli iki problemi vardır ve bunun çözümü için Tablo 1.2.'deki yöntemlere ek olarak basınçlı tüplerde gaz ve sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde depolanma ve taşınma yöntemleri mevuttur. Ancak, hidrojenin basınçlı gaz veya sıvılaştırılmış olarak taşınması hala önemli güvenlik riskleri içermektedir. Bu nedenle son çalışmalarda hidrojen depolama malzemesi olarak katı halinde metal borhidrürler ve aminboranlar, nanomalzemeler ve organometalik yapılar gibi güvenli hidrojen depolama malzemelerinin kullanımına yönelik ilgi giderek artmaktadır (Özarslan vd., 2021; Ozkar, 2022; Wirtz vd., 2020). Ancak bazı sorunlar halen mevcut olup hidrojen depolama malzemelerinin gravimetrik ve volumetrik hidrojen kapasiteleri geliştirilmelidir. Kısaca, gelecek uygulamalarda hidrojenin verimli ve emniyetli bir şekilde depolanması, hidrojen ekonomisinin önünde çözülmesi gereken önemli problemdir. Ancak nanobilim sayesinde teknolojinin gereksinimlerine göre yeni malzemeler veya katalizörler tasarlamak, hidrojen depolama seçeneklerini arttıracağı beklenmektedir.

1.2. Hidrojen Depolamada Farklı Konseptler

Yakıt olarak hidrojene olan artan talep, kaynağını sınıflandırmanın önemini vurgulamıştır. Bunun nedeni, hidrojeni işlemek için kullanılan farklı yöntemlerin farklı karbon ve kirletici ayak izlerine sahip olmasıdır. Renk kategorisi, bir taksonomi oluşturma girişimlerinden biridir (Dvoynikov vd., 2021). Buna göre aşağıdaki hidrojen renkleri tanımlanmıştır:

1.2.1. Yeşil Hidrojen

Yeşil hidrojen, yalnızca yenilenebilir kaynakları kullanarak elektrik üreten suyun elektrolizi kullanılarak üretilir. Kullanılan elektroliz işlemine bağlı olarak, tüm elektriğin yenilenebilir kaynaklardan gelmesi gerektiğinden hidrojen üretimi karbon emisyonu üretmez (Ilinova vd., 2020; Tcvetkov vd., 2019). Son araştırmalara göre, hidrojen üretmek için azaltılmış elektroliz kullanılır ve yüksek kaliteli hidrojen (H_2) durumunda yenilenebilir enerjinin kimyasal bağlarda depolanmasına olanak tanır (Olivier vd., 2017).

1.2.2. Gri Hidrojen

Gri hidrojen esas olarak en popüler fosil yakıt olan doğal gazdan elde edilir. Bu işlem, küresel ısınmaya katkıda bulunan CO_2 içeren egzoz gazlarını serbest bırakır. Bu işlem, üretilen her ton hidrojen için yaklaşık 10 ton CO_2 emisyonu salar. Gri gaz üretimi, yüksek karbon emisyonları nedeniyle gelecekte aşamalı olarak kaldırılacaktır (Ilinova vd., 2020; Tcvetkov vd., 2019).

1.2.3. Mavi Hidrojen

Hidrojen üretiminin ana yöntemi, buhar metan reformasyonudur (SMR), en yaygın kullanılan süreç ise otomatik termal reformlamadır (ATR) (Indarto ve Palguandi, 2013; Parkinson vd., 2018; Susmozas vd., 2015). CO_2 izole edilmeli ve depolanmalıdır (karbon yakalama ve depolama (CCS)) veya gri hidrojene benzer şekilde yakıt veya kimyasal hammadde üretmek için üretim sürecinde kullanılmalıdır (karbon yakalama ve kullanımı (CCU))(Ilinova vd., 2020; Tcvetkov vd., 2019).

1.2.4. Turkuaz Hidrojen

Turkuaz hidrojen, metan pirolizi (doğal gazın termal ayrışması) ile üretilir. Süreç, CO_2 yerine katı karbon (yani is) üretir. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklı bir reaktörü çalıştırmak için yenilenebilir enerji kullanılırken, CO_2'nin işlenmesini nötr hale getirmek için uzun süreli bir katı karbon yakalama veya koruma süreci gereklidir (Indarto ve Palguandi, 2013).

1.3. Hidrojen Üretimi İçin Sodyum Borhidrür Substratı

Hidrojenin çeşitli yöntem ve malzemeler kullanılarak depolanması ve kullanılması konusunda girişimler devam etmektedir. Bunun için, metal borhidrürler, M-(BH_4)n (M=Na, Li, Mg vb., n=1, 2) (Burg ve Schlesinger, 1940; Chairam vd., 2020; Kojima vd., 2006; Solovev vd., 2018) ve amin-boranlar, B-N türevleri (amonyak boran (AB), NH_3BH_3; dimetilamin-boran (DMAB), Me_2NHBH_3; hidrazin boran (HB), $N_2H_4BH_3$ vb.) (Akbayrak ve Ozkar, 2018; Duman ve Özkar, 2013; Karahan vd., 2011) gibi katı hidrojen depolama

malzemeleri ve dehidrojenasyon, solvoliz veya termoliz gibi katalitik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında, sodyum borohidrit ($NaBH_4$), yüksek stabilite ve dayanıklılık, ekonomiklik, polar çözücülerde yüksek çözünürlük, yüksek hidrojen içeriği (ağırlıkça %10,8), toksik ve yanıcı olmama (Özarslan vd., 2021) gibi avantajları nedeniyle en verimli ve yaygın olarak kullanılanıdır. Bir katalizör varlığında ve oda sıcaklığında, $NaBH_4$'ten hidrojen elde etmek için hidroliz, metanoliz, etanoliz vb. gibi solvoliz yöntemleri kullanılarak 4,0 eşdeğer H_2 molekülü elde edilebilir (Arzac ve Fernandez, 2015; Lale vd., 2020; Zare vd., 2024) Son çalışmalar, $NaBH_4$'ün metanolizinden hidrojen üretiminin, $NaBH_4$'ün hidrolizine iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir (Denklem 1.1).

$$NaBH_4 + 4CH_3OH \rightarrow NaB(OCH_3)_4 + 4H_2 \quad (1.1.)$$

1.4. Katalizörler

Tüm katalitik proseslerde olduğu gibi, $NaBH_4$ metanolizi boyunca hidrojen üretimi için de uygun bir katalizörün kullanımı çok önemlidir. Bu amaçla, hem metal varlığında (Alshammari vd., 2024; Kaya vd., 2024; Xu vd., 2018) hem de yokluğunda (Kaya, 2020; Saka, 2023; Saka vd., 2023) çeşitli malzemeler katalizör olarak kullanılır. Literatürden anlaşıldığı üzere, $NaBH_4$ metanolizini katalize etmek için monometalik (Demirci vd., 2023; Li vd., 2023), bimetalik (Ahmad vd., 2022; Wang vd., 2019; Zhang vd., 2020) ve polimetalik (Alshammari vd., 2024; Bekirogullari, 2024) katalizörlerin tek başına, bazen de stabilizatör ve destek malzemesi eşliğinde kullanıldığı görülmüştür (Alptekin vd., 2020; Cai vd., 2022; Ulutas vd., 2022; Yurderi vd., 2014). Bu amaçla, oleylamin (Duman vd., 2016; Duman ve Özkar, 2017, 2013; Metin vd., 2011), polivinil pirolidon (Bukan ve Duman, 2018; Karataş vd., 2019; Betul Sen vd., 2018; Şen vd., 2019), poli(stiren-ko-maleik anhidrit) (Bukan ve Duman, 2018), alümina (Bukan ve Duman, 2018), metal-organik çerçeve (ZIF-8) (Yurderi vd., 2014), grafit (Galhenage vd., 2015; B Sen vd., 2018), grafen oksit (Acidereli vd., 2020; Sen vd., 2019, 2017), seryum (Karaboga ve Ozkar, 2019), 3-aminopropiltrietoksisilan (APTS) (Zahmakıran vd., 2012, 2010), iyonik sıvılar (Patil vd., 2016; Saptal vd., 2018), duvarlı karbon nanotüpler (Sogut vd., 2019) ve volkanik karbon (Karatas vd., 2020) gibi bazı kimyasallar $NaBH_4$'ten uygun tekniklerle hidrojen üretiminde kullanılan katalizörlerde stabilizatör/destek malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedir.

1.4.1. Çimento

Dayanıklılığı ve ekonomik oluşu nedeniyle büyük bir öneme sahip olan çimento, sudan sonra en çok tüketilen yapı malzemesidir ve kentsel büyümeyle birlikte enerjiye ek olarak temel bir insan ihtiyacı olan konut için önemli bir bağlayıcıdır. Çimento türleri genel olarak Portland çimentosu (CEM I), Portland kompozit çimentosu (CEM II), Yüksek fırın cüruflu çimento (CEM III), Puzzolanik çimento (CEM IV) ve Kompozit çimento (CEM V) olmak üzere 5 ana sınıfa ayrılır. Çimento çeşitlerine göre kullanım alanları değişmektedir. CEM I ve CEM II tipi çimentolar; beton yollar, betonarme yapılar ve borular, yol kaplamaları, yüksek yaplar, demiryolu traversleri, köprüler ve viyadükler, tünel kalıp uygulamaları, su depoları, öngermeli betonlar, beton briket, yapı kimyasalları gibi kullanım alanlarına sahiptir. CEM III tipi çimentolar; kıyı ve liman inşaatları, su tesisleri ve su kanaletleri, baraj inşaatları, açık deniz yapıları, temel kazıkları, tüneller ve tünel kaplamaları, beton ya da betonarme yeraltı su boruları, sülfat etkisinde endüstriyel zeminler ve arıtma tesisleri gibi alanlarda kullanılır. CEM IV tipi çimentolar; baraj inşaatları, sıva ve duvar harcı, su kanaletleri, yol kaplama betonları, yapı kimyasalları, arıtma tesisleri, kütle beton gibi kullanım alanlarını kapsar. CEM V tipi çimentolar ise; genel amaç için kullanılabilir, betonarme yapılar ve borular, su kanaletleri, baraj inşaatları, yol kaplama betonları, sıva ve duvar harcı, arıtma tesisleri gibi alanlarda kullanımı tercih edilmektedir (Janotka ve Krajci, 2011).

Özellikle bu tez çalışmasında kullanılan çimento türlerinden Portland Çimentosu (CEM I) belirli oranda kalker taşı ($CaCO_3$) ve kilin (SiO_2 ve Al_2O_3) karıştırılıp klinkerde pişirilmesinden sonra bilyeli değirmende öğütülmesiyle elde edilmektedir. Çimentonun sertleşmesini geciktirmek üzere klinkere bir miktar alçı taşı da eklenmektedir. Portland kompozit çimentosu (CEM II) ise granüle yakın fırın cürufu ile Portland çimentosu klinkeri karışımının az miktarda alçıtaşı ile öğütülmesi ile elde edilmektedir. Genelde, bu tür çimentolar deniz suyu ve diğer sülfatlı ortamlarda portland çimentosuna kıyasla daha yavaş dayanım kazanmakta ve daha yüksek bir dayanıma sahip olmaktadırlar. Ancak geçirimlilikleri daha düşüktür. Bu olumsuzlukları gidermek amacıyla çimentonun mekanik ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi, uzun ömürlü ve yüksek performanslı yapı malzemelerinin üretimi açısından önemli bir araştırma konusudur. Son yıllarda, geçiş metal partiküllerinin çimentoya eklenmesiyle çevresel etkilere daha dayanıklı malzemeler elde

edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır (Gineys vd., 2011). Geçiş metalleri (örneğin, demir, bakır, titanyum ve çinko gibi metaller) nanopartikül boyutunda çimento sistemlerine entegre edildiğinde, hidratasyon kinetiğini hızlandırarak dayanıklılığı artırabilir, mikro çatlakları azaltabilir ve çevresel etkilere karşı daha dirençli malzemeler elde edilmesini sağlayabilir. Bununla birlikte, farklı çimento türleri üzerinde geçiş metal nanopartiküllerinin etkilerini anlamak, hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. $NaBH_4$'ün Metanolizi Yönünden Literatür İncelemesi

Wostek-Wojciechowska vd. (2005) H_2 gazı altında doğrudan ya da polimer filmlerde dağılmış organometalik öncüllerin katı-hal bozunmasıyla ortalama büyüklüğü 2-5 nm arasında olan Ru, Co ve Rh nanopartiküllerinin sentezini rapor etmişlerdir. Nanopartiküllerin dağılımı, büyüklüğü ve morfolozisini TEM ve WAXS tekniklerini kullanarak belirlemişlerdir. Metal nanopartiküllerin yüzeylerindeki karbon monoksit adsorpsiyonundan sonra, Kızılötesi spektroskopisi ile metal nanopartiküllerin yüksek bir aktiviteye sahip oksitlenmeyen bir yüzeyi olduğunu kanıtlamışlardır (Wostek-Wojciechowska vd., 2005).

Son zamanlarda, Debnath vd. (2009), ilk defa katı-hal tekniğini kullanarak Au nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Bunun için yüksek hızlı titreşim freze (değirmeni) kullanmışlardır. Onlar altın tuzunu indirgeyici olarak $NaBH_4$, kararlılaştırıcı olarak ise poli(vinilpirolidin) (PVP) kullanmışlardır. Altın nanopartiküllerinin sentezi için kullanılan bu sistem sadece oda sıcaklığına ihtiyaç duymaktadır ve çoğu çok yüzlü nanopartiküllerin çapları 6,3 ± 2,1 – 27,9 ± 6,2 nm arasında değişmektedir. Nanopartiküllerin boyutu, polimer koruyucu maddelerin molar kütlesi, reaksiyon süresi ve altın/ polimer koruma ajanının kütle oranı gibi farklı reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesi ile ayarlanabildiğini belirtmişlerdir. Nanopartiküller UV-görünür, FT-IR, TEM ve XRD spektroskopileri ile karakterize edilmiştir (Debnath vd., 2009).

Xu vd. (2012), Co/Al_2O_3 katalizörünü emdirme-kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlamış ve hidrojen üretimi için sodyum borohidrürün ($NaBH_4$) metanolizini katalize etmek için kullanmışlardır. 0 santigrat derecelik çözelti sıcaklığında, metanoliz reaksiyonu Co/Al_2O_3 katalizörü kullanılarak etkili bir şekilde hızlandırılabileceği ve arzu edilen bir hidrojen üretim hızı sağlayabileceği, bu da onu düşük çevre sıcaklığı koşulları altındaki uygulamalar için uygun hale getireceği vurgulanmıştır. Metanoliz reaksiyonunun yan ürünü, X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir.

Karakterizasyon sonuçları, metanoliz yan ürünü $NaB(OCH_3)_4$'ün hidrolizi yoluyla metanoliz reaksiyonundan sonra metanolün kolaylıkla geri kazanılabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada katalitik metanoliz kinetiği ve katalizörün yeniden kullanılabilirliği de optimize edilmiş sıcaklıkta kalsine edilen Co/Al_2O_3 katalizörü üzerinde incelenmiştir(Xu vd., 2012).

Saka vd. (2023), yağı alınmış fındık küspesinden farklı aktivasyon koşullarında ürettikleri aktif karbonların katalitik aktivitelerini, $NaBH_4$ metanolizi ve elektrooksidasyonu için değerlendirmişlerdir. Bu malzemeler N_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonu, FTIR, SEM-EDS ve XPS ile karakterize edilmiş ve sonuçlar bu malzemelerin başarıyla hazırlandığını göstermektedir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları, aktif karbonun (FH3-500) en yüksek BET yüzey alanına 548 m^2/g, toplam gözenek hacmine 0,367 cm^3/g ve mikro gözenek hacmine 0,205 cm^3/g sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Öte yandan hidrojen üretim çalışmaları sonucunda FH3-500 aktif karbon katalizörünün diğer malzemelerle karşılaştırıldığında en yüksek başlangıç hidrojen üretim hızına sahip olduğu anlaşılmıştır. 50°C'de bu metal içermeyen aktif karbon katalizörü, 13591,20 mL/dak.gcat gibi yüksek bir başlangıç hidrojen üretim hızına sahiptir; bu değerin, literatür değerlerinden daha yüksek olduğu vurgulanmıştır (Saka vd., 2023).

Xu vd. (2014), fosfor (P) ile modifiye edilmiş boehmit katalizörlerini, P kaynağı olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu çalışmada, H_3PO_4 konsantrasyonunun düzenlenmesiyle ağırlıkça %0 ila %6,4 arasında değişen farklı P yüklemelerine sahip P/boehmit katalizörleri elde edilmiştir. Bu katalizörler BET yüzey alanı ve FTIR spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiş ve 0 ºC'de sodyum borohidrürün metanoliziyle hidrojen üretimine yönelik katalitik performansları değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hazırlanan metalik olmayan P/boehmit katalizörünün, düşük çevre sıcaklığı koşulları altında metanoliz reaksiyonuna karşı yüksek katalitik aktivite sergilediğini göstermektedir. Bu katalizörlerin varlığında metanoliz reaksiyonunun kinetik davranışını anlamak için deneysel veriler, integral yöntemi kullanılarak hem sıfır dereceli hem de birinci derece kinetik modellere uyarlandı (Xu vd., 2014).

Demirci vd. (2020), titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri, Anataz (A-TiO_2), Rutil (R-TiO_2) ve Rutil-Anataz (RA-TiO_2) karışımı, etilen-diamin, dietilen-tri-amin, tri-etilen-

tetraamin ve polietilenimin (PEI) ile kimyasal olarak modifiye edilmiş ve hidrojen üretmek üzere sodyum borohidrit metanolizini katalize etmek üzere yüzeylerini işlevselleştirmek için kullanılmıştır. PEI ile değiştirilmiş TiO_2 parçacıkları, tüm değiştirilmiş TiO_2 katalizör formları için metanoliz reaksiyonunu, daha az sayıda amin grubuna sahip aminlerden daha etkili bir şekilde katalize etmiştir. A-TiO_2, R-TiO_2 ve RA-TiO_2 için Hidrojen Üretim Hızı (HGR) değerleri sırasıyla 3121, 3525 ve 2920 mL H_2/(g katalizörXdakika) olup protonlandığında sırasıyla %25,6; 30,6 ve 36,7 oranında daha da artırılmıştır. Protonlanmış katalizör A-TiO_2-PEI^+, R-TiO_2-PEI^+ ve RA-TiO_2-PEI^+ metanoliz için sırasıyla %35,2; 36,3 ve 36 kJ/mol aktivasyon enerjileriyle 253-313 K gibi düşük sıcaklıklarda etkili olduğu bulunmuştur. Bu katalizörler, art arda beşinci yeniden kullanımın sonunda orijinal HGR'nin yüzde altmışından fazlasını korumuştur (Demirci vd., 2020).

Duman vd. (2020), Microcystis Aeruginosa (MA)-mikroalg türlerini ilk kez, sodyum borohidrürün ($NaBH_4$) metanoliziyle hidrojen üretimi için yüksek verimli bir katalizör üretmek üzere metal iyon yüklü bir destek malzemesi olarak kullanmışlardır. Mikroalgler, 80 derece C'de 24 saat boyunca hidroklorik asit (3 M HC1) ile ön işleme tabi tutulmuş ve daha sonra, ön işleme tabi tutulan numunelere farklı metal iyonları (Mn, Co ve Mo) yüklenmiştir. Son olarak metal yüklü numuneler, katalizörün üretilmesi için fırında yanmaya tabi tutulmuştur. Öncelikle manganez metali en iyi metal performansına göre seçilmiştir. Daha sonra optimum MA-HCl-Mn katalizörünü sentezlemek için farklı metal yükleme oranları, yanma sıcaklıkları ve yanma süreleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar Mn oranı, yanma sıcaklığı ve süresi olarak sırasıyla %50, 500 derece C ve 45 dakika olarak optimal koşulları göstermiştir. Katalizörü karakterize etmek için FTIR, SEM-EDX, XRD, XPS ve TEM analizleri yapılmıştır. Metanoliz yoluyla hidrojen üretimi, %1-7,5'lik çeşitli $NaBH_4$ oranlarında, konsantrasyonları ise 0,05'ten 0,25 g'ye değişen katalizörlerle (30, 40, 50 ve 60 derece C) gerçekleştirildi. Bu yeni katalizörün maksimum hidrojen üretim hızı (HGR) sırasıyla 4335,3-5949,9-7649,4 ve 8758,9 mLmin(-1)gcat(-1) olarak bulunmuştur. Ayrıca aktivasyon enerjisinin 8,46 kJ mol(-1) olduğu belirlenmiştir (Duman vd., 2020).

Sahin vd. (2021), sodyum borohidrürün ($NaBH_4$) metanolizinden hidrojen üretimi için katalizör olarak Co-Cu-B nanopartiküllerinin hazırlanmasını ve katalitik kullanımını rapor etmişlerdir. Pahalı olmayan ve kullanışlı bir katalizör, reaksiyonda $NaBH_4$'ten metanol ile hidrojen üretmek için X-ışını kırınımı, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, F-TIR

analizi, taramalı elektron mikroskobu ve Brunauer-Emmett-Teller dahil ileri analitik yöntemlerin bir kombinasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Temel olarak katalizörlerin sentezinden sonra plazma ve mikrodalga ışınlaması ile katalitik aktiviteyi arttırma deneyleri yapılmıştır. Plazma ile tahriş edilen katalizörün hidrojen üretim hızı üzerinde daha aktif olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %2,5 $NaBH_4$ varlığında maksimum hidrojen üretim hızı, katalizör için 270 mL g(-1) dk(-1) olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, aynı zamanda $NaBH_4$'ün plazma ortamında tahriş olmuş ve irritabl olmayan Co-Cu-B katalizörüne bağlı olarak katalitik metanolizinin kinetik çalışmasının karşılaştırılmasını da içermektedir. Plazma (Ea = 10,835 kJ mol(-1)) irritabl olmayan katalizörden (Ea = 68,18 kJ mol(-1)) önemli ölçüde düşük çıkmıştır (Şahin vd., 2021).

Yukarıda detaylıca verilen literatür çalışmaları sonucunda, bu tez çalışması ile planlanan $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca geçiş metal nanopartiküllerinin çeşitli çimento türleri üzerine yüklenmesi sonucu elde edilen katalizörler kullanılarak uygun bir sıcaklıkta hidrojen elde edilmesi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.2. Kimyasal Katkılı Yüksek Performanslı Beton Üretiminin (YPB) Geliştirilmesi Açısından Literatür İncelemesi

Betonun basınç dayanımının bulunabilmesi için farklı yöntemler kullanılmakta olup, (hızlandırılmış kür uygulanan numunelerin basınç dayanımı, karot numunelerinin basınç dayanımı, schmidt çekici kullanılması, ultrasonik ses cihazı ile basınç dayanımının bulunması gibi) en çok kullanılan yöntem standart basınç dayanımı deneyidir. Betonun standart basınç dayanımı, suda saklanmış, 28 günlük, çapı 150 mm, boyu 300 mm olan silindir numunelerin, eksenel basınç altında dayanımı olarak tanımlanır (TS 500, 2000).
Kimyasal katkılar üzerinde taranabilen ilk yayın 1924 yılında ASTM seri dergilerinde çıkan Abrams'ın bir çalışması ve önerisidir. Beton teknolojisinin kurucularından olan Abrams (Abrams, 1924) kalsiyum klorürün priz ve sertleşmeyi hızlandıran bir kimyasal katkı maddesi olduğunu yazmıştır.

Akışkanlık artırmak üzere ilk olarak doğal reçineler, ağaç reçinelerinden çıkarılan yağlar (tall yağı), sülfane sabunlar denenmiş ancak bu denemeler kağıt üretiminde ortaya çıkarılan lignin likörünün sülfosyanu ile elde edilen sodyum ve veya kalsiyum lignosülfonatın (LS)

üretimiyle sonuçlanınca 1931 yıllarında Williams bu katkıyı bir makalesinde yayınlamış fakat kimyasal formülü 1956'da kesin olarak belirlenmiştir. (Özkul, Hulusi, Şahin, Yavuz, Sağlam, Parlak, 2003; Troxell vd., 1956).

Akman'ın 1987 yılında yaptığı çalışmalarında, priz geciktiricilerin çimentonun birleşik oksitleri olan C_3S, C_3A'nın su içinde çözülmesini kısıtlayarak veya aktif durumdaki Ca^{2+} iyonlarını kaplayarak etkin olduklarını, bu maddelerin LS'ler, hidroksi karboksilik asit ve tuzları, kalsiyum glükonatlar, karbonhidratlar ve şekerler olduklarını göstermişlerdir (Akman, 1987). Çalışmalarında, bunların dışında inorganik madde olarak fosforik ve florhidrik aistler ve tuzları, çinko, kurşun oksit, boraks ve magnezyum tuzlarının da priz geciktirici olarak kullanılabildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Akman'ın 2000 yılında yaptığı çalışmasında, kimyasal katkı maddelerini korozyon inhibitörleri, viskozite artırıcı ajanlar, yıkanmayı önleyen katkılar, pompalamayı kolaylaştıran katkılar, gaz oluşturan katkılar, köpük oluşturan katkılar, taze betonun donmasını önleyen katkılar, böceklenmelere karşı kullanılan katkılar ve renklendirme amacıyla katılan katkılar olarak sınıflandırmıştır (Akman, 2000).

Süperakışkanlaştırıcı grubuna giren naftalen sülfonat formaldehit polikondansesi 1938 yılında Tucker tarafından bulunmuş ve bir patent alınmış (Tucker, 1938) ancak LS'ye oranla çok pahalı olduğundan uygulanamamış ve bu hak 1970'li yıllarda Japon Kimyager Hattori'ye verilmiştir (Hattori, 1978). İkinci nesil süperakışkanlaştırıcı olarak nitelenen naftalen, melamin esaslı katkılar ve modifil LS'lerden sonra üçüncü nesil süperakışkanlaştırıcı denilen polikarboksilat polimerler ve özellikle poliakrilatlar üretilmeye başlanmıştır. Bunlarda ana moleküllere aşılanan polietilen veya poliesterin radikallerle tarak biçiminde bir yapı oluşturması ve molekülün giderek daha geniş bir hacim kaplaması sağlanmıştır (Akman, 2000). Çimentolardaki alkali sorunu üzerine yapılan araştırmalar normal betonlar düzeyinde yapıldığı gibi süperakışkanlaştıcı katılımları ve YPB'ler için de yapılmaya başlanmıştır (Akman, 2000).

Ayrıca Portland çimentosunun su ile hidratasyon reaksiyonu sonucu alçıtaşı olarak kalsiyum sülfat, trikalsiyum alüminat, tri ve dikalsiyum silikatlar ve tetrakalsiyum alümino ferrit oluşur. Su varlığında iyi bir yapıştırıcıdır ve mineral parçacıklarını bir araya getirerek bir yapı oluşturma (kohezif) yeteneğine sahiptir (Gineys vd., 2011). Ancak ince toz

formundaki çimento, üretim ve kullanım sırasında hava ile kolayca karıştığı, böylece solunum yoluyla akciğerlerin en uzak noktasına ulaştığı için insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu etkileri azaltmak ve maliyeti düşürmek için çeşitli malzemelerin çimento ile değiştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Literatürde TiO_2 (Coffetti vd., 2023; Huang vd., 2023; Xu vd., 2023), çeşitli eser elementler (Cu, Ni, Sn veya Zn)(Gineys vd., 2011; Lindh ve Lemenkova, 2022), beta-Ca_2SiO_4 (Saidani vd., 2021; Su vd., 2021) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler), (Cao vd., 2023; Rosa vd., 2023) süper ince metakaolin (Sun vd., 2021), diatomit (Hasan vd., 2023), yüksek hacimli uçucu kül (HVFA) (Flegar vd., 2023), poli (amino asit) tipi makromoleküller (PAA'lar) (Ma vd., 2022) ve pirinç kabuğu külü (RHA) (Thirumalai Raja vd., 2022) gibi biyolojik atıkların bu amaçla kullanıldığı görülmektedir. Bu literatür incelemesinden de görülebileceği gibi, çimentoya yüklenen metaller arasında yalnızca bir çalışmada nikel kullanılmıştır ve bu, bu alanda önemli bir eksiklik olarak değerlendirilebilir. Bu çalışmadan farklı olarak, bu tez çalışmasında sentezlenen çimento esaslı nikel nanopartikülleri, $NaBH_4$ metanolizi yoluyla yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış ve bu nanopartiküllerin yapı malzemesi olarak kullanımının etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının esas amacı, çeşitli çimento türleri üzerine yüklenen geçiş metal nanopartiküllerinin ardışık olarak kinetik ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Böylece, bu tez çalışmasında, elde edilen katalizörler, $NaBH_4$'ün metanolizini katalizledikten sonra inşaat alanında yapı malzemesi olarak kullanılarak çimento türlerine geçiş metal yüklemesi yapılarak yeni kullanım alanları kazandırmak ve gerçek bir çevre temizliği amaçlanmaktadır. Bu amaçla öncelikle çeşitli çimento türleri üzerine yüklenen geçiş metal nanopartikülleri $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca sentezlenerek kinetik çalışmalar için aktif olup olmadığı test edilmiştir. Sentezlenen MNPs@CEM (M=Cu, Ni, Pd, Ru vs. ve CEM= Çimento türleri) nanopartikülleri, gelişmiş analizörler (SEM(EDX), TEM, XPS, XRD, FT-IR, ^{11}B-NMR, ve UV-Vis) kullanılarak karakterize edilmiş ve aktivasyon parametreleri, heterojenlik, kullanım ömrü, yeniden kullanılabilirlik ve izole edilebilirlik hesaplanması üzerine ayrıntılı kinetik çalışmalar yapılmıştır. İkinci olarak, ilk aşamada sentezlenen ve optimize edilen bu MNPs@CEM nanopartiküllerinin mekanik çalışmaları basınç dayanımı, çekme dayanımı ve bağıl ultrasonik darbe hızı açısından incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MNPs@CEM: $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi

3.1.1. Araştırma Materyali

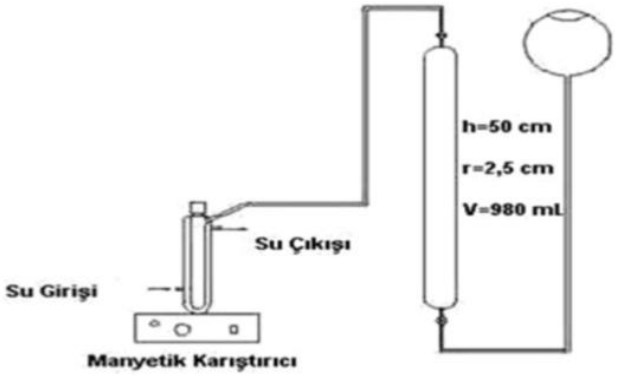
Bütün kimyasallar ticari olarak temin edildi. Bütün cam malzemeler ve Teflon kaplı manyetik karıştıcı barlar aseton ile iyice temizlendi ve bu malzemelerde su kalmaması için bir gece boyunca etüvde 150°C'de kurutuldu. Bingöl Üniversitesi FEF-Kimya ve MMF-İnşaat Mühendisliği bölüm laboratuvarlarında yapılacak olan bu çalışmada, çeşitli çimento türleri (CEM-I, CEM-II vs.), çeşitli geçiş metal tuzları, 1,10-fenantrolin, aseton, hekzan, etilalkol, metilalkol gibi kimyasallar ve çeşitli cam malzemeler kullanıldı. Ayrıca, üniversitemiz merkezi laboratuvarında bulunan SEM(EDX), XRD, FT-IR, UV-Vis gibi analizler yapıldı, üniversitemizde mevcut olmayan (HR)TEM, XPS ve ^{11}B-NMR gibi analizler uygun merkezi laboratuvarlarda hizmet alımı yoluyla yaptırıldı. Bölümüzde bulunan magnetik karıştırıcılar, çalkalayıcılar, su sirkülatörü, vakum pompası gibi cihazlar kullanıldı ve basınç dayanımı, çekme dayanımı ve bağıl ultrasonik darbe hızı gibi ölçümler inşaat mühendisliği bölümünde yapıldı. Ayrıca, her deneyin hedeflerinin karşılandığından emin olmak için, çimento türleri her deney için hesaplanan numune büyüklüğüne göre aynı fabrikadan tek bir parti halinde yeterli miktarda tedarik edildi. Bu yaklaşım ile numunelerin çimentoların farklı üretim zamanlarından dolayı potansiyel olarak farklı davranışlar sergilemesini önlemek amaçlanmıştır. Karışım suyu olarak Bingöl Şehir şebekesinden ASTM C1602/C1602M-22 standartlarına uygun olarak temin edilen musluk suyu kullanılmıştır.

3.1.2. Araştıma Metodu

$NaBH_4$'ün katalitik metanolizi açık hava atmosferi altında gerçekleştirildi ve aşağıda gösterilen deney düzeneği (Şekil 3.1) kullanılarak hidrojen gazı çıkışı ölçülerek izlendi (Zahmakıran ve Özkar, 2006). Öncül katalizör olarak $NiCl_2 \bullet 6H_2O$ gibi ucuz metal tuzu ile $NaBH_4$ bileşiği ve iki farklı çimento türü (CEM-I ve CEM-II, 42.5 R) varlığında metanol

içerisinde mekanik karıştırma tekniği kullanılarak iyice karıştırıldı. Bir manyetik karıştırıcı (IKA® C-MAG) üzerine yerleştirilen ve içinde bu karışımın metanollü çözeltisi bulunan 50 mL'lik ceketli reaksiyon balonu (schlenk) 0,1°C hassasiyetli 10°C ile 90°C aralığında istenilen sabit sıcaklığı sağlayan su sirkülatörüne (PolySience) ve içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğindeki ve 2,5 cm çapındaki daha önceden kalibre edilmiş cam kolona plastik hortumlarla bağlandı. Böylece reaksiyon ortamının sıcaklığı istenilen derecede sabitlenmiş oldu. Reaksiyon sonucu çıkan hidrojen gazının hacmi cam kolon içerisindeki suyun hareketi ile zamana karşı ölçüldü. Burada katalitik tepkime süresince meydana gelen hidrojen miktarı derecelendirilmiş cam silindir içindeki su miktarı ile orantılı olarak belirlendi. Hidrojen çıkışı sonlandıktan sonra oluşan katalizör ortamdan izole edildi. Oluşan yeni ve kararlı katalizörler SEM, SEM-EDX, TEM, XRD, XPS, FTIR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak tanımlandı.

In-situ olarak hazırlanan yeni ve kararlı katalizörler varlığında kinetik çalışmalar gerçekleştirildi. Optimum koşullar sağlandıktan sonra iki farklı çimento türü üzerine yüklenmiş nikel nanopartikülleri (NiNPs@CEM-n, n= I ve II) tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizindeki kinetik çalışmalar sonucu aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^{\#}$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^{\#}$) hesaplandı. $NaBH_4$'ün katalitik metanolizindeki NiNPs@CEM-n'nin katalitik yaşam ömrü, toplam çevrim sayısı (TON) ve toplam çevrim frekansı (TOF) belirlendi. $NaBH_4$'ün katalitik metanolizinden elde edilen NiNPs@CEM-n izole edilerek tartıldı ve üzerine $NaBH_4$ eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında tekrarlanarak NiNPs@CEM-n'nin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği tespit edildi. Ayrıca, NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizinin heterojen ya da homojen olduğunu belirlemek için 1,10-fenontrolin ile zehirleme deneyleri yapıldı.



Şekil 3.1. Katalitik metanoliz deney düzeneği

3.1.3. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin ve $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizinden Oluşan Yan Ürünlerin Karakterizasyonu

SEM görüntüleri JEOL JSM 6510 cihazı kullanılarak ve farklı büyütmeler yapılarak analiz edildi. SEM analizleri için örnekler iki taraflı karbon bandı kullanılarak bir koçan üzerinde nanopartiküller desteklenerek hazırlandı. Örnekler daha iyi görüntü almak için Au/Pd ile kaplandı. Bütün görüntüler 15 kV hızlandırılmış voltaj kullanılarak elde edildi. SEM-EDX kullanılarak nanokümeleri oluşturan elementlerin haritasal grafiği elde edildi. Nanopartiküllerin XPS analizi, yarım küre analizörüyle donatılmış bir Specs-Flex spektrometresi ve tek renkli Al Kα radyasyonu (1486,6 eV, 15 kV, 350 W'ta çalışan X-ışını tüpü ve 23,5 keV geçiş enerjisi) kullanılarak gerçekleştirildi. 284,5 eV'deki C1s tepe noktası, yüzey yüklemesi için referans olarak kullanıldı. A tipi 400 gözlü bakır ızgaralara yerleştirilmiş nanopartiküllerin TEM görüntüleri Hitachi HighTech HT7700 kullanılarak 120 kV'da alındı. Saf çimento türleri ve onların nanopartiküllerinin XRD ölçümleri XRD cihazı (Rigaku Ultima-IV, RuKα radyasyonu, 40 kV, 55 mA, λ=1,54051 Å, 2θ=90-5°) kullanılarak izlendi. Metal tuzlarının ve NiNPs@CEM-n'nin UV görünür bölge elektronik spektrumu etanol içerisinde Shimadzu–1800 spektrometresi ile kaydedildi. $NaBH_4$'ün ve metanoliz sonrası ürünün infrared spektrumu Perkin Elmer A 100 ATR-FTIR spektrokopisi kullanılarak elde edildi.

3.1.4. NiNPs@CEM-n'nin In-situ Sentezi ve Aynı Anda $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi

Bütün reaksiyonlar standart Schlenk tekniği kullanılarak metanol ortamında gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamında aynı anda hem metal nanopartikülleri elde edildi hem de $NaBH_4$'ün katalitik metanolizi sağlandı. $NaBH_4$'ün katalitik metanolizinde metal nanopartiküllerinin aktivitesi hidrojen üretim oranı ölçülerek belirlendi. Ağırlıkça %5,0 Ni ile 100 mg CEM-n alınarak ceketlenmiş reaksiyon ortamına eklendi. Bu karışım üzerine 2,0 mmol (75,0 mg) $NaBH_4$ eklendikten sonra cam balon plastik tıpayla kapatıldı, su sirkülatörü yardımıyla reaksiyon sıcaklığı 25,0 ± 0,1°C'de sabitlendi ve üzerine bir şırınga aracılığıyla 5,0 mL methanol eklendi.

Ni^{2+} iyonlarının Ni^0 nanopartiküllerine dönüşümü reaksiyon renginin siyaha dönüşümüyle ve UV spektrumlarının izlenmesiyle anlaşıldı. NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$ bileşiğinin metanolizinden hidrojen gazı çıkışı her bir çimento türü için hiç bekleme süresi olmadan hemen başladı. Katalitik reaksiyon ortamında hidrojen gazı üretimi gaz çıkışının artık gözlenmediği ana kadar her dakika su dolu cam kolondan izlenerek kaydedildi. Hidrojen çıkışı bittikten sonra deney sonlandırıldı, ceketlenmiş reaksiyon balonun su dolu cam kolonla bağlantısı kesildi. İlaveten elde edilen nanopartiküllerin oda sıcaklığında bozunmadığı ve oldukça kararlı olduğu gözlendi.

3.1.5. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Metal Yüklenmesinin Etkisi

$NaBH_4$'ün katalitik metanolizi boyunca metal yüklemesinin katalitik aktivite üzerine etkisini çalışmak için, her iki çimento örneği varlığında ayrı ayrı, katalitik aktivite testleri sıcaklık (25,0±0,1ºC), çimento miktarı (100 mg), metanol hacmi (5,0 mL) ve $NaBH_4$ konsantrasyonu (2,0 mmol) sabit tutularak sadece nikel yüklemeleri (ağırlıkça %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %8 ve %10) olarak çeşitlendirilerek gerçekleştirildi. Bütün tepkimeler bölüm 3.1.2'de tanımlandığı gibi metanol varlığında çalışıldı. $NaBH_4$'ün katalitik metanoliz reaksiyonu için en yüksek kararlılığa ve aktiviteye sahip metal yüklemesi her iki çimento türü için %5,0 Ni olarak belirlendi.

3.1.6. Katalitik Metanoliz Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisi

Katalitik metanoliz reaksiyonu boyunca $NaBH_4$ konsantrasyonunun katalitik aktivite üzerine etkisini çalışmak için, her iki çimento örneği varlığında ayrı ayrı, katalitik aktivite testleri sıcaklık (25,0±0,1ºC), çimento miktarı (100 mg), metanol hacmi (5,0 mL) ve nikel yüzdesi (ağırlıkça %5,0) sabit tutularak sadece $NaBH_4$ konsantrasyonu (olarak çeşitlendirilerek gerçekleştirildi. Katalitik metanoliz reaksiyonu boyunca en uygun $NaBH_4$ konsantrasyonu her iki çimento türü için 400 mM olarak belirlendi.

3.1.7. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Çimento Miktarının Etkisi

$NaBH_4$'ün katalitik metanolizi çimento miktarının katalitik aktivite üzerine etkisini çalışmak için, katalitik aktivite testleri sıcaklık (25,0 ± 0,1ºC), nikel yüzdesi (ağırlıkça %5,0), metanol hacmi (5,0 mL) ve $NaBH_4$ konsantrasyonu (400 mM) sabit tutularak her iki çimento türü için sadece çimento miktarı (25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg) ile çeşitlendirilerek gerçekleştirildi. $NaBH_4$'ün katalitik metanoliz reaksiyonunda en yüksek kararlılığa ve aktiviteye sahip çimento miktarı CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg olarak belirlendi.

3.1.8. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi ve Katalizörlerin Yaşam Ömrünün Hesaplanması

In-situ olarak reaksiyon ortamında elde edilen ve kararlılaştırmak için iki farklı çimento türünün ayrı ayrı kullanıldığı NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için tepken ve katalizör derişimlerinin sabit tutulduğu ancak sıcaklığın değiştirildiği bir seri deney Bölüm 3.1.2'de tanımlandığı gibi yapıldı. Bunun için, $NaBH_4$ konsantrasyonu 400 mM, nikel yüzdesi ağırlıkça %5,0, adsorbant olarak kullanılan çimento miktarları CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg olarak sabitlendi ve sıcaklıklar 20,0- 25,0- 30,0- 35,0- 40,0 ve 45,0°C olarak çeşitlendirildi. Çıkan hidrojen belli dakikalarda reaksiyon balonuna bağlanmış ve daha

önceden kalibre edilmiş cam kolondaki su seviyesi izlenerek her deney için ayrı ayrı ölçüldü. Elde edilen grafiklerden gözlenen aktivasyon enerjisi ($E_{agöz.}$), standart aktivasyon entalpisi ($\Delta H^{\#}$) ve standart aktivasyon entropisi ($\Delta S^{\#}$) hesaplandı.

Katalizörlerin yaşam ömrü (TON) deneylerine, ağırlıkça %5,0 nikel, adsorbant olarak ayrı ayrı kullanılan çimento türleri ve 2,0 mmol (75,0 mg) $NaBH_4$ alınarak 25,0 ± 0,1°C'de başlandı. Hidrojen çıkışı cam kolondan her dakika izlendi ve tamamlandıktan sonra yeniden $NaBH_4$ ilavesi yapıldı. Bu işlem hidrojen çıkışı tamamen bitene kadar tekrarlandı. Çıkan hidrojenin hacmine (mm olarak) karşı zaman verileri Microsoft Office Excel 2016 ve Origin 2016 programlarına eklendi ve daha sonra hidrojenin ölçümü uygun birim değerlerine dönüştürüldü.

3.1.9. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizinin 1,10-fenantrolin ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi

Son çalışmalar 1,10-fenantrolinin metal parçacıklı katalizörlerin heterojenliğinin test edilmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlandığını göstermektedir (Zahmakiran ve arkadaşları 2012, Bayram ve arkadaşları 2011, Fulton ve arkadaşları 2007, Bayram ve arkadaşları 2012). Tipik olarak bu zehirleme deneyi, ağırlıkça %5,0 nikel, optime edilmiş miktarda çimento örneği (CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg), 400 mM $NaBH_4$ ile ayrı ayrı 25,0 ± 0,1°C'de başlatılan metanoliz reaksiyonu üzerine %50 dönüşümden sonra 3,6 mg 1,10-fenantrolin eklenerek yapıldı. Katalitik aktivite 1,10-fenantrolin ilavesinden önce ve sonra hidrojen çıkış miktarı izlenerek ölçüldü.

3.1.10. $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Elde Edilen NiNPs@CEM-n'nin İzole Edilebilirliğinin, Yeniden Kullanılabilirliğinin ve Metal Sızdırma Özelliğinin Belirlenmesi

400 mM $NaBH_4$ üzerine ağırlıkça %5,0 nikel ve ayrı ayrı optime edilmiş miktarda çimento örneği (CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg) eklenerek gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonları sonunda, katı haldeki partiküller yeni ve temiz bir tüplere aktarıldı; bu partiküller etanol ile 3x10 mL defa yıkandıktan sonra süzgeç kâğıdı ile süzülerek siyah tozlar izole edildi. Bu izole edilen kolloidler ayrı ayrı tartıldı ve üzerine $NaBH_4$ eklenerek

aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında beş kez tekrarlandı. Böylece, NiNPs@CEM-n'nin izole edilebilir verimliliği, hem reaksiyon sonunda kalan nanopartikül miktarına hem de hidrojen üretim hızına göre değerlendirildi. NiNPs@CEM-n'nin sızdırma miktarını belirlemek için, katı nanopartiküller her kullanımdan sonra filtrelendi, kurutuldu ve tartıldı. Kaybolan nanopartiküllerin çözücüye geçip geçmediğini anlamak için, filtrasyon sonrası ayrılan sıvı Shlenk tüpüne aktarılarak üzerine 400 mM $NaBH_4$ eklenerek Bölüm 3.1.2'deki gibi metanoliz reaksiyonu gerçekleştirildi.

3.2. MNPs@CEM: Yapı Malzemesi Olarak Kullanımı

3.2.1. Materyal

Çimento kompozit numunelerin üretiminde bağlayıcı olarak TS EN 197-1 standartlarına uygun CEM-I 42,5 R ve CEM-II 42,5 R tipi Portland çimentoları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çimento Elâzığ ilinde bulunan SYCS İnşaat ve Çimento AŞ'den temin edilmiş olup kullanılan çimentoya ait özellikler Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1. CEM I 42,5 R tipi çimentonun özellikleri

KİMYASAL BİLEŞİM (%)		**ÇİMENTONUN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**	
SiO_2(%)	19,16	Yoğunluk (g/cm^3)	3,13
Al_2O_3 (%)	4,87	Özgül Yüzey (cm^2/g)	4130
Fe_2O_3 (%)	3,76	İncelik (μ)	2,8
CaO (%)	63,03	Başlangıç Ayarı (dk)	125
MgO (%)	1,65	Son Ayar (dk)	210
SO_3 (%)	3,26	Le Chatelier (dk)	1
K_2O (%)	0,58	**BASINÇ DAYANIMI (N/mm^2)**	
Na_2O (%)	0,17	2 gün	28,1
CI (%)	0,0102	7 gün	40,4
Tutuşma kaybı	3,43	28 gün	54,2
Çözünmeyen kalıntı	0,61		

Tablo 3.2. CEM II 42,5 R tipi çimentonun özellikleri

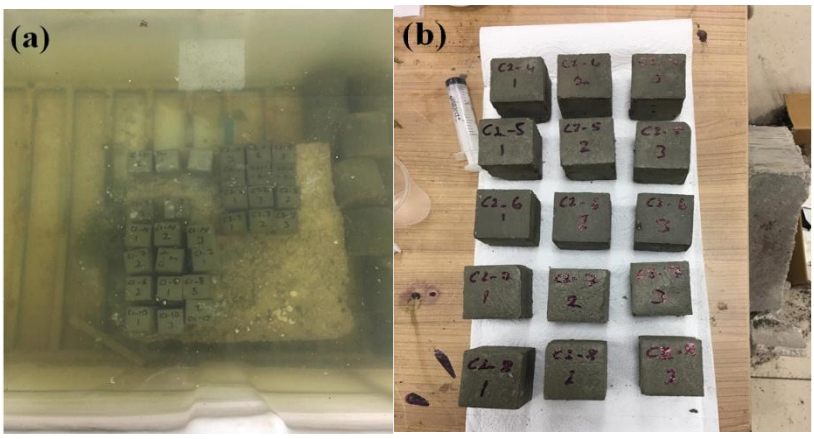
KİMYASAL BİLEŞİM (%)		ÇİMENTONUN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
SiO_2(%)	20,16	Yoğunluk (g/cm^3)	3,08
Al_2O_3 (%)	5,32	Özgül Yüzey (cm^2/g)	4528
Fe_2O_3 (%)	3,87	İncelik (µ)	1,4
CaO (%)	58,72	Başlangıç Ayarı (dk)	136
MgO (%)	1,78	Son Ayar (dk)	220
SO_3 (%)	3,13	Le Chatelier (dk)	1
K_2O (%)	0,88	**BASINÇ DAYANIMI (N/mm^2)**	
Na_2O (%)	0,33	2 gün	25,8
CI (%)	0,0136	7 gün	38,0
Tutuşma kaybı	4,54	28 gün	53,1
Çözünmeyen kalıntı	3,77		

3.2.2. Yöntem

Çimento kompozitlerin üretiminde iki farklı çimento tipi (CEM-I 42,5 R ve CEM-II 42,5 R) kullanılmış olup su/çimento oranı 0,38 olarak tüm gruplarda sabit tutulmuştur. Numunelerin üretimi çimento + NiNPs@CEM-n malzemeleri 90 sn mikserde karıştırılarak sağlanmıştır. Daha sonra mevcut karışıma su eklenerek 90 sn karıştırılmış ve karışım spatula ile alt üst edildikten sonra tekrar 90 sn karıştırılarak üretim aşaması tamamlanmıştır (Şekil 3.2).

Şekil 3.2. Makro boyutlu NiNPs'lerini hazırlama mikseri

Üretilen çimento harcı 5x5x5 cm boyutundaki kalıplara doldurularak oda sıcaklığında bekletilmiştir. 24 saat sonra numuneler kalıplardan çıkartılarak 22 ^{o}C kür havuzunda 28 gün boyunca kür edilmiştir (Şekil 3.3). Kür işleminden sonra numuneler kür havuzundan çıkarılmıştır. 24 saat oda sıcaklığında bekletilen numuneler üzerinde fiziksel ve mekanik deneyler gerçekleştirilmiştir.



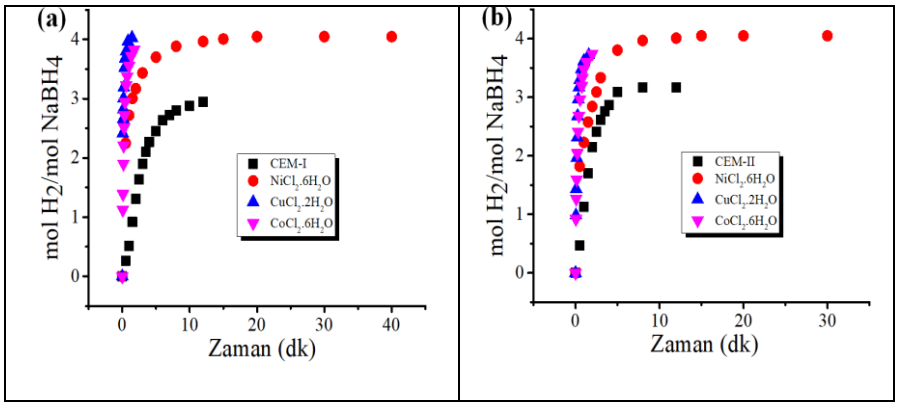
Şekil 3.3. (a) 22 ^{o}C kür havuzunda 28 gün boyunca kür edilen ve (b) kür sonrası kurumaya bırakılan numuneler

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

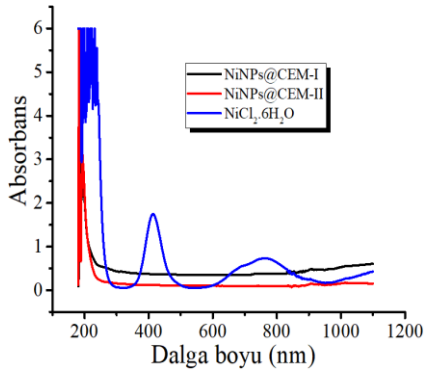
In-situ sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin sentezi ve tanımlanmasına yönelik olarak SEM, SEM-EDX, TEM, XRD, XPS, ATR-FTIR ve UV-Vis spektroskopileri kullanıldı.

$NaBH_4$ aracılığıyla $NiCl_2$•$6H_2O$, $CuCl_2$•$2H_2O$ ve $CoCl_2$•$6H_2O$ tuzları iki farklı çimento türü (CEM-I ve CEM-II) varlığında indirgenmesi ve aynı anda $NaBH_4$'ün katalitik metanolizi test edildi. Deneyler ağırlıkça %5 metal tuzu, 100 mg çimento örneği, 5,0 mL metanol ve 2,0 mmol $NaBH_4$ ile başlanarak 25,0 ± 0,1°C'de yapıldı. Bütün deneylerde renk değişimi yaklaşık 2-40 dakika aralığında değişen bir süre içerisinde gerçekleşti (Şekil 4.1). Buna göre her iki çimento türünün beklenen 4,0 eşdeğer hidrojen üretimini tamamlamadığı (CEM-I için 2,94 ve CEM-II için 3,17 eşdeğer), her üç tuzun ise beklenen hidrojen çıkışını gerçekleştirdiği gözlendi. Özellikle $CuCl_2$•$2H_2O$ ve $CoCl_2$•$6H_2O$ tuzlarının oldukça kısa sürede (ortalama 1,5 dk) 4,0 eşdeğer hidrojen çıkışını gerçekleştirmesine rağmen reaksiyon boyunca metal parçacıklarının aglomerasyona uğradığı dolayısıyla her iki çimento türünün bu metaller için yeterli kararlılaştırmayı gerçekleştirmediği anlaşıldı. Bu nedenle, çalışmaya her iki çimento türü için de $NiCl_2$•$6H_2O$ tuzu ile devam edildi.



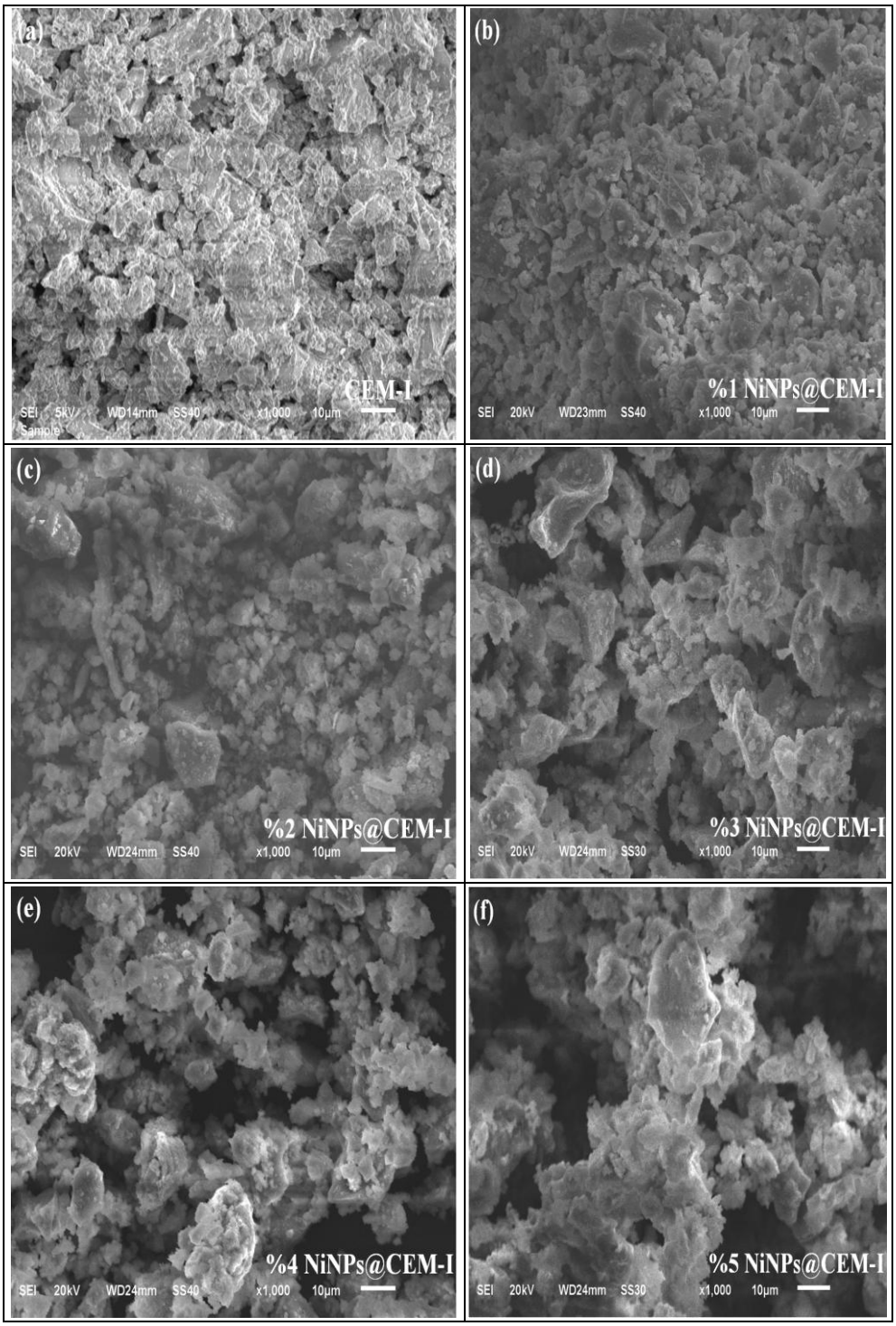
Şekil 4.1. Ağırlıkça %5 metal tuzları ve 100 mg (a) CEM-I ve (b) CEM-II kullanılarak 2,0 mmol $NaBH_4$'ün 25,0 ± 0,1°C'deki metanolizinin karşılaştırmalı mol H_2/mol $NaBH_4$'e karşı zaman (dk) grafiği

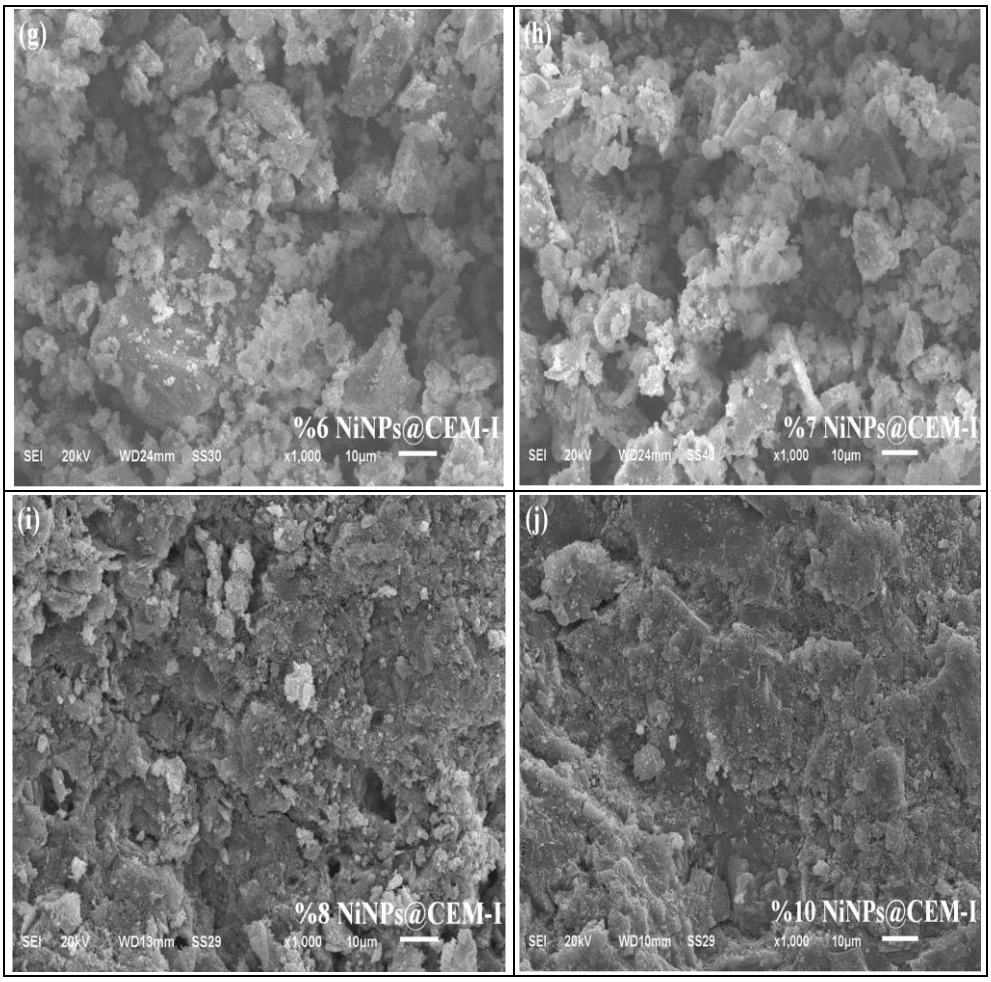
Yeşil renkli $NiCl_2$•$6H_2O$ tuzunun renginin siyaha dönmesiyle NiNPs@CEM-n'nin oluştuğu anlaşıldı. UV spektrumu ile Ni^{2+}'nin Ni^0 nanopartiküllerinin indirgenmesi takip edildi. Şekil 4.2. CEM-I ve CEM-II ile yüklenmiş öncül nikel tuzunun $NaBH_4$'ün katalitik metanoliz reaksiyonundan önce ve sonra alınan UV spektrumunu göstermektedir. Ni^{2+}'nin UV-Vis spektrumu yük transfer ve d-d geçişlerini içeren absorpsiyon bandlarının indirgemeden sonra Ni^{2+} iyonlarına ait bu bandlar kaybolurken sadece iki farklı çimento türü ile yüklenmiş Ni^0 nanopartiküllerine ait tipik Mie bozunma piki gözlendi (Creighton ve Eadan, 1991).



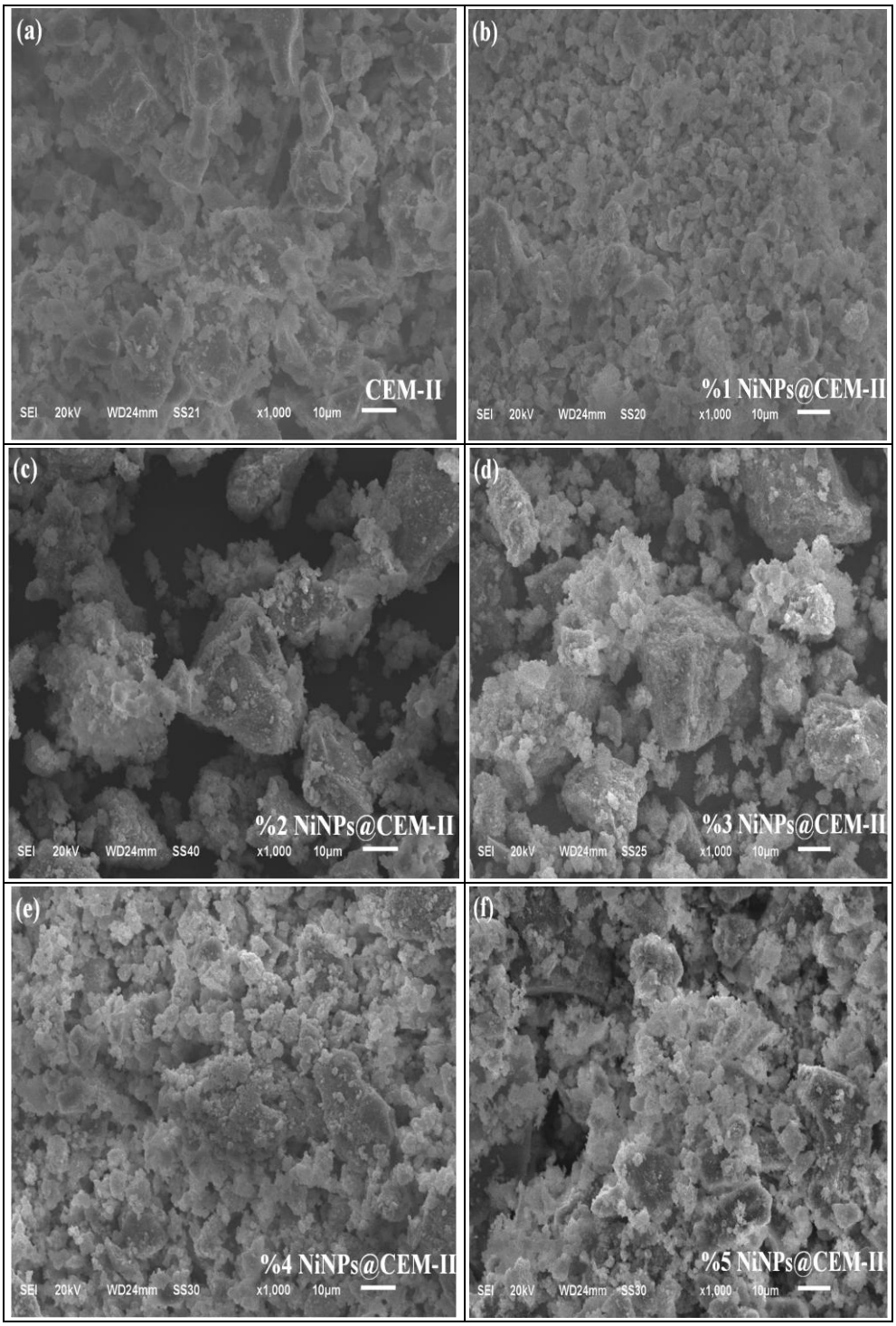
Şekil 4.2. $NaBH_4$'ün katalitik metanolizinden elde edilen NiNPs@CEM-n ve saf $NiCl_2$•6H2O tuzunun UV-vis spektrumları

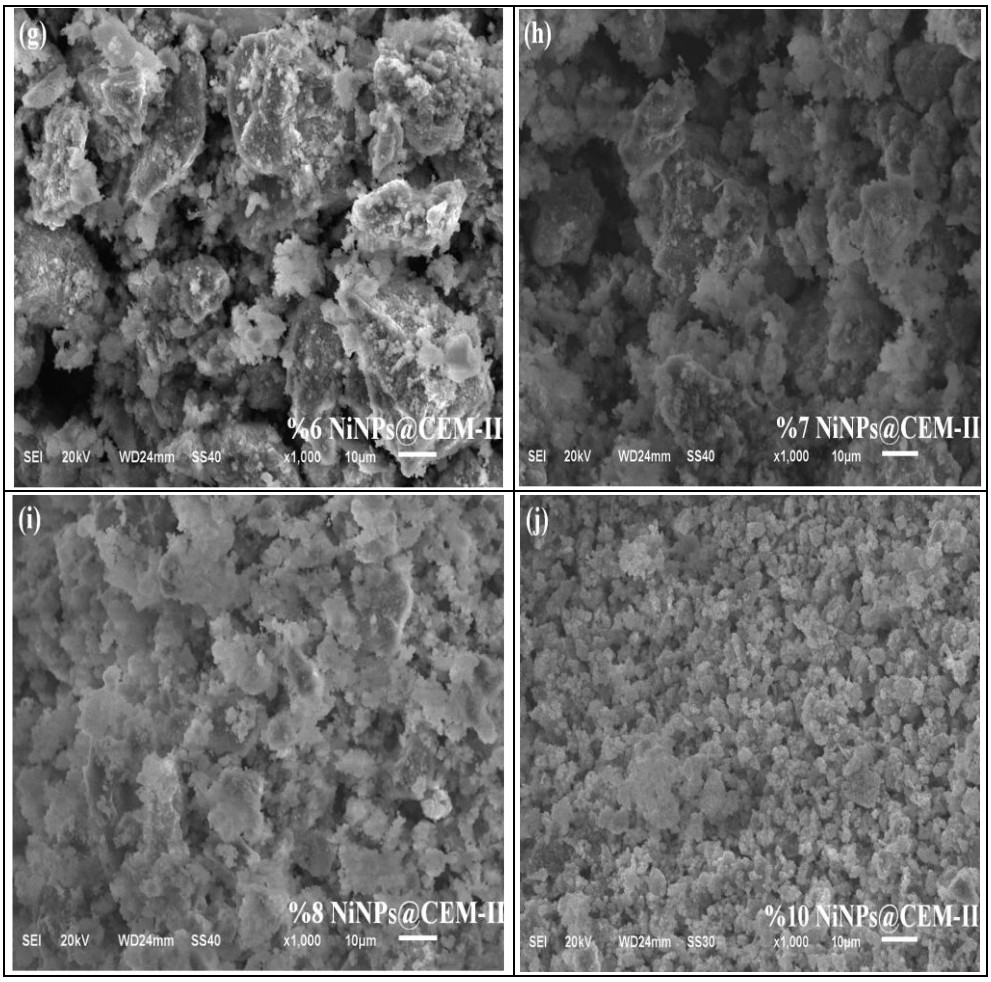
Şekiller 4.3 ve 4.4, sırasıyla yalnızca çimento örneklerinin (CEM-I veCEM-II) ve dokuz farklı yüzdelikteki NiNPs@Çimento NP'sinin (%1,0, %2,0, %3,0, %4,0, %5,0, %6,0, %7,0, %8,0 ve %10) 10 µm büyütmede SEM mikrografларını göstermektedir. Bu mikrograflar, bu dokuz NiNPs'lerinin (Şekil 4.3.b–4.3j ve Şekil 4.4.b-4.4j) saf çimento örneklerinin morfolojisinde görünür değişikliklere neden olduğunu açıkça göstermiştir (Şekil 4.3.a ve 4.4.a). Özellikle, Ni NPs'lerinin yüzdesi arttıkça, büyük parçacıklardan oluşan çimentonun gözenekli yapısının metalle dolduğu ve daha düzgün bir görünüme sahip olduğu açıkça gözlemlenmiştir. Bu değişimin hem kinetik hem de mekanik testler üzerindeki etkisi, karakterizasyondan sonra incelenecektir.


(a)
CEM-I
SEI 5kV WD14mm SS40 x1,000 10μm
Sample
(b)
%1 NiNPs@CEM-I
SEI 20kV WD23mm SS40 x1,000 10μm
(c)
%2 NiNPs@CEM-I
SEI 20kV WD24mm SS40 x1,000 10μm
(d)
%3 NiNPs@CEM-I
SEI 20kV WD24mm SS30 x1,000 10μm
(e)
%4 NiNPs@CEM-I
SEI 20kV WD24mm SS40 x1,000 10μm
(f)
%5 NiNPs@CEM-I
SEI 20kV WD24mm SS30 x1,000 10μm



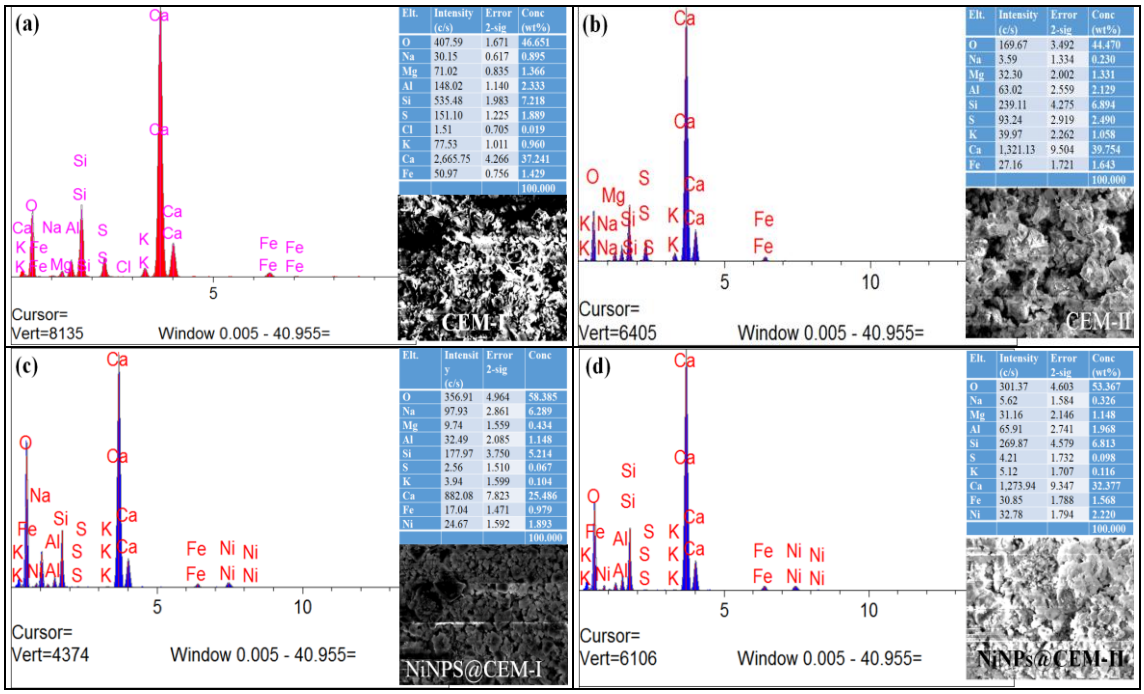
Şekil 4.3. (a) Saf CEM-I, (b) %1,0, (c) %2,0, (d) %3,0, (e) %4,0, (f) %5,0, (g) %6,0, (h) %7,0, (i) %8,0 ve (j) %10 NiNPs@CEM-I'e ait SEM mikrografları


(a)
CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS21 x1,000 10μm
(b)
%1 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS20 x1,000 10μm
(c)
%2 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS40 x1,000 10μm
(d)
%3 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS25 x1,000 10μm
(e)
%4 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS30 x1,000 10μm
(f)
%5 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD24mm SS30 x1,000 10μm



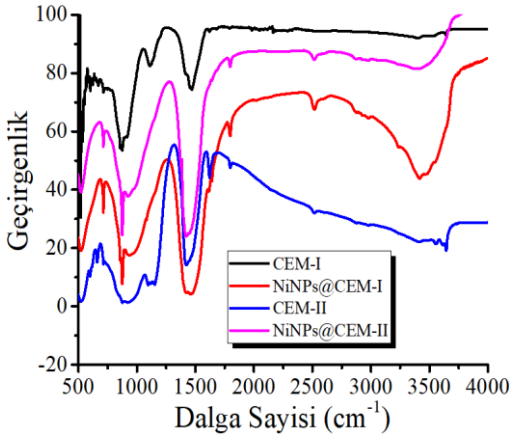
Şekil 4.4. (a) Saf CEM-II, (b) %1,0, (c) %2,0, (d) %3,0, (e) %4,0, (f) %5,0, (g) %6,0, (h) %7,0, (i) %8,0 ve (j) %10 NiNPs@CEM-II'e ait SEM mikrografları

Şekil 4.5'de gösterilen SEM-EDX grafikleri saf iki çimento türü (Şekil 4.5.a ve 4.5.b) ile bunlar üzerine yüklenmiş nikel nanopartiküllerinin (Şekil 4.5.c ve 4.5.d) yüzde bileşim oranlarını göstermektedir. Buna göre, EDX verilerinden her iki çimento türünün de tek başına sodyum, magnezyum, alüminyum, kükürt, potasyum ve demir, özellikle oksijen, kalsiyum ve silisyum gibi elementler içerdiği kolayca görülebilir ve bu sonuçlar literatürle oldukça tutarlıdır (Şekil 4.5.a ve 4.5.b) (Gineys, 2011). Ayrıca, her iki NiNPs@CEM-n'lerin yüzdelik EDX verileri dikkate alındığında, bu nikel nanopartiküllerin içerdiği elementlerin ve yüzdelerinin beklendiği gibi çimento türlerindedeki diğer elementlerin, özellikle oksijen ve kalsiyumun yerini aldığı söylenebilir (Şekil 4.5.c ve 4.5.d).



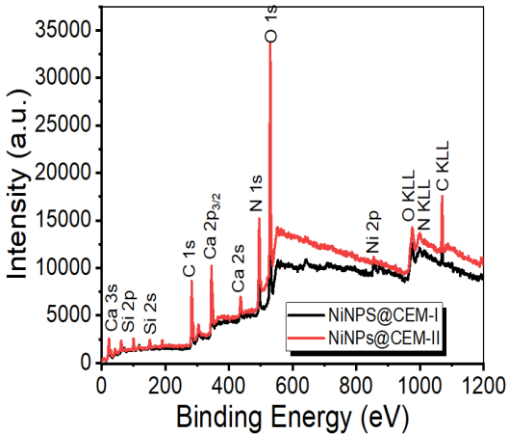
Şekil 4.5. Saf (a) CEM-I, (b) CEM-II, ağırlıkça %5,0 (c) NiNPs@CEM-I ve (d) NiNPs@CEM-II'ye ait SEM-EDX bileşim oranları ve grafikleri

Şekil 4.6. $NaBH_4$'ün katalitik metanoliz boyunca oluşan nikel nanopartiküllerinin ve saf iki çimento türüne ait ATR-FTIR spektrumlarını göstermektedir. Buna göre nikel nanopartikülleri ile saf çimento türlerinin büyük oranda aynı kimyasal yapıya sahip olduğu gözlendi. Bu durumun çimento türlerinin miktarının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



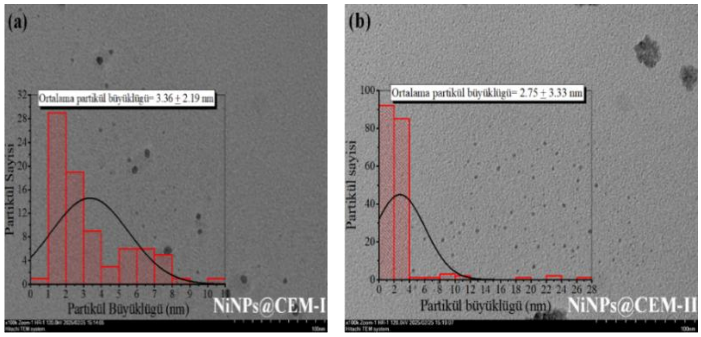
Şekil 4.6. Saf iki çimento türü (CEM-I ve CEM-II) ve NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II katalizörlerine ait ATR-IR spektrumları

NiNPs@CEM-n'nin yüzey özelliklerini belirlemek için ayrıntılı XPS analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.7). Şekil 4.7., NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin bileşen elementlerini gösteren genel bir XPS tarama spektrumunu göstermektedir. Her iki numunenin XPS spektrumlarında beklendiği gibi, Ca 3s, Si 2p, Si 2s, C 1s, Ca 2p, Ca 2s, N 1s, O 1s, Ni 2p, O KLL, N KLL ve C KLL pikleri ortaktır, bu da nikel nanopartiküllerinin çimentoya yüklendiğini açıkça göstermektedir (Jiang, 2021). Tüm bu pikler, nikel 'lerinin çimentoya önemli ölçüde yüklendiğini doğrulamaktadır ve bu sonuçlar UV-Vis ve diğer analizlerle (daha sonraki analizlere bakınız) tamamen uyumludur.



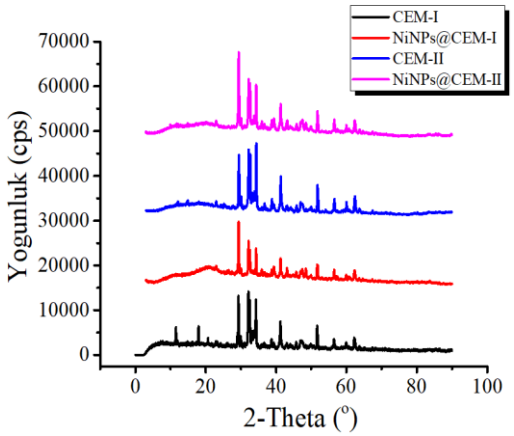
Şekil 4.7. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin genel XPS taraması

Şekil 4.8., 100 nm büyütmede alınan NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin TEM görüntülerini (Şekil 4.8.a ve 4.8.b) göstermektedir. Şekil 4.8.a ve 4.8.b'de verilen TEM görüntüleri, NiNPs@CEM-n'lerinin hekzan içinde benzersiz bir dağılıma sahip olduğunu ve NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin TEM görüntülerinden sırasıyla 3,36 ve 2,75 nm'lik bir parçacık boyutuna sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.8. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'nin TEM görüntüleri. Histogramlar her görüntüye ek olarak sunulmuştur

Şekil 4.9. yalnızca çimentonun ve NiNPs@CEM-n'lerinin XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 4.9'den görülebileceği gibi, bu numunelerin XRD desenleri, metalden daha fazla çimento miktarı varlığı nedeniyle büyük ölçüde birbirleriyle aynıdır. Bu durum beklenen normal bir sonuçtur.

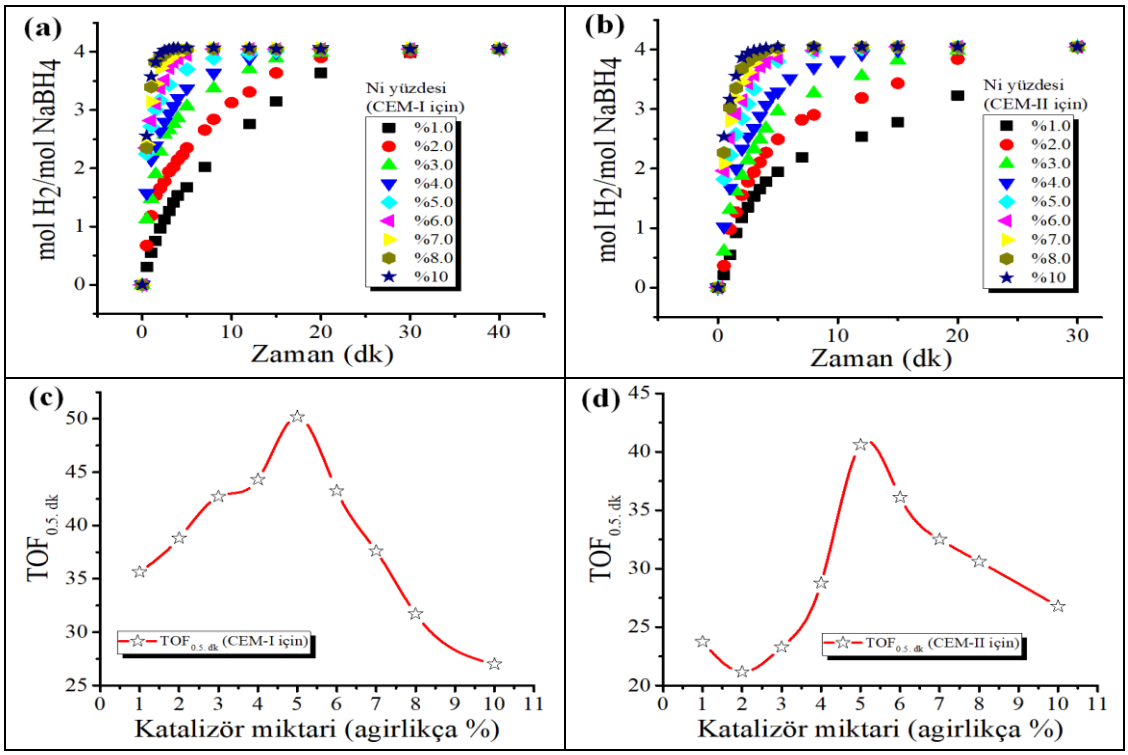


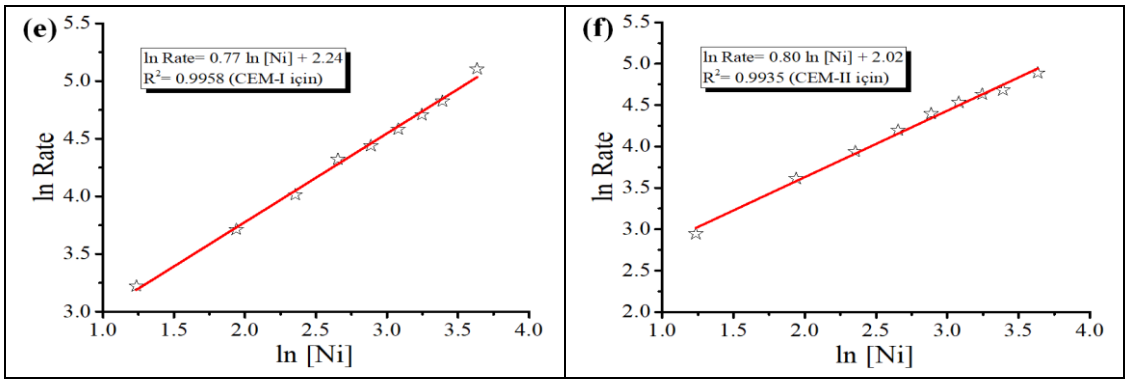
Şekil 4.9. CEM-I, NiNPs@CEM-I, CEM-II ve NiNPs@CEM-II'nin XRD modelleri

4.2. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Kinetik Çalışmalar Üzerindeki Etkileri

4.2.1. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Metal Yüklenmesinin Etkisi

Reaksiyon ortamında elde edilen NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca aktivasyon parametrelerinin hesaplanmasından önce, nikel metali miktarı çeşitlendirilerek bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.10.a ve 4.10.b, NiNPs@CEM-n tarafından 25,0 ± 0,1°C'de katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi için hidrojen üretim aktivitesine karşı nikel miktarını göstermektedir. Buna göre her iki nikel nanopartikülü için artan nikel miktarı ile doğru orantılı olarak hidrojen salınım hızının arttığı görülmektedir. Şekil 4.10.c ve 4.10.d'de başlangıç TOF değerinin ($TOF_{0,5.\ dk}$) nikel derişiminin ağırlıkça her iki nanopartikül için %5,0'e kadar arttığı ancak sonrasında azaldığı açıkça görülmektedir. Hem nanopartiküllerin kararlılığı hem de katalitik aktivite yönünden her iki nanopartikül için ağırlıkça %5,0 nikel miktarı sonraki çalışmalar için optimum olarak belirlendi. Ayrıca, Şekil 4.10.e ve 4.10.f'den de anlaşıldığı üzere katalizör miktarı $NaBH_4$'ün metanolizine birinci dereceden katkı sunmuştur.

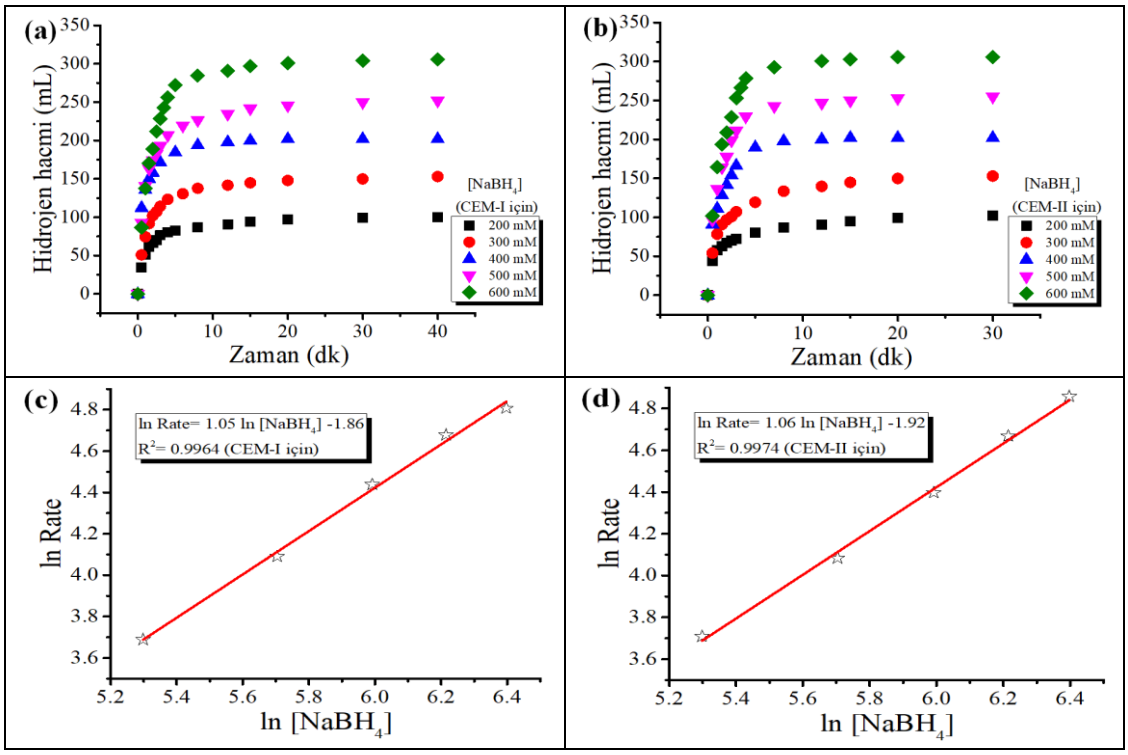




Şekil 4.10. (a) 25,0 ± 0,1°C'de 2,0 mmol $NaBH_4$ ve dokuz farklı nikel yüzdesi alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H_2/mol $NaBH_4$'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için $TOF_{0,5.\ dk}$ değerine karşı nikel yüzdesi eğrisi. (e) CEM-I ve (f) CEM-II için nikel miktarına karşı hidrojen üretim hızının logaritmik eğrisi

4.2.2. Katalitik Metanoliz Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisi

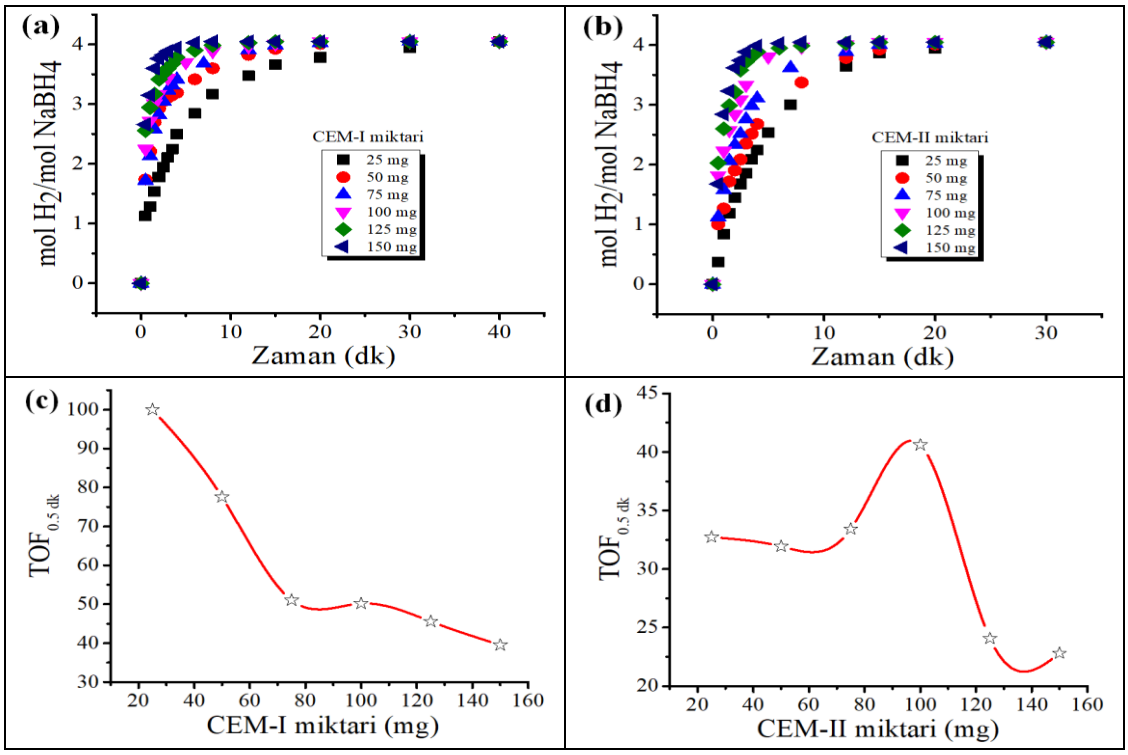
Reaksiyon ortamında elde edilen NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca aktivasyon parametrelerinin hesaplanmasından önce, $NaBH_4$ konsantrasyonu çeşitlendirilerek bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.11.a ve 4.11.b, NiNPs@CEM-n tarafından 25,0 ± 0,1°C'de katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi için hidrojen üretim aktivitesine karşı $NaBH_4$ konsantrasyonunu göstermektedir. Buna göre her iki nikel nanopartikülü için artan $NaBH_4$ konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak hidrojen salınım hızının arttığı görülmektedir. Şekil 4.11.c ve 4.11.d'den anlaşıldığı üzere $NaBH_4$ konsantrasyonu $NaBH_4$'ün metanolizine birinci dereceden katkı sunmuştur. Katalitik aktivite yönünden her iki nanopartikül için 400 mM $NaBH_4$ konsantrasyonu sonraki çalışmalar için optimum olarak belirlendi.



Şekil 4.11. (a) 25,0 ± 0,1°C'de ağırlıkça %5,0 nikel miktarı ve beş farklı $NaBH_4$ konsantrasyonu alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H_2/mol $NaBH_4$'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için $NaBH_4$ konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızının logaritmik eğrisi

4.2.3. $NaBH_4$'ün Katalitik Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Çimento Miktarının Etkisi

Reaksiyon ortamında elde edilen NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca aktivasyon parametrelerinin hesaplanmasından önce, her iki çimento miktarı çeşitlendirilerek bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.12.a ve 4.12.b, NiNPs@CEM-n tarafından 25,0 ± 0,1°C'de katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi için hidrojen üretim aktivitesine karşı her iki çimento miktarını göstermektedir. Buna göre her iki nikel nanopartikülü için artan çimento miktarı ile doğru orantılı olarak metal miktarının da arttığı ve dolayısıyla hidrojen salınım hızının arttığı görülmektedir. Şekil 4.12.c ve 4.12.d'de başlangıç TOF değerinin ($TOF_{0,5.\ dk}$) çimento miktarının CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg'dan sonrasında azaldığı açıkça görülmektedir. Hem nikel nanopartiküllerin kararlılığı hem de katalitik aktivite yönünden CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg çimento miktarı sonraki çalışmalar için optimum olarak belirlendi.



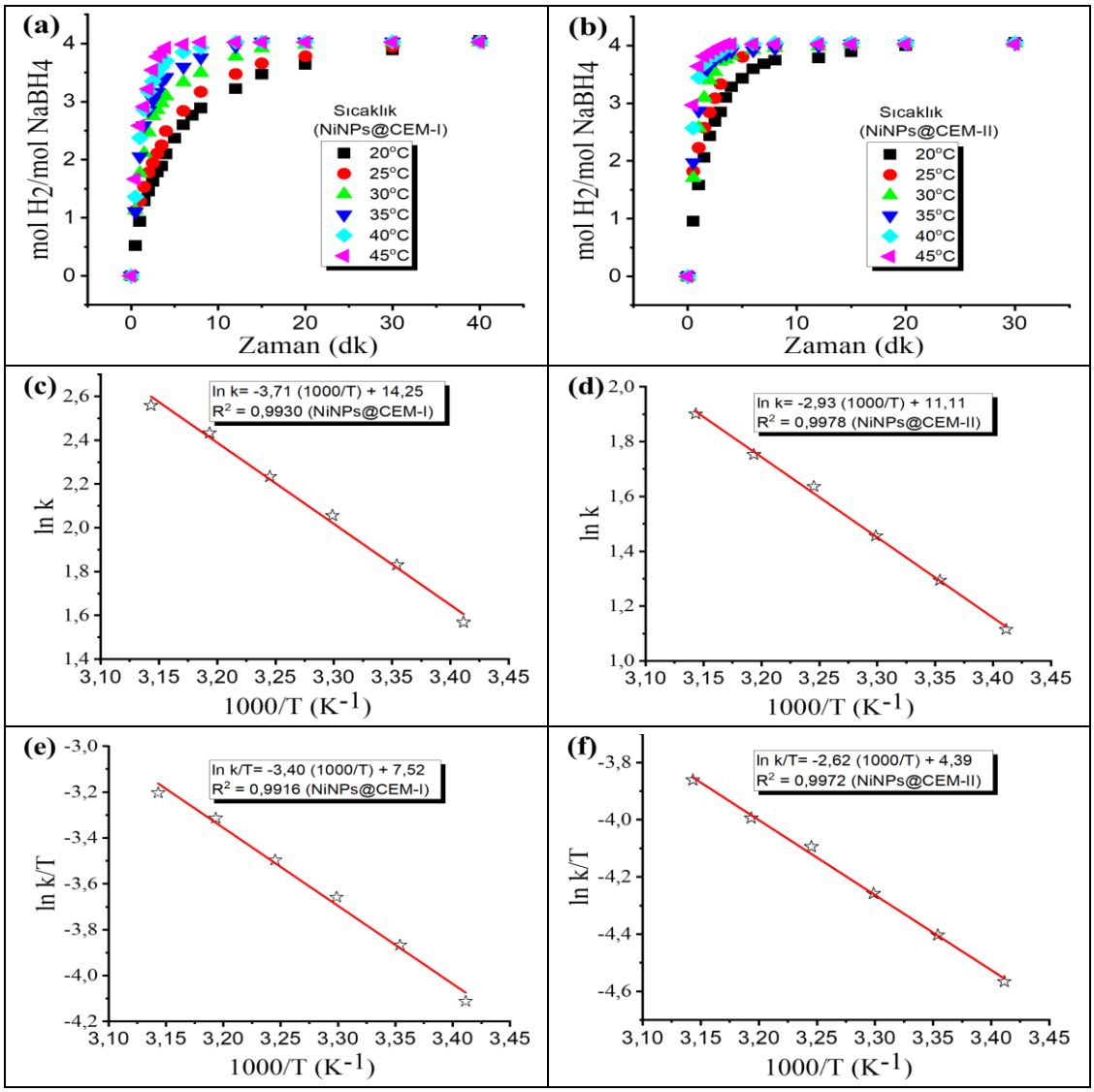
Şekil 4.12. (a) 25,0 ± 0,1°C'de 2,0 mmol $NaBH_4$ ve altı farklı çimento miktarı alınarak gerçekleşen katalitik metanoliz tepkimesi esnasında (a) CEM-I ve (b) CEM-II için elde edilen mol H_2/mol $NaBH_4$'e karşı zaman grafiği (c) CEM-I ve (d) CEM-II için $TOF_{0,5.\ dk}$ değerine karşı çimento miktarı eğrisi.

4.2.4. NiNPs@CEM-n Tarafından Katalizlenen $NaBH_4$'ün Metanolizi Boyunca Hidrojen Eldesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Son deney seti, metal yüklemesi (%5,0), tepken (400 mM), çözücü hacmi (5,0 mL) ve çimento miktarı (CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg) sabit tutularak reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak bir seri deney yapıldı. Şekil 4.13.a ve 4.13.b, beş farklı sıcaklıkta her iki NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi için zamana karşı mol H_2/mol $NaBH_4$ grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen 400 mM $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca farklı sıcaklıklarda (20-45°C) elde edilmiştir. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II için hız hesapları sırasıyla Denklemler 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

$$\text{Hız}_{\text{NiNPs@CEM-I}} = k_{\text{göz}}\,[\text{Ni}]^{0,7689}.[\text{NaBH}_4]^{1.0475} \quad (4.1)$$

$$\text{Hız}_{\text{NiNPs@CEM-II}} = k_{\text{göz}}\,[\text{Ni}]^{0,8034}.[\text{NaBH}_4]^{1.057} \quad (4.2)$$



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda (20-45°C) (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizi için zamana karşı mol H_2/mol $NaBH_4$ grafiği, (c) NiNPs@CEM-I ve (d) NiNPs@CEM-II için Arrhenius eğrisi, (e) NiNPs@CEM-I ve (f) NiNPs@CEM-II için Eyring eğrisi.

$NaBH_4$'ün katalitik metanolizi için gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) değerleri Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilen hız yasası kullanılarak Şekil 4.13.a ve 4.13.b'deki her grafiğin lineer kısımlarının eğimlerinden hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu hız sabitleri, aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanıldı. Şekil 4.13.c ve 4.13.d'deki Arrhenius eğrileri ve

$$ln\, k = -\frac{Ea}{R}\frac{1}{T} + ln\, A \qquad (4.3)$$

denklemi kullanılarak aktivasyon enerjileri $Ea_{(NiNPs@CEM-I)}$ =30.82 ± 2 kj mol^{-1} ve $Ea_{(NiNPs@CEM-II)}$ =24.34 ± 2 kj mol^{-1} olarak bulundu. Şekil 4.13.e ve 4.13.f'deki Eyring eğrileri ve

$$ln\,\frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^{\#}}{R}.\frac{1}{T} + ln\,\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\#}}{R} \tag{4.4}$$

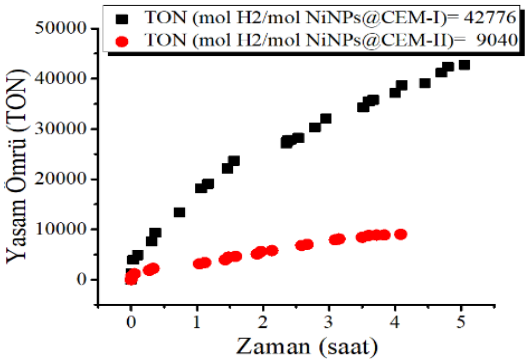
denklemi kullanılarak standart aktivasyon entalpileri $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$ =28,28 ± 2 kj mol^{-1} ve $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$ =21,79 ± 2 kj mol^{-1} ve standart aktivasyon entropileri ise $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$ =-134,95 ± 5 J mol^{-1} K^{-1} ve $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$ =-161,05 ± 5 J mol^{-1} K^{-1} olarak hesaplandı. NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizinden elde edilen aktivasyon enerjilerinin farklı katalizörler kullanılarak yapılan aynı reaksiyonlar için elde edilen en düşük değerler arasındadır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. $NaBH_4$ metanoliz sırasında çeşitli parametrelerde bazı test edilen katalizörlerin karşılaştırılması

KATALIZÖR	**SICAKLIK (°C)**	**MAKS. HIZ ($mLdk^{-1}gkat.^{-1}$)**	**E_a (kj mol^{-1})**	**REF.**
Co/Al_2O_3	25	NI	21,89	(Xu, 2012)
MA-HCl-Mn catalyst	60	8758,3	8,46	(Duman, 2020)
Co–Cu–B	30	270	10,835	(Şahin, 2021)
Ru(0)@Hall	25	NI	35.97	(Gozeten, 2023)
Fe–B	20–50	5487	7,02	(Ocon, 2013)
$Co\text{-}TiO_2$	20	644	20,4	(Hannauer, 2010)
$Cr_{1.4}Na_{0.6}O_3$	30	19144	NI	(Alshammari, 2024)
ZIF-67@GO	0	3200	NI	(Dai, 2021)
Ru-Fe/GO	25	473	59,33	(Zhang, 2020)
P(2-VP) supported Ru(II) material	10	2980	53,9	(Tercan, 2020)
NiNPs@CEM-I	25	85000	30,82	Bu çalışma
NiNPs@CEM-II	25	34517	24,34	Bu çalışma

4.2.5. NiNPs@CEM-n'lerinin Katalitik Ömrünün Belirlenmesi

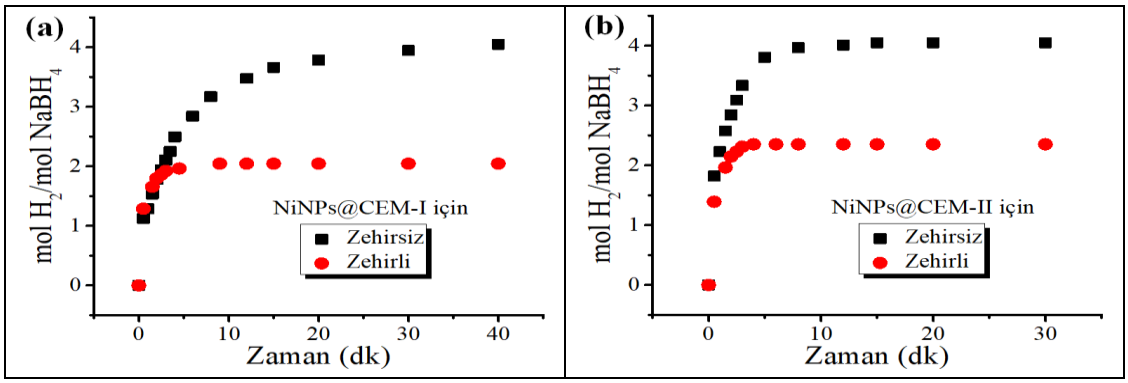
NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'lerinin katalitik ömürleri, reaksiyon ortamındaki katalizöre (%5,0 Ni) sırasıyla yaklaşık 5,1 ve 4,1 saat boyunca $NaBH_4$ eklenerek test edildi ve böylece 25,0±0,1°C'de $NaBH_4$ metanolizinden hidrojen salınımında elde edilen toplam devir sayısı (TON) ölçüldü (Şekil 4.14). NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'lerinin TON ve TOF değerleri, $NaBH_4$ metanolizinden hidrojen üretiminde deaktivasyondan önce sırasıyla 42776 ve 8470 saat^{-1} (5,1 saat boyunca) ve 9040 ve 2214 saat^{-1} (4,1 saat boyunca) olarak hesaplandı. NiNPs@CEM-n'lerinin yüksek aktivitesi ve uzun ömrü, çimentonun hem yapı malzemeleri hem de hidrojen üretimi için katalizör desteği kullanımı için çok önemli bir örnek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'lerinin yaşam ömrü eğrileri

4.2.6. NiNPs@CEM-n'leri Tarafından Katalize Edilen $NaBH_4$ Metanolizinin Zehirlenme Testleri

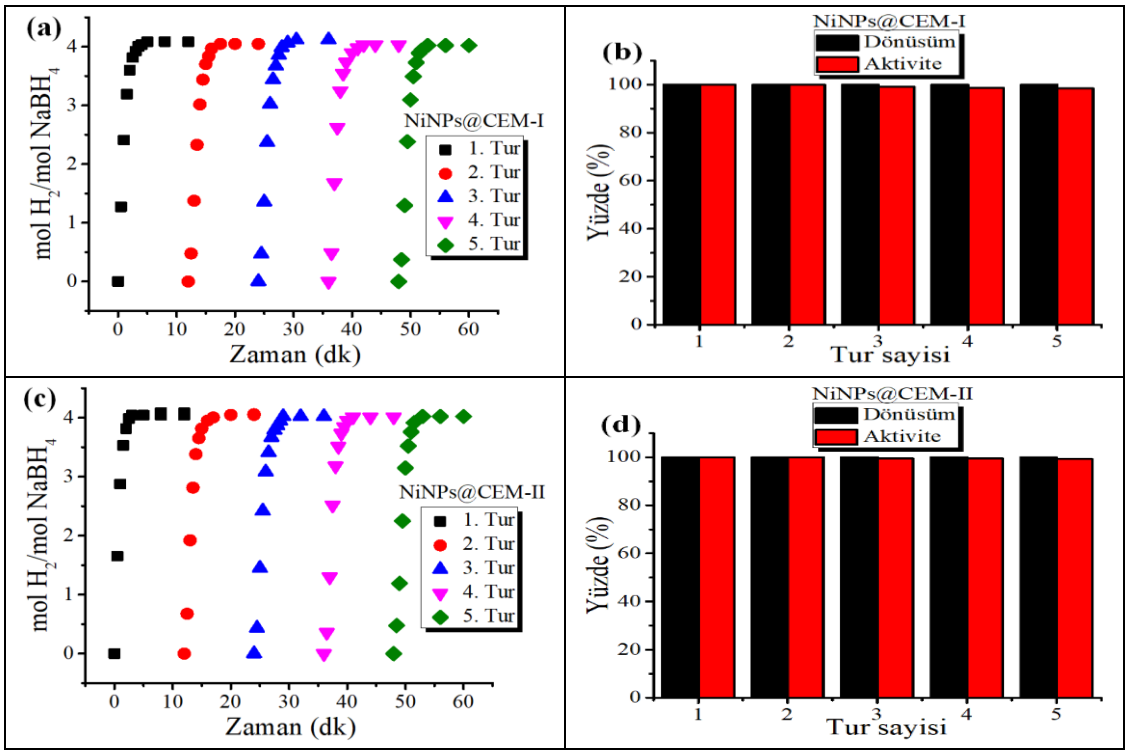
Klasik zehirlenme çalışmaları şu şekilde uygulandı (Bayram and Finke, 2012): NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'leri tarafından katalize edilen $NaBH_4$ metanolizinden hidrojen üretiminin %50'si tamamlandıktan sonra, 25,0±0,1°C'de metanoliz reaksiyon ortamına sırasıyla 0,89 ve 0,22 eşdeğer 1,10-fenantrolin eklendi (Şekil 4.15.a ve 4.15.b) Eklemeden sonra, metanoliz reaksiyonları hızla durdu ve hidrojen evrimi artık gözlenmedi. Bu zehir/katalizör oranlarının katalizörü etkisizleştirmek ve $NaBH_4$ metanolizinin gerçekten heterojen bir kataliz olduğunu göstermek için oldukça yeterli olduğu açıkça anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II'lerinin zehirleme eğrileri

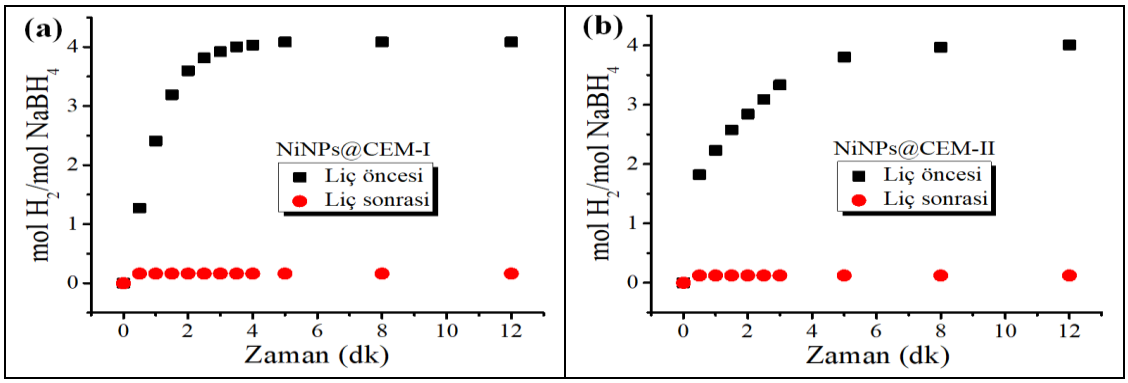
4.2.7. $NaBH_4$ Metanolizi Boyunca NiNPs@CEM-n'lerinin Yeniden Kullanımı Ve Liç Testleri

NiNPs@CEM-n'lerinin (%5,0 Ni) tekrar kullanılabilirliği ve liç deneyleri, 25,0±0,1°C'de 5,0 mL metanolde katalitik $NaBH_4$ metanolizi boyunca incelenmiştir. İlk çalışmada, $NaBH_4$ metanolizinin tamamlanmasından sonra, NiNPs@CEM-n'leri filtrasyonla izole edilmiş ve 110°C'de bir fırında kurutulmuştur. İzole edilmiş NiNPs@CEM-n'leri ayrı ayrı $NaBH_4$ metanolizinde aktif ve yeni katalizörler olarak tekrar kullanılmıştır. Her işlem beş kez tekrarlanmıştır. Beşinci işlem sonunda NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'leri için metanolitik hidrojen dönüşümü %100 iken aktiviteleri sırasıyla %98,43 ve %99,24'tir (Şekil 4.16). Bu veriler açıkça göstermiştir ki NiNPs@CEM-n'leri kolaylıkla izole edilebilir ve $NaBH_4$ metanolizi için yeniden kullanılabilirdir.



Şekil 4.16. NiNPs@CEM-I'nin (a) yeniden kullanım ve (b) dönüşüm grafikleri. NiNPs@CEM-II'nin (c) yeniden kullanım ve (d) dönüşüm grafikleri

Son kullanımdan sonra, ayrılan NiNPs@CEM-n'leri kurutulup tartılmış ve kalan çözücüler $NaBH_4$ metanoliz için yeniden kullanılmıştır. Bu deney, nanopartiküllerin çözücü ortamına sızıp sızmadığını test etmek amacıyla gerçekleştirildi. Aktivite sonuçları sırasıyla %98,43 ve %99,24 olarak bulunan NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'lerini doğrulamak için, izole edilen çözücüye 400 mM $NaBH_4$ eklenmiş ve 25,0±0,1°C'de metanoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.17). Buna göre, her iki katalizör varlığında $NaBH_4$ metanolizi gerçekleşmemiştir ve bu veriler çözücüye herhangi bir katalizörün sızmadığını ve katalitik aktivite verilerinin doğru olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.17. (a) NiNPs@CEM-I ve (b) NiNPs@CEM-II'nin liç öncesi ve sonrası grafikleri

4.3. In-situ Sentezlenen NiNPs@CEM-n'nin Mekanik Çalışmalar Üzerindeki Etkileri

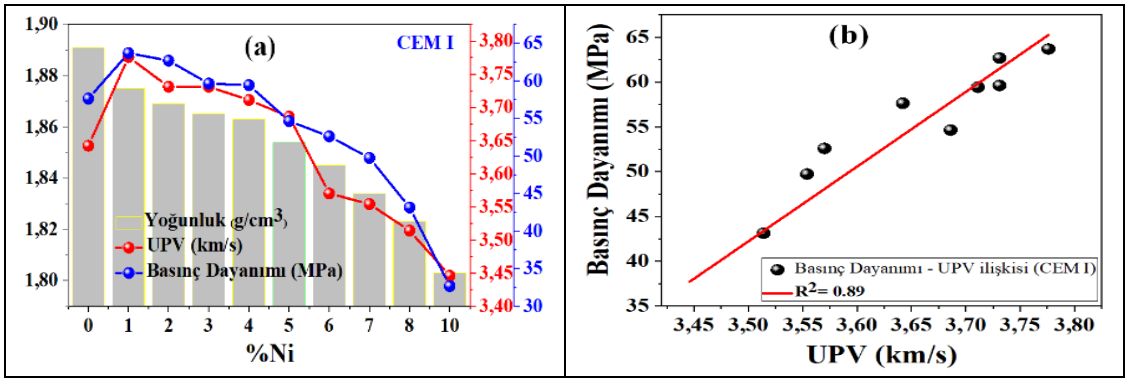
Bölüm 3.1'de mg olarak sentezlenen numuneler farklı nikel yüzdeleri ile orantılı ve makro miktarlar (yaklaşık 1,0 kg) alınarak çimento hamuru numuneleri hazırlanmıştır. Daha sonra bu numuneler 5,0x5,0x5,0 cm'lik kalıplara dökülerek üretilmiş ve 22±2°C'de 28 gün boyunca suda kürlenmiştir. Yoğunluk, UPV ve basınç dayanımı deneyleri yapılmadan önce numuneler sudan çıkarılmış, yüzeyde kurutulmuş ve etiketlenmiştir. Üretilen çimentolu kompozit gruplarının yoğunluk değerleri TS EN 1015- 10 göre, UPV testi ASTM C597-16'göre ve basınç dayanımı testi TS EN 12390-3 yapılmıştır. CEM-I çimentosu varlığındaki sonuçlar Şekil 4.18'de, CEM-II çimentosu varlığındaki sonuçlar Şekil 4.19.'da gösterilmiştir. Herbir çimento türü için on bir adet olmak üzere hazırlanan toplamda yirmi iki beton numunesi, mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla yoğunluk, UPV ve basınç dayanımı testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen tüm değerler Tablo 4.2'de sunulmuştur. Her iki çimento hamuruna metalsiz sadece $NaBH_4$ eklenmesi halinde tüm mekanik değerlerin önemli oranda düştüğü görüldü ve bu sonuçlar gösterdi ki numunelerden $NaBH_4$ ve yan ürünleri iyice yıkanarak uzaklaştırılmış olmalıdır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. NiNPs@CEM-n numunelerinin yoğunluk, UPV ve basınç mukavemeti değerleri

	NiNPs@CEM-I			NiNPs@CEM-II		
Numune türü	**Yoğunluk (g/mL)**	**UPV (km/s)**	**Basınç mukavemeti (MPa)**	**Yoğunluk (g/mL)**	**UPV (km/s)**	**Basınç mukavemeti (MPa)**
Kontrol	1,891	3,876	55,63	1,824	3,472	44,67
NaBH4-CEM	1,887	3,446	16,67	1,822	2,814	12,74
%1,0 NiNPs	1,875	3,731	63,69	1,822	3,414	55,45
%2,0 NiNPs	1,869	3,731	62,69	1,821	3,381	54,83
%3,0 NiNPs	1,865	3,731	59,63	1,819	3,364	54,28
%4,0 NiNPs	1,863	3,686	59,43	1,818	3,356	54,07
%5,0 NiNPs	1,854	3,642	54,64	1,816	3,320	53,53
%6,0 NiNPs	1,845	3,570	52,60	1,801	3,256	53,24
%7,0 NiNPs	1,834	3,570	49,74	1,798	3,249	52,93
%8,0 NiNPs	1,823	3,514	43,14	1,798	3,181	51,05
%10 NiNPs	1,803	3,514	32,67	1,797	3,093	50,45

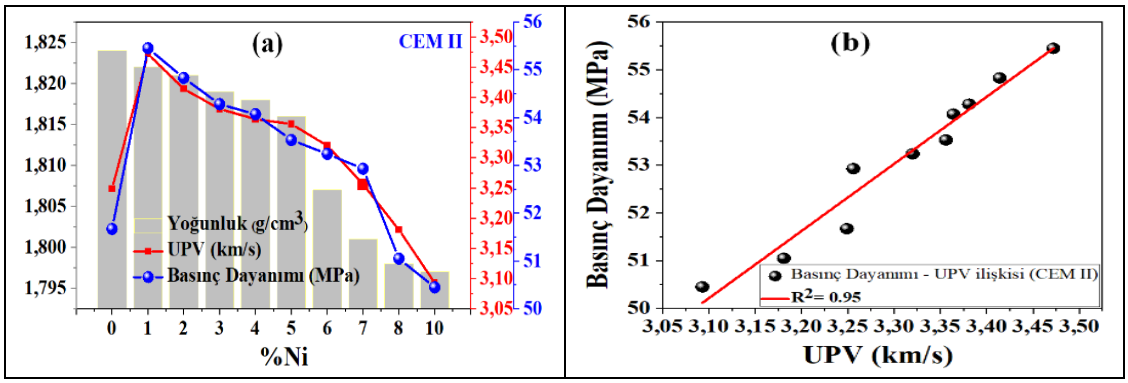
Şekil 4.18.a'da verilen CEM-I çimentosu varlığında hazırlanan numunelere ait değerler incendiğinde nikel miktarı artıkça yoğunluk değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında nanopartikül eklenmesi sonucunda %0,21- %1,09 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Üretilen numunelerde ağırlıkça Nikel miktarı atarken UPV değerleri artmaktadır. UPV değerleri incelendiğinde en yüksek UPV değerinin %1,0 NiNPs@CEM-I numunesinde 3,77 km/s, en düşük UPV değerinin ise %10 NiNPs@CEM-I numunesinde 3,44 km/s olduğu tespit edilmiştir. Fazla sayıda gözenek içeren betonların yoğunluğu düşüktür (Targan et al., 2002). UPV numunenin gözenekliliği hakkında bilgi sağlar (Benaicha et al., 2015). Üretilen çimentolu kompozit numunelerin basınç dayanımı değerleri Şekil 4.18.a'de gösterilmiştir. En yüksek basınç dayanımı değeri %1,0 NiNPs@CEM-I numunesinden 63,69 MPa, en düşük basınç dayanımı değeri %10 NiNPs@CEM-I numunesinden 32,67 MPa olarak tespit edilmiştir. Üretilen beton numunelerinde nikel miktarı artıkça basınç dayanımı belli bir orana kadar artış göstermektedir. Kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında; %1,0, %2,0, %3,0 ve %4,0 NiNPs@CEM-I numunelerinde sırasıyla %10,52, %8,78, %3,47 ve %3,12 oranında artış meydana gelirken, %5,0, %6,0, %7,0, %8,0 ve %10 NiNPs@CEM-I numunelerinde sırasıyla %5,18, %8,72, %13,69, %25,14 ve %43,31 oranında azalma meydan gelmiştir. Bu durum nikel miktarının %4,0 oranına kadar kullanımın optimum oran olduğunu

göstermektedir. Şekil 4.18.b'de basınç dayanımı ve UPV arasındaki ilişki gösterilmiştir. Basınç dayanımı ve UPV arasında (R^2= 0,89) yüksek belirleyicilik katsayısı elde edilmiştir.



Şekil 4.18. (a) NiNPs@CEM I numunelerinin mekanik özellikleri (b) Basınç dayanımı ve UPV ilişkisi

CEM-II çimentosuna ait sonuçlar incelendiğinde (Şekil 4.19.a), yoğunluk değerlerin CEM-I çimentosuna benzer olarak artan nikel miktarına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. UPV değerleri incelendiğinde en yüksek UPV değerinin %1,0 NiNPs@CEM-II numunesinde 3,47 km/s, en düşük UPV değerinin ise %10 NiNPs@CEM-II numunesinde 3,09 km/s olduğu tespit edilmiştir. Basınç dayanımı değerleri incelendiğinde artan nikel miktarına bağlı olarak %7,0 NiNPs@CEM-II numuneye kadar artış meydana gelmiştir. Meydana gelen artış yaklaşık olarak %2,43 ile %7,31 arasındadır. Diğer numunelerde (%8,0 ve %10 NiNPs@CEM-II) sırasıyla %1,19 ve %2,36 oranında azalma meydana gelmiştir. CEM II optimum kullanım oranının %7,0 NiNPs@CEM-II numunesine kadar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca basınç dayanımı ve UPV arasındaki ilişki Şekil 4.19.b'de gösterilmiştir. Basınç dayanımı ve UPV arasında (R^2= 0,95) yüksek belirleyicilik katsayısı elde edilmiştir.



Şekil 4.19. (a) NiNPs@CEM II numunelerinin mekanik özellikleri (b) Basınç dayanımı ve UPV ilişkisi

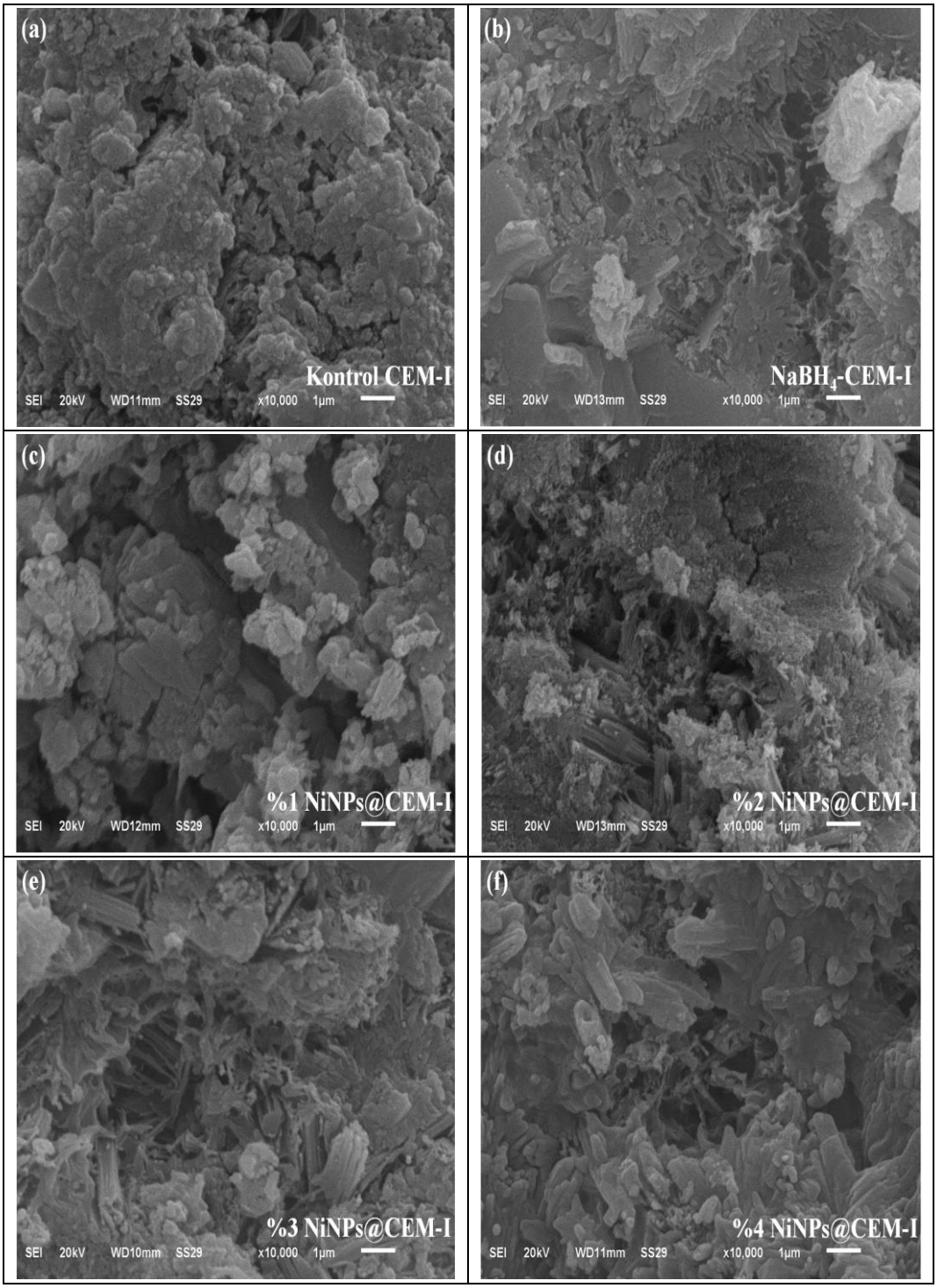
Şekil 4.20. ve Şekil 4.21., bu testler yapıldıktan sonra sırasıyla NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II kırık beton numunelerinden alınan SEM görüntülerini göstermektedir ve numunelerin mekanik testlerindeki farkı anlamak için kullanılmıştır. Buna göre, %1,0-%4,0 NiNPs@CEM-I (Şekil 4.20.c-f) ve %1,0-%7,0 NiNPs@CEM-II (Şekil 4.21.c-i) numunelerinin kontrol numunelerine (Şekil 4.20.a ve Şekil 4.21.a) kıyasla iç kısmında belirgin boşluklar olduğu açıktır. Ayrıca, Şekil 4.20.b ve 4.21.b'den görülebileceği gibi, metalsiz sadece NaBH4 içeren CEM-n numunelerinin morfolojik yapısının belirgin bir şekilde bozulmuştur. Bu sonuçlar her iki NiNPs@CEM-n grubu için yukarıda belirlenen yoğunluk, UPV ve basınç dayanımı değerleriyle oldukça uyumludur. Tüm bu sonuçlar, nikel yüzdesinin optimum değerlerden yukarı arttıkça taze betonda dayanım kazanımının ana unsuru olan hidratasyon sonucu Van der Waals bağlarının zayıfladığı anlamına gelebilir. Çünkü ana bağlayıcı olan çimento parçacıkları arasındaki bağ miktarı NiNPs@CEM-I için %4,0'den, NiNPs@CEM-II için %7,0'den sonra azaldığından mukavemet değerlerinin düşmesine neden olabilir.

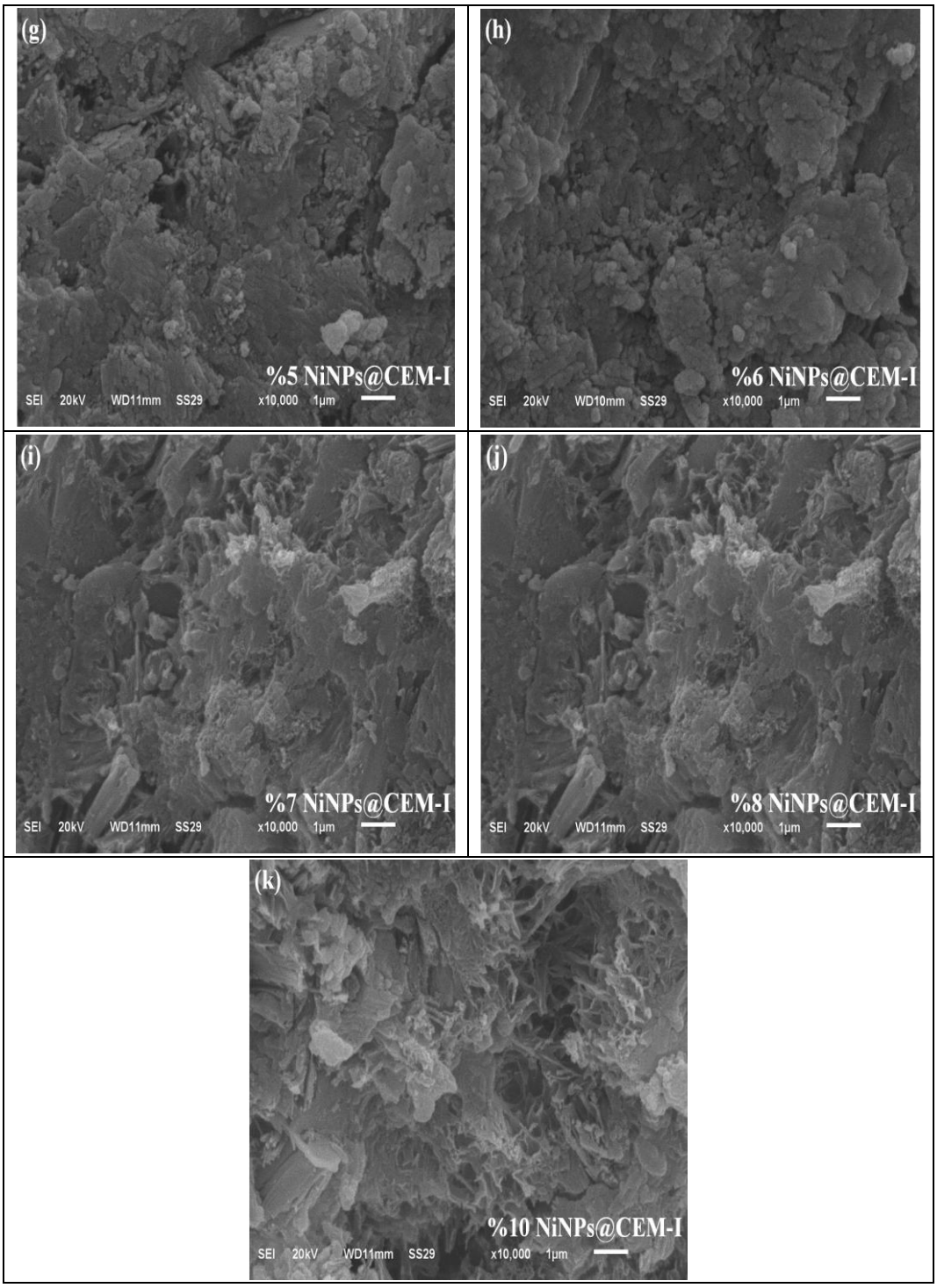
$$C_3S: 2(3CaO.SiO_2) + nH_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2(n-3)H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (4.5)$$

$$C_2S: 2(2CaO.SiO_2) + nH_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2(n-1)H_2O + Ca(OH)_2 \quad (4.6)$$

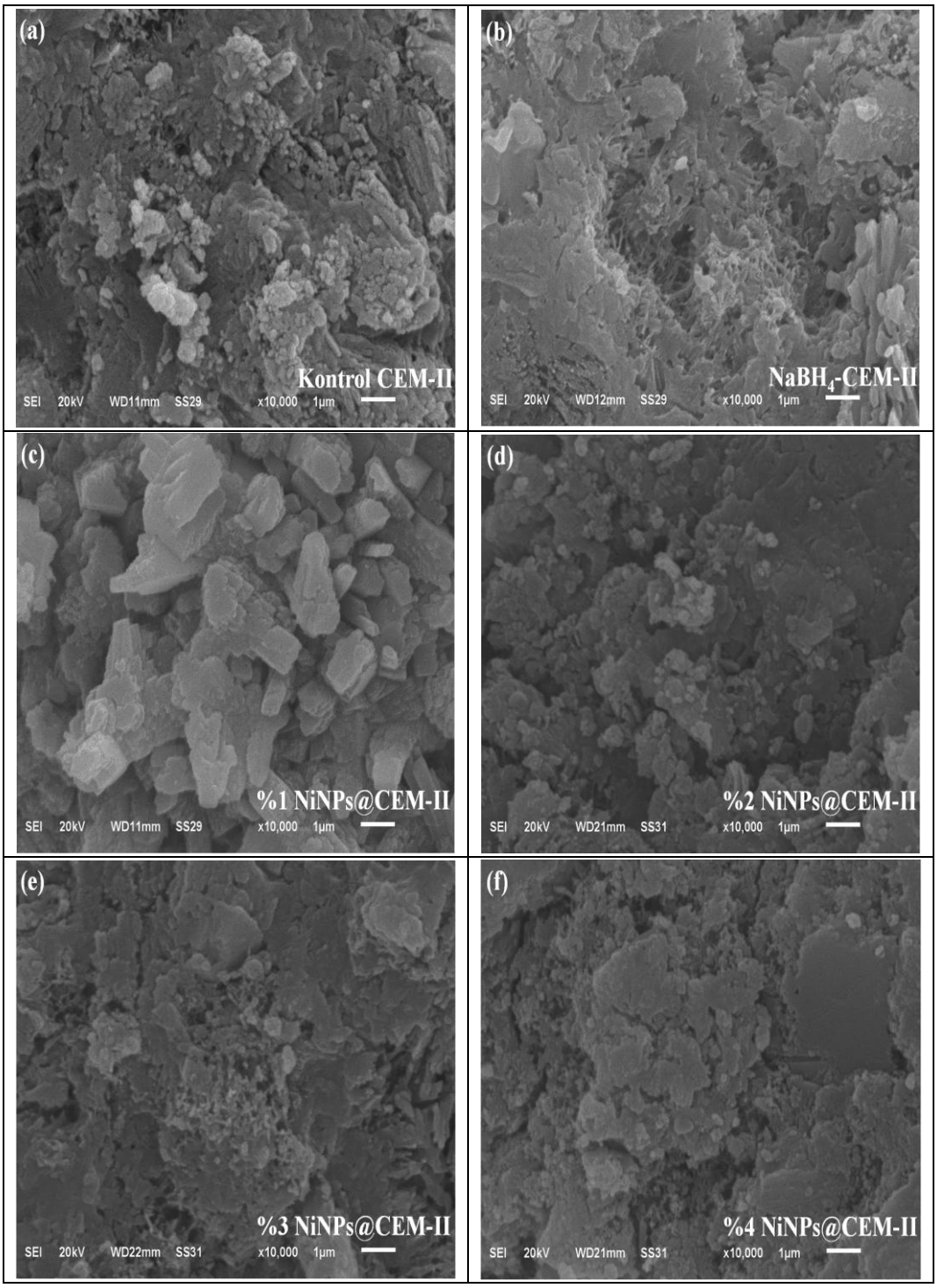
$CaO.SiO_2.H_2O$ = C – S – H= Denklem 4.5 ve Denklem 4.6'da verilen çimento mineral oksit denklemlerinden elde edilen tobermorit betonu, içerisinde oluşan bağın ve dolayısıyla mukavemetin en önemli göstergesidir. Bu nedenle, çimento miktarı azaldığında C-S-H jel oranının azaldığı açıkça görüldü (Lu et al., 2023). Bu, mukavemette ve buna bağlı olarak tüm değerlerde göreceli bir azalmaya neden oldu.

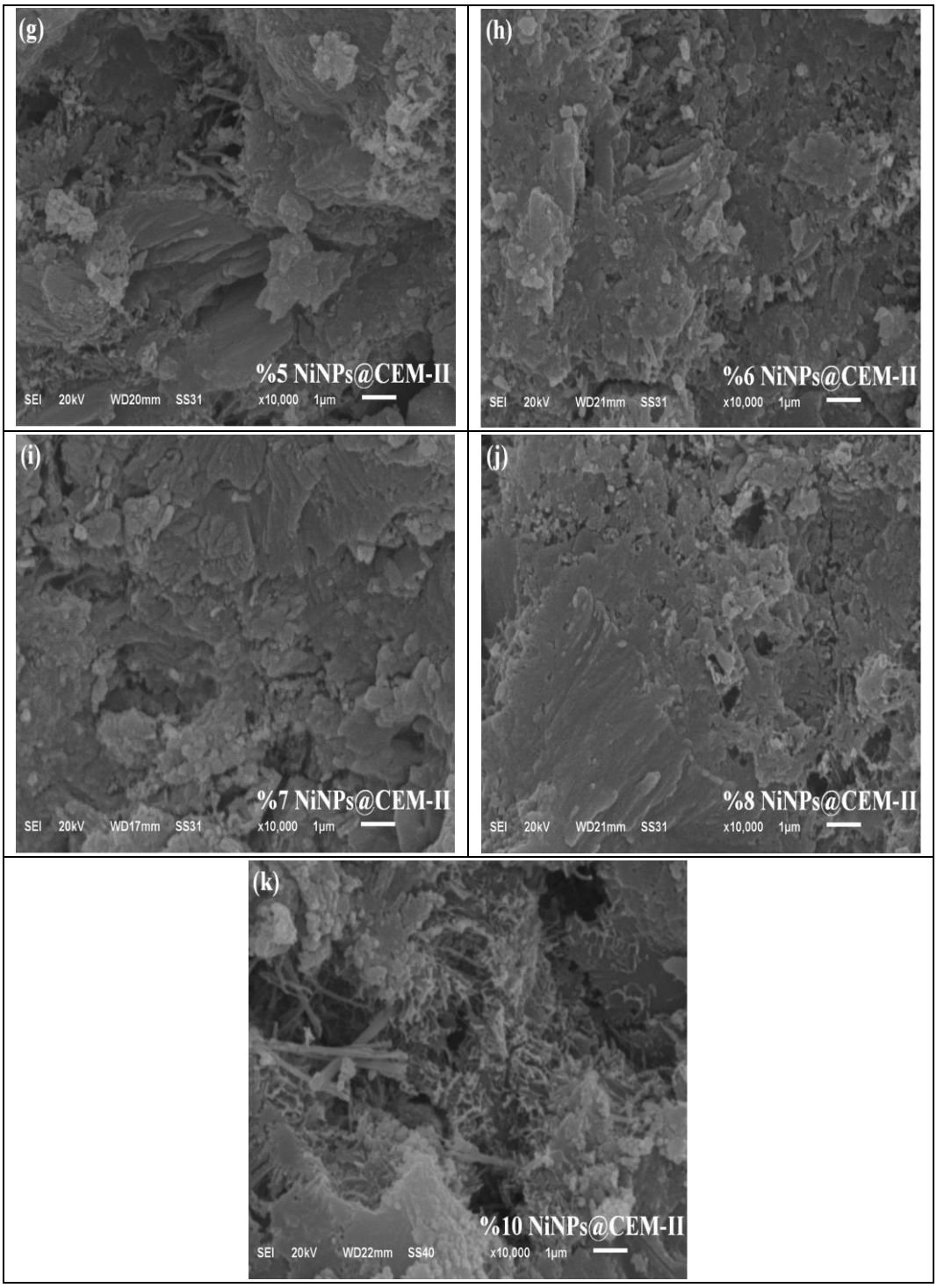
Sonuç olarak, laboratuvar ölçekli deneylerden elde edilen yoğunluk, UPV ve basınç dayanımı verilerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. NiNPs@CEM-n numunelerinin duvarcılıkta tuğla ve pomza için iyi bir alternatif olabileceği ve dolayısıyla "iyi beton" yapısında güvenlik-ekonomi-estetik dengesini sağlamada yararlı olabileceği söylenebilir.





Şekil 4.20. (a) Kontrol CEM-I numunesi (%100 çimento), (b) $NaBH_4$-CEM-I (metalsiz), (c) %1,0, (d) %2,0, (e) %3,0, (f) %4,0, (g) %5,0, (h) %6,0, (i) %7,0, (j) %8,0 ve (k) %10 NiNPs@CEM-I'i içeren kırık beton numunelerinin x 10,0 K büyütmede 1 µm ölçekli SEM mikrografları


(a)
Kontrol CEM-II
SEI 20kV WD11mm SS29 x10,000 1μm
(b)
NaBH4-CEM-II
SEI 20kV WD12mm SS29 x10,000 1μm
(c)
%1 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD11mm SS29 x10,000 1μm
(d)
%2 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD21mm SS31 x10,000 1μm
(e)
%3 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD22mm SS31 x10,000 1μm
(f)
%4 NiNPs@CEM-II
SEI 20kV WD21mm SS31 x10,000 1μm



Şekil 4.21. (a) (a) Kontrol CEM-II numunesi (%100 çimento), (b) $NaBH_4$-CEM-II (metalsiz), (c) %1,0, (d) %2,0, (e) %3,0, (f) %4,0, (g) %5,0, (h) %6,0, (i) %7,0, (j) %8,0 ve (k) %10 NiNPs@CEM-II'i içeren kırık beton numunelerinin x10,0 K büyütmede 1 μm ölçekli SEM mikrografları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak; $NaBH_4$'ün 25,0 ± 0,1°C'de katalitik metanolizi boyunca kolay hazırlanan ve katalitik aktiviteye sahip iki farklı çimento türü ile yüklenmiş nikel nanopartiküllerinini oluşumu ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

(i) Nikel nanopartikülleri, $NiCl_2 \bullet 6H_2O$ tuzuyla başlanarak boyunca iki farklı çimento türü varlığında $NaBH_4$'ün metanolizi boyunca oluşturuldu.

(ii) NiNPs@CEM-n 25,0 ± 0,1°C'de $NaBH_4$'ün metanolizinde test edildi. $NaBH_4$'ün metanolizini katalizleyen NiNPs@CEM-n'nin kararlı ve aktif olduğu gözlendi. Katalitik aktivite artışı ve nikel nanopartiküllerinin oluşumu herhangi bir bekleme süresi olmadan hemen gözlendi. Ayrıca, en yüksek aktivite değerine gore hem NiNPs@CEM-I hem de NiNPs@CEM-II için ağırlıkça %5,0 metal yüklemesinin optimum olduğu anlaşıldı.

(iii) Farklı substrat testlerinin sonucunda en uygun $NaBH_4$ miktarının 400 mM olduğuna karar verildi.

(iv) Çimento türlerinin optimizasyonu sonucunda en iyi aktiviteye sahip miktarın CEM-I için 25 mg, CEM-II için 100 mg olduğu belirlendi.

(v) *(v)* NiNPs@CEM-n tarafından katalizlenen $NaBH_4$'ün metanolizinin farklı sıcaklıklarda (20-45°C) yapılan deney sonuçları kullanılarak aktivasyon parametreleri sırasıyla; gözlenen aktivasyon enerjileri $Ea_{(NiNPs@CEM-I)}$ =30.82 $\pm$ 2 kj mol^{-1} ve $Ea_{(NiNPs@CEM-II)}$ =24.34 $\pm$ 2 kj mol^{-1}; standart aktivasyon entalpileri, $H^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$ =28.28 $\pm$ 2 kj mol^{-1} ve $\Delta H^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$ =21.79 $\pm$ 2 kj mol^{-1}; standart aktivasyon entropileri ise $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-I)}$ =-134.95 $\pm$ 5 J mol^{-1} K^{-1} ve $\Delta S^{\#}_{(NiNPs@CEM-II)}$ =-161.05 $\pm$ 5 J mol^{-1} K^{-1} olarak hesaplandı. Hesaplanan bu

aktivasyon parametrelerin, farklı katalizörlerin kullanıldığı benzer reaksiyonlar içinde en düşük değerler arasında olduğu anlaşıldı (Tablo 4.1).

(vi) NiNPs@CEM-n'ler TEM, SEM, SEM/EDX, ATR-FTIR, XPS, XRD ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak tanımlandı. TEM analizleri, NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'in sırasıyla 3,36 ± 2,19 nm ve 2,75 ± 3,33 nm'lik bir parçacık boyutuyla benzersiz bir dağılıma sahip olduğunu ortaya koydu.

(vii) NiNPs@CEM-I ve NiNPs@CEM-II'in sırasıyla yaşam ömürleri (TON) sırasıyla 42776 (5,1 saat boyunca) ve 9040 (4,1 saat boyunca) olarak hesaplandı.

(viii) NiNPs@CEM-n katalizörlerinin bir yapı malzemesi olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek için laboratuvar ölçeğinde yoğunluk, UPV ve basınç dayanımı testleri yapıldı. Farklı yüzdelerde hazırlanan nanopartiküllerin yoğunluk testleri, hepsinin kontrol örneğinden daha az yoğun olduğunu gösterdi. Yine, UPV testleri, NiNPs@CEM-I için %4,0, NiNPs@CEM-II için ise %7,0'ye kadar olan örneklerin "iyi beton" sınıfında olduğunu, diğerlerinin ise "şüpheli beton" sınıfında olduğunu gösterdi. Son olarak, basınç dayanımı testleri, UPV'ye benzer şekilde NiNPs@CEM-I için %4,0, NiNPs@CEM-II için ise %7,0'ye kadar arttığını ve sonraki yüzdelerde azaldığını gösterdi. Tüm veriler göz önüne alındığında, en yüksek basınç dayanımı değerinin her iki çimento türü için %1,0 NiNPs@CEM-n örneklerine ait olduğu ve UPV verileriyle tutarlı olarak "iyi beton" kalitesinde olduğu açıkça söylenebilir.

(ix) Bu katalizörlerin mekanik testlerindeki farkı anlamak için, bu testlerden sonra alınan kırık numuneler SEM analiziyle incelendi. Buna göre, UPV ve basınç dayanımı testlerine uygun olarak NiNPs@CEM-I için %4,0, NiNPs@CEM-II için ise %7,0'ye kadar numunelerin morfolojik yapılarında esneklik oluşturabilecek değişimler olduğu, her iki çimento türü için bu değerlerden sonra ise morfolojik olarak iç kısmında kontrol örneğine göre daha derin kusurlar olduğu anlaşıldı. Bu, her iki NiNPs@CEM-n'lerinin optimum

yüzdelerinin diğerlerine kıyasla neden geleneksel beton davranışına ve "iyi beton" kalitesine sahip olduğunu kolayca açıklayabilir.

Her iki çimento türünün, $NaBH_4$ metanolizini katalize eden NiNPs'leri için bir destek malzemesi olarak ve daha sonra inşaat uygulamaları için yapı malzemesi olarak etkili bir şekilde kullanılabileceği açıktır. Bu laboratuvar ölçekli çalışma ile neredeyse tüm NiNPs@CEM-n'lerinin tuğla, hafif beton ve geçirgen kaldırım blokları, harçlar ve atık su beton borularının üretiminde, özellikle duvar yapımında kullanılabileceği önerilebilir. Ayrıca, NiNPs@CEM-n'lerinin kullanımı, güvenlik-ekonomi-estetik arasındaki dengeyi korumaya katkıda bulunabilir.

KAYNAKLAR

Alrwashdehi, S. S. (2022). Energy sources assessment in Jordan, Results Eng. (13) 100329. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rineng.2021.100329.

Azam, W., Khan, I. and Ali, S. A. (2023). Alternative energy and natural resources in determining environmental sustainability: a look at the role of government final consumption expenditures in France, Environ. Sci. Pollut. Res. (30), 1949–1965. https://doi.org/10.1007/s11356-022-22334-z.

Cotton, D. R. E., Zhai, J., Miller, W., Dalla Valle, L. and Winter, J. (2021). Reducing energy demand in China and the United Kingdom: The importance of energy literacy, J. Clean. Prod. 278 - 123876. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123876.

Cui, L., Weng, S., Nadeem, A. M., Rafique, M. Z. and Shahzad, U. (2022). Exploring the role of renewable energy, urbanization and structural change for environmental sustainability: Comparative analysis for practical implications, Renew. Energy. (184) 215–224. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.075.

Solovev, M. V., Chashchikhin, O. V., Dorovatovskii, P. V., Khrustalev, V. N., Zyubin, A. S., Zyubina, T. S., Kravchenko, O. V., Zaytsev, A. A. and Dobrovolsky, Y. A. (2018). Hydrolysis of Mg(BH4)(2) and its coordination compounds as a way to obtain hydrogen, J. Power Sources. 377, 93–102. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.090.

Burg, A. B. ve Schlesinger, H. I. (1940) Metallo Borohydrides. II. Beryllium Borohydride, J. Am. Chem. Soc. 62 3425–3429. https://doi.org/10.1021/ja01869a038.

Chairam, S., Jarujamrus, P. and Amatatongchai, M. (2020). Enhanced catalytic activity in hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride using starch hydrogel-CoNi bimetallic alloys, J. Iran. Chem. Soc. https://doi.org/10.1007/s13738-020-02056-0.

Akbayrak, S. and Ozkar, S. (2018). Ammonia borane as hydrogen storage materials, Int. J. Hydrogen Energy. (43), 18592–18606. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.190.

Duman, S. and Özkar, S. (2013). Oleylamine-stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane, Int. J. Hydrogen Energy. 38 10000–10011. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.119.

Karahan, S., Zahmakiran, M. and Ozkar, S. (2011). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: Highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature, Int. J. Hydrogen Energy. (36), 4958–4966. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.129.

Özarslan, S., Atelge, M. R., Kıvrak, H. D., Horoz, S., Yavuz, C., Kaya, M., Ünalan, S. (2021). A double-functional carbon material as a supercapacitor electrode and hydrogen production: Cu-doped tea factory waste catalyst, J. Mater. Sci. Mater. Electron. (32), 28909–28918. https://doi.org/10.1007/s10854-021-07275-6.

Lale, A., Mallmann, M. D., Tada, S., Bruma, A., Özkar, S., Kumar, R., Haneda, M., Francisco Machado, R. A., Iwamoto, Y., Demirci, U. B. and Bernard, S. (2020). Highly active, robust and reusable micro-/mesoporous TiN/Si3N4 nanocomposite-based catalysts for clean energy: Understanding the key role of TiN nanoclusters and amorphous Si3N4 matrix in the performance of the catalyst system, Appl. Catal. B Environ. (272), 118975. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118975.

Arzac, G. M. and Fernandez, A. (2015). Hydrogen production through sodium borohydride ethanolysis, Int. J. Hydrogen Energy. (40), 5326–5332. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.115.

Zare, N., Karimi, F., Altuner, E. E., Mashkoor, H., Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Bijad, M., Cherif, A. and Sen, F. (2024). Synthesis of Bimetallic Nickel-Cobalt Nanoparticles Supported by Functional Multi-Walled Carbon Nanotubes by Chemical Methods: Characterization and Hydrogen Energy Generation, Top. Catal. https://doi.org/10.1007/s11244-024-01907-x.

Xu, D., Lai, X., Guo, W., Zhang, X., Wang, C. and Dai, P. (2018). Efficient catalytic properties of SO42−/MxOy (M = Cu, Co, Fe) catalysts for hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride, Int. J. Hydrogen Energy. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.074.

Kaya, S., Caglar, A., Saka, C. and Kivrak, H. (2024). Methanolysis and electrooxidation of sodium borohydride on CNT supported Pd and Au bimetallic catalysts, J. Electroanal. Chem. 956. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118110.

Alshammari, M., Alshammari, K., Alhassan, S., Alshammari, A. H., Alotaibi, T., Alotibi, S., Ismael, A., Taha, T. A. M. (2024).A High-Performance $Cr_2O_3/CaCO_3$ Nanocomposite Catalyst for Rapid Hydrogen Generation from $NaBH_4$, NANOMATERIALS. (14). https://doi.org/10.3390/nano14040333.

Saka, C., Yildiz, D., Kaya, S., Caglar, A., Elitok, D., Yayli, E., Kaya, M., Atelge, R. and Kivrak, H. (2023). A novel hazelnutt bagasse based activated carbon as sodium borohydride methanolysis and electrooxidation catalyst, Int. J. Hydrogen Energy. 48 25339–25353. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.261.

Saka, C. (2022). Facile fabrication of P-doped g-C_3N_4 particles with nitrogen vacancies for efficient dehydrogenation of sodium borohydride methanolysis, FUEL. 313 . https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122688.

Kaya, M. (2020). Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, Int. J.

Hydrogen Energy. (45), 12743–12754. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.180.

Li, X., Yang, N., Cen, X., Li, S., Zhang, L., Lu, Z.-H. (2023). Exceptional activity of hollow porphyrin frameworks-confined Ni nanoparticles for hydrogen production from $NaBH_4$ methanolysis, FUEL. (354). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129332.

Demirci, S., Sutekin, S. D., Guven, O., Sahiner, N. (2023). Poly(2-aminoethyl methacrylate) based microgels catalyst system to be used in hydrolysis and methanolysis of $NaBH_4$ for H2 generation, Int. J. Hydrogen Energy. (48), 23002–23012. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.091.

Ahmad, S., Asiri, A. M., Kamal, T. and Khan, S. B. (2022). Efficient reduction of organic pollutants and H_2 generation using bimetallic nanoparticles coated alginate hydrogel beads, MICROPOROUS MESOPOROUS Mater. (341). https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112065.

Zhang, Y., Zou, J., Luo, Y. and Wang, F. (2020). Study on preparation and performance of Ru-Fe/GO catalyst for sodium borohydride alcoholysis to produce hydrogen, Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. (28), 786–793. https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1760849.

Wang, F., Wang, Y., Zhang, Y., Luo, Y. and Zhu, H. (2018). Highly dispersed RuCo bimetallic nanoparticles supported on carbon black: enhanced catalytic activity for hydrogen generation from $NaBH_4$ methanolysis, J. Mater. Sci. (53), 6831–6841. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2013-1.

Bekirogullari, M. (2024). Synthesis of waste eggshell-derived Au/Co/Zn/ eggshell nanocomposites for efficient hydrogen production from $NaBH_4$ methanolysis, Int. J. Hydrogen Energy. (52), 1380–1389. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.270.

Alshammari, A. H., Alshammari, K., Alshammari, M. and Taha T. A. M. (2024). Synthesis and characterization of magnesium zinc ferrite nanoparticles for catalytic hydrogen evolution, Int. J. Hydrogen Energy. (50), 734–742. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.158.

Janotka, I. and Krajci, L. (2011). PASSIVATION ABILITY OF THE MORTARS CONTAINING DIFFERENT CEMENT KINDS, in: V. Bilek, Z. Kersner (Eds.), NON-TRADITIONAL Cem. \& Concr. IV, 2011: p. 342–351.

Singh, N. B. (2020). 2 - Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials, in: M.S. Liew, P. Nguyen-Tri, T.A. Nguyen, S. Kakooei (Eds.), Smart Nanoconcretes Cem. Mater., Elsevier, p. 9–39.

Coffetti, D., Crotti, E. and Coppola, L. (2023). Long-term properties of self-cleaning alkali-activated slag-based mortars with titanium dioxide nanoparticles, Constr. Build. Mater. (392). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131976.

Xu, Y., Lin, B., Yu, X. and Li, S. T. (2023). Influence of MgAl-LDHs/TiO2 composites on the mechanical and photocatalytic properties of cement pastes and recycled aggregates, Constr. Build. Mater. (377). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131122.

Huang, D., Velay-Lizancos, M. and Olek, J. (2023). Scaling Risk Index of Concretes Containing Nano-TiO2 and Supplementary Cementitious Materials, Transp. Res. Rec. Lindh, P. and Lemenkova, P. (2022). Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soil Stabilised by Portland Cement and Slag Bremen, Ecol. Chem. Eng. S-CHEMIA I Inz. Ekol. S. (29) 537–552. https://doi.org/10.2478/eces-2022-0039.

Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F. and Damidot, D. (2011). Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn, Cem. Concr. Res. (41) 1177–1184.
Su, Z., Li, L., Liu, Z., Huang, C., Wang, D. and Wang, T. (2021). Fabrication, microstructure, and hydration of nano beta-Ca2SiO4 powder by co-precipitation method, Constr. Build. Mater. 296. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123737.

Saidani, S., Smith, A., El Hafiane, Y., Tahar, L. B. (2021). Role of dopants (B, P and S) on the stabilization of beta-Ca2SiO4, J. Eur. Ceram. Soc. 41, 880–891.

Cao, R., Yang, J., Li, G., Zhou, Q. and Niu, M. (2023). Durability performance of multi-walled carbon nanotube reinforced ordinary Portland/calcium sulfoaluminate cement composites to sulfuric acid attack at early stage, Mater. TODAY Commun. (35). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105748.

Rosa, R. E. M., Corr, D. J., Espinosa, H. D. and Shah, S. P. (2023). Characterization of adhesion strength between carbon nanotubes and cementitious materials, Cem. \& Concr. Compos. (138). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104953.

Sun, X., Zhao, Y., Tian, Y., Wu, P., Guo, Z., Qiu, J., Xing, J. and Xiaowei, G. (2021). Modification of high-volume fly ash cement with metakaolin for its utilization in cemented paste backfill: The effects of metakaolin content and particle size, POWDER Technol. (393), 539–549. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.07.067.

Hasan, M., Saidi, T. and Putra, R. (2021). Nurmasyitah, The Resistance of Composite Cement Paste with Calcined Diatomite to Chloride Attack, in: J.I. Escalante-Garcia, P.C. Borges, A. Duran-Herrera (Eds.), Proc. 75TH RILEM Annu. WEEK 2021, 2023: pp. 44–50. https://doi.org/10.1007/978-3-031-21735-7_6.

Flegar, M., Ram, K., Serdar, M., Bosnar, K. and Scrivener, K. (2023). Durability Challenges of Low-Grade Calcined Clay Opposed to High-Volume Fly Ash in General Purpose Concrete, Adv. Civ. Eng. Mater. (12). https://doi.org/10.1520/ACEM20220138.

Ma, M., Chen, H., Zhang, W., Feng, E., Li, X., Li, F., Xu, S. and Li, Y. (2022) Novel poly(amino acid)-type superplasticizers with enhanced dispersing performance for Portland cement doped with clay impurities, COLLOIDS SURFACES A-

PHYSICOCHEMICAL Eng. Asp. 634. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127953.

Raja, K. T., Jayanthi, N., Tesfaye, J. L., Nagaprasad, N., Krishnaraj, R. and Kaushik, V. S. (2022). Using an Artificial Neural Network to Validate and Predict the Physical Properties of Self-Compacting Concrete, Adv. Mater. Sci. Eng.

Zahmakiran, M. and Ozkar, S. (2009). "Dimethylammonium Hexanoate-Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Identified as True Heterogeneous Catalyst with the Highest Observed Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane", Inorganic Chemistry. 48, 8955-8964.

Bayram, E. and Finke, R. G. (2012). Quantitative 1,10-Phenanthroline Catalyst-Poisoning Kinetic Studies of Rh(0) Nanoparticle and Rh4 Cluster Benzene Hydrogenation Catalysts: Estimates of the Poison Kassociation Binding Constants, of the Equivalents of Poison Bound and of the Number of Catalytically Active Sites for Each Catalyst, ACS Catal. 2, 1967−1975.

Bayram, E. , Linehan, J. C., Fulton, J. L., Roberts, J. A. S., Szymczak, N. K., Smurthwaite, T. D., Özkar, S., Balasubramanian, M. and Finke, R. G. (2011). "Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Derived from [RhCp*Cl2]2? In Operando XAFS, Kinetic, and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for Subnanometer Rh4 Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis." J. Am. Chem. Soc. 133, 18889.

Zahmakiran, M., Philippot, K., Ozkar, S. and Chaudret, B. (2012) Size-controllable APTS stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature. Dalton Trans. 41, 590-598.

Fulton, J. L., Linehan, J. C., Autrey, T., Balasubramanian, M., Chen, Y. and Szymczak, N. K. (2007). When is a nanoparticle a cluster? An operando EXAFS study of amine borane dehydrocoupling by Rh4-6 clusters.", J. Am. Chem. Soc. 129, 11936-11949.

Creighton, J. A. and Eadon, D. G. (1991). Ultravioletevisible absorption spectra of the colloidal metallic elements., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87, 3881-3891.

Agarwal, S., Patidar, D., Saxena, N. S. (2012). "Effect of ZnS nanofiller and temperature on mechanical properties of poly(methylmethacrylate).", J. Appl. Polym. Sci. 123, 2431-2438.

Jiang, J., Liu, X. X., Han, J., Hu, K. and Chen, J. S. (2021). Self-Supported Sheets-on-Wire CuO@Ni(OH)2/Zn(OH)2 Nanoarrays for High-Performance Flexible Quasi-Solid-State Supercapacitor, Processes. (9). https://doi.org/10.3390/pr9040680.

Xu, D., Zhao, L., Dai, P., Ji, S. (2012). Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al2O3 catalyst, J. Nat. Gas Chem. (21) 488–494. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60395-2.

Duman, F., Atelge, M. R., Kaya, M., Atabani, A. E., Kumar, G., Sahin, U., Unalan, S. (2020). A novel Microcystis aeruginosa supported manganese catalyst for hydrogen

generation through methanolysis of sodium borohydride, Int. J. Hydrogen Energy. (45) 12755–12765. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.068.

Şahin, Ö., İzgi, M. S., Tayboğa, S. and Kazıcı, H.Ç. (2021). Effect of plasma pretreatment of Co–Cu–B catalyst on hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis, React. Kinet. Mech. Catal. (133), 851–861. https://doi.org/10.1007/s11144-021-02004-w.

Gozeten, I., Karakas, K., Karatas, Y., Tunc, M. and Gulcan, M. (2023). The catalytic activity of halloysite-supported Ru nanoparticles in the methanolysis of sodium borohydride for hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy. (48), 35838–35849. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.297.

Ocon, J. D., Tuan, T. N., Yi, Y., De Leon, R. L., Lee, J.K. and Lee, J. (2013). Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe–B nanoparticles, J. Power Sources. (243), 444–450. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.019.

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 \& Environ. Sci. (3), 1796–1803. https://doi.org/10.1039/c0ee00023j.

Alshammari, K., Alhassan, S., Alshammari, M., Alshammari, A. H., Alotaibi, T.,. Taha, T. A. M, Henini, M. (2024). Processing of new efficient Cr1-xNaxO3 catalysts for sodium borohydride methanolysis, Int. J. Hydrogen Energy. (53), 698–705. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.078.

Tercan, M., Karacan Yeldir, E., Dayan, O.and Oral, A. (2020). P(2-VP) supported Ru(II) material as catalyst for H_2 production from the methanolysis of $NaBH_4$, Inorg. NANO-METAL Chem. (50), 1343–1352. https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1749077.

Dai, P., Yao, Y., Hu, E., Xu, D., Li, Z. and Wang, C. (2021). Self-assembled ZIF-67@graphene oxide as a cobalt-based catalyst precursor with enhanced catalytic activity toward methanolysis of sodium borohydride, Appl. Surf. Sci. (546), 149128.

Abrams, D. A., (1924). Calcium Chloride as An Admixture inconcrete, *ASTM*, 60, 781-840.

Acidereli, H., Cellat, K., Calimli, M. H. and Sen, F. (2020). Palladium/ruthenium supported on graphene oxide (PdRu@GO) as an efficient, stable and rapid catalyst for hydrogen production from DMAB under room conditions, *Renewable Energy*, 161, 200–206.

Akman, M. S. (1987). Yapı Malzemeleri, İTÜ Kütüphanesi, 1336, 91-103.

Akman, M. S. (2000). Effects of the content and kind of soluble alkalis in cement and different properties of concrete, *2nd Int. Symp. Cement and Concrete Technology in 2000s*, Istanbul, VI, 103-116.

Akman, M. S. (2000). Yüksek Performanslı Betonların Taze Haldeki Özellikleri Üzerine Katkı Maddelerin Etkisi, *SİKA Teknik Bülten*, 1-2, 4-7.

Alptekin, O., Sen, B., Acidereli, H., Ercetin, U., Fellah, M. F. and Sen, F. (2020). Bimetallic platinum-rhodium nanocomposites for dimethylamine borane dehydrogenation: an experimental and density functional theory study, *Catalysıs Scıence & Technology*, 10, 4624–4634.

Barin, E. Ü., Masjedi, M. and Özkar, S. (2015). A new homogeneous catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine borane starting with ruthenium(III) acetylacetonate, *Materials*, 8, 3155–3167.

Bukan, B. and Duman. S. (2018). Green dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by in situ generated ruthenium nanoclusters in presence of various supporters and its comparison with classical methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 8278–8289.

Burg, A. B. and Schlesinger, H. I. (1940). Metallo Borohydrides. II. Beryllium Borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, 62, 3425–3429.

Cai, H. K., Jiang, Z. Y., Xu, S. Y., Xu, Y., Lu, P. and Dong, J. (2022). Polymer Hydrogel Supported Ni/Pd Alloys for Hydrogen Gas Production from Hydrolysis of Dimethylamine Borane with a Long Recyclable Lifetime, *Polymers*, 14, 4647.

Chairam, S., Jarujamrus, P. and Amatatongchai, M. (2021). Enhanced catalytic activity in hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride using starch hydrogel-CoNi bimetallic alloys, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 689–699.

Debnath, D., Kim, S. H. and Geckeler, K. E. (2009). The First Solid-Phase Route to Fabricate and Size-Tune Gold Nanoparticles at Room Temperature. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8810-8816.

Demir, H. and Duman, S. (2015). Monodisperse nickel nanoparticles in the solvent-free dehydrogenation of dimethylamine borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10063–10071.

Duman, S., Masjedi, M. and Özkar. S. (2016). Highly active and long lived homogeneous catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine borane starting with ruthenium(III) acetylacetonate and oleylamine precatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411, 9–18.

Duman, S. and Özkar, S. (2013). Oleylamine-stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10000–10011.

Duman, S. and Özkar, S. (2017). Oleylamine-Stabilized Copper(0) Nanoparticles: An Efficient and Low-Cost Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane, *ChemCatChem*, 9, 2588–2598.

Galhenage, R. P., Xie, K., Diao, W. J., Tengco, J. M. M., Seuser, G. S., Monnier, J. R. and Chen, D. A. (2015). Platinum-ruthenium bimetallic clusters on graphite: a comparison of vapor deposition and electroless deposition methods, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 28354–28363.

Hattori, K. (1978). Experience with Mighty Superplasticizer in Japan, *ACI-SP 62*, 37-66.

Kalidindi, S. B., Sanyal, U. and Jagirdar, B. R. (2010). Metal Nanoparticles Via the Atom-Economy Green Approach. *Inorganic Chemistry*, 49, 3965–3967.

Karaboga, S., and Ozkar, S. (2019). Ceria supported ruthenium nanoparticles: Remarkable catalyst for H-2 evolution from dimethylamine borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 26296–26307.

Karatas, Y., Aygun, A., Gulcan, M. and Sen, F. (2019). A new highly active polymer supported ruthenium nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane, *Journal of The Taıwan Instıtute of Chemıcal Engıneers*, 99, 60–65.

Karatas, Y., Acidereli, H., Gulcan, M. and Sen, F. (2020). A novel highly active and reusable carbon based platinum-ruthenium nanocatalyst for dimethylamine-borane dehydrogenation in water at room conditions, *Scientific Reports*, 10.

Kisan, U., Dubey, V., Sharma, A. K., Mital, A. (2021). Synthesis of Groundnut Shell/Rice Husk Hybrid Composite–A Review, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1116, 12001.

Kim, S. K., Hong, S. A., Son, H. J., Han, W. S., Yoon, C. W., Nam, S. W. and Kang, S. O. (2014). Development of a solvent-free hydrogen storage and release system based on semi-solid-state ammonia borane (AB) fuel: High gravimetric capacity and feasibility for practical application, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 20243-20251.

Kojima, Y., Suzuki, K., and Kawai, Y. (2006). Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on $LiCoO_2$, *Journal of Power Sources*, 155, 325–328.

Muñoz-Olasagasti, M., Telleria, A., Pérez-Miqueo, J., Garralda, M. A., and Freixa, Z. (2014). A readily accessible ruthenium catalyst for the solvolytic dehydrogenation of amine–borane adducts, *Dalton Transactions*, 43, 11404-11409.

Nakicenovic, N. and Jefferson, J.M. (1996). Global Energy Perspectives to 2050 and beyond, *Energy Exploration \& Exploitation* 14, 149–151.

Özdemir, A. and Duman, S. (2021). Green dehydrogenation of dimethylamine borane catalyzed by cheaply copper(0) nanocatalysts without any stabilizer at nearly room temperature, *Turkish Journal of Chemistry,* 1739–1751.

Parlak, N. ve Akman, M. S. (2002). Lignosülfonatların üretimi, özellikleri ve süperakışkanlaştırıcı olarak geliştirilmesi, *SİKA Teknik Bülten*, 1, 3-13.

Patil, N. M., Sasaki, T., and Bhanage. B. M. (2016). Immobilized ruthenium metal-containing ionic liquid-catalyzed dehydrogenation of dimethylamine borane complex for the reduction of olefins and nitroarenes, *RSC Advances*, 6, 52347–52352.

Saeed, M. K., Rahman, M. K., Alfawzan, M., Basha, S., and Dahish, H. A. (2022). Investigating the Potential Use of Date Kernel Ash (DKA) as a Partial Cement Replacement in Concrete, *Materials,* 15.

Sanyal, U., and Jagirdar, B. R. (2012). Metal and alloy nanoparticles by amine-borane reduction of metal salts by solid-phase synthesis: Atom economy and green process, *Inorganic Chemistry*, 51, 13023–13033.

Saptal, V. B., Sasaki, T., and Bhanage, B. M. (2018). Ru@PsIL-Catalyzed Synthesis of N-Formamides and Benzimidazole by using Carbon Dioxide and Dimethylamine Borane, *Chemcatchem*, 10, 2593–2600.

Sen, B., Aygun, A., Fellah, M. F., Calimli, M. H. and Sen, F. (2019). Highly monodispersed palladium-ruthenium alloy nanoparticles assembled on poly(N-vinyl-pyrrolidone) for dehydrocoupling of dimethylamine-borane: An experimental and density functional theory study, *Journal of Colloıd and Interface Science,* 546, 83–91.

Sen, B., Demirkan, B., Savk, A., Kartop, R., Nas, M. S., Alma, M. H., Surdem, S., and Sen, F. (2018). High-performance graphite-supported ruthenium nanocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Journal of Molecular Liquıds*, 268, 807–812.

Sen, B., Kuzu, S., Demir, E., Okyay, T. O. and Sen, F. (2017). Hydrogen liberation from the dehydrocoupling of dimethylamine-borane at room temperature by using novel and highly monodispersed RuPtNi nanocatalysts decorated with graphene oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 23299–23306.

Sen, B., Kuyuldar, E., Demirkan, B., Okyay, T. O., Savk, A. and Sen, F. (2018). Highly efficient polymer supported monodisperse ruthenium-nickel nanocomposites for dehydrocoupling of dimethylamine borane, *Journal of Colloıd and Interface Science,* 526, 480–486.

Sen, B., Kuyuldar, E., Şavk, A., Calimli, H., Duman, S. and Sen, F. (2019). Monodisperse ruthenium–copper alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide for dehydrogenation of DMAB, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 10744–10751.

Senadheera, S. S., Gupta, S., Kua, H. W., Hou, D., Kim, S., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S. (2023). Application of biochar in concrete – A review, *Cement and Concrete Composites*, 143, 105204.

Sogut, E. G., Acidereli, H., Kuyuldar, E., Karatas, Y., Gulcan, M. and Sen, F. (2019). Single-walled carbon nanotube supported Pt-Ru bimetallic superb nanocatalyst for the hydrogen generation from the methanolysis of methylamine-borane at mild conditions, *Scientific Reports*, 9.

Solovev, M. V., Chashchikhin, O. V., Dorovatovskii, P. V., Khrustalev, V. N., Zyubin, A. S., Zyubina, T. S., Kravchenko, O. V., Zaytsev, A. A. and Dobrovolsky, Y. A. (2018). Hydrolysis of $Mg(BH_4)(2)$ and its coordination compounds as a way to obtain hydrogen, *Journal of Power Sources*, 377, 93–102.

Troxell, G. E. and Davis, H. E. (1956). Composition and Properties of Concrate, *Mc Grow-Hill Book Comp. Inc.*, NewYork, 666-674.

Tucker, G. R. (1938). Concrate and Hydraulic Cement, *US Patent 2141569*, December, 5.

Turner, J., Sverdrup, G., Mann, K., Maness, P. G., Kroposki, B., Ghirardi, M., Evans, R. J. and Blake, D. (2007). Renewable Hydrogen Production, *International Journal of Energy Research*, 32, 379-407.

Ulutas, K., Alshawesh, M., and Duman, S. (2022). Eco-friendly dehydrogenation of dimethylamine- borane catalyzed by core-shell-looking tri-metallic RuNiPd nanoclusters loaded on white-lowering horse-chestnut seed, *Internatıonal Journal of Hydrogen Energy*, 47, 38198–38218.

Wostek-Wojciechowska, D., Jeszka, J. K., Amiens, C., Chaudret, B., and Lecante, P. (2005). The Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles from Organometallic Precursors. *Journal of Colloid Interface Science*, 287, 107-113.

Yıldırım, H., Akman. M. S., ve Pekmezci, B. Y. (2003). Çimento Serbest Alkali İyon İçeriğinin Yüksek Performanslı Beton Niteliklerine Etkisi, *TÜBİTAK-INTAG 649, 1991022 sayılı araştırma projesi,* Ankara, 92.

Yousheng, D., Keqin, Z., Wenjie, L., Qian, S., Erli, M. (2023). Advances in the application of crop residues as aggregates and cementing materials in concrete, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25, 785–792.

Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Gülcan, M., and Özkar, S. (2014). Ruthenium(0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, 534-541.

Zahmakıran, M., Philippot, K., Özkar, S., and Chaudret, B. (2012). Size-controllable APTS stabilized ruthenium(0)nanoparticlescatalyst for the dehydrogenation of dimethylamine–borane at room temperature, *Dalton Transactions*, 41, 590–598.

Zahmakıran, M., Tristany, M., Philippot, K., Fajerwerg, K., Özkar, S., and Chaudret, B. (2010). Aminopropyltriethoxysilane stabilized ruthenium(0) nanoclusters as an isolable and reusable heterogeneous catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine–borane, *Chemical Communications*, 46, 293