

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

**ETKİN BİR KATALİZÖR OLAN AKTİF C DESTEKLİ Rh
NANOKÜMELERİNİN N₂H₄BH₃ 'İN HİDROLİZİNDE KATALİTİK
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nurgül KAVAK
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2019

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

**ETKİN BİR KATALİZÖR OLAN AKTİF C DESTEKLİ Rh
NANOKÜMELERİNİN N₂H₄BH₃ 'İN HİDROLİZİNDE KATALİTİK
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nurgül KAVAK

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
FYL-2017-5708 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Nurgül KAVAK tarafından sunulan "Etkin Bir Katalizör Olan Aktif C Destekli Rh Nanokümlerinin $N_2H_4BH_3$ 'ın Hidrolizinde Katalitik Performansının İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Mehmet TUNÇ

İmza: 

Üye: Prof.Dr.Cafer SAKA

İmza: 

Üye: Prof.Dr.Necla ÇALIŞKAN
KILIÇ

İmza: 

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

İmza: 
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Suat SENSÖY
Enstitü Müdürü
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ BİLDİRİMİ

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

Nurgül KAVAK

ÖZET

ETKİN BİR KATALİZÖR OLAN AKTİF C DESTEKLİ Rh NANOKÜMELERİNİN N₂H₄BH₃ 'İN HİDROLİZİNDE KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ

KAVAK, Nurgül
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ
Mayıs 2019, 83 sayfa

Bu çalışmada, aktif karbon (C) üzerine Rodyum(0) nanokümelere, sulu fazda rodyum(III) tuzunun katı destek maddesi olan aktif karbon (C) yüzeyine depolanmasıyla uygun indirgeyicilerden sodyum borhidrür (NaBH₄) kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Rodyum(0) nanokümelere hazırlanmasında izlenen deneysel yöntem; parçacık büyüklüğü, sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametreleri kullanılarak işlemler gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen katı katalitik malzeme, indüktif olarak çiftleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), toz-X ışınları kırınımı (P-XRD) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlandı. Aktif karbon(C) yapısında kararlaştırılmış Rh(0) nanoparçacıklarının katalitik etkinliği ile Rh@C katalizörü varlığında hidrazin boranın (N₂H₄BH₃) dehidrojenlenmesi tepkimesinin kinetiği; farklı substrat ve katalizör derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait hız eşitliği ve aktivasyon parametreleri (Arrhenius aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) değerleri), deneysel çalışmalardan elde edilen kinetik veriler kullanılarak hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, Hidrazin boran, Hidrojen, Hidroliz, Nanoküme, Rodyum, Tepkime kinetiği.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CATALYTIC PERFORMANCE IN HYDROLYSIS OF $N_2H_4BH_3$ OF Rh NANOCCLUSERS SUPPORTED ACTIVE C THAT AN EFFECTIVE CATALYST

KAVAK, Nurgül
M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ
May 2019, 83 page

In this study, Rhodium (0) nanoclusters on the activated carbon (C) were formed by reduction of the rhodium (III) salt in the aqueous phase to the activated carbon (C) surface, which is the solid support material, by reduction of sodium borohydride ($NaBH_4$) from suitable reducing agents. Experimental method for the preparation of rhodium (0) nanoclusters; Processes were carried out using particle size, temperature, solvent and reductant parameters. The resulting solid catalytic material, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powder-X-ray diffraction (P-XRD) analytical methods. The kinetics of the dehydrogenation reaction of hydrazine-borane ($N_2H_4BH_3$) in the presence of the Rh@C catalyst with catalytic activity of the Rh (0) nanoparticles determined in the structure of the activated carbon (C); different substrate and catalyst concentrations and temperature were examined. The velocity equation and activation parameters (Arrhenius activation energy (E_a), activation enthalpy (ΔH^\ddagger) and activation entropy (ΔS^\ddagger) values) of the dehydrogenation reaction of hydrazine-borane were calculated using kinetic data from experimental studies.

Keywords: Activated carbon, Hydrazine Borane, Hydrogen, Hydrolysis, Nanoclusters, Rhodium, Reaction kinetics.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ'a;

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FYL-2017-5708) ve laboratuvar imkanlarından faydalandığım Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na;

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgi ve bilgisini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a ve zaman zaman desteğini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri'nden Yaşar KARATAŞ'a;

Ayrıca hayatımın her alanında desteğini ve ilgisini esirgemeyen annem, babam ve nişanlıma teşekkürü borç bilirim.

2019

Nurgül KAVAK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları	2
1.1.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları.....	2
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	3
1.1.2.1. Hidrojen enerjisi.....	5
1.1.2.1.1. Enerji kaynakları içerisinde hidrojenin yeri	8
1.1.2.1.2. Hidrojenin üretilmesi taşınması ve depolanması.....	9
1.1.2.1.2.1. Hidrojenin basınçlı gaz olarak depolanması.....	10
1.1.2.1.2.2. Hidrojenin sıvı olarak depolanması.....	11
1.1.2.1.2.3. Hidrojenin taşıtlarda metal hibrit şeklinde depolanması.....	11
1.1.2.1.3. Hidrojen kullanım alanları.....	12
1.1.2.1.3.1. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımı.....	12
1.1.2.1.3.2. Hidrojen enerjisi ve yakıt hücresi olarak Kullanımı.....	15
1.1.2.1.3.2.1. Alkali yakıt hücresi.....	18
1.1.2.1.3.2.2. Fosforik asit yakıt hücresi.....	19
1.1.2.1.3.2.3. Katı oksit yakıt hücresi.....	20
1.1.2.1.3.2.4. Proton değişim membranlı yakıt pili.....	21
1.1.2.1.3.2.5. Eriyik karbonatlı yakıt pili(MCFC).....	23
1.2. Katalizör ve Kataliz.....	23

	Sayfa
1.2.1. Katalizörün sınıflandırılması	25
1.2.2. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların karşılaştırılması.....	26
1.2.3. Heterojen katalitik reaksiyonlardaki basamaklar.....	27
1.2.4. Katalizörlere ait terimlerin açıklanması aktif bileşenler.....	27
1.2.5. Aktif karbon.....	29
1.2.5.1. Aktif karbonun kimyasal yapısı.....	31
1.2.5.2. Aktif karbon özelliklerinin belirlenmesi.....	31
1.3. Metal Nanopartiküller	32
1.3.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi.....	34
1.3.2. Metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması.....	35
1.3.2.1. Elektrostatik kararlılaştırma.....	35
1.3.2.2. Sterik kararlılaştırma.....	36
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	41
3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar.....	41
3.2. Yöntem.....	42
3.2.1. Rh@C nanokatalizörünün hazırlanması.....	42
3.2.2. Rh@ C katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin hidrazin-boran miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	43
3.2.3. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	43
3.2.4. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi.....	44
3.2.5. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği.....	44
3.2.6. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde katalitik recycle deneyi.....	45

	Sayfa
4. BULGULAR.....	47
4.1. Rodyum Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	47
4.2. Rh@C Katalizörlüğünde Hidrazin-boranın Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları ve Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZ GEÇMİŞ.....	63



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1 Çeşitli yakıtların özgül enerji değerleri.....	3
Çizelge 1.2. Türkiye’de yakıt cinslerine göre kurulu güç.....	5
Çizelge 1.3. Yakıtların yanma özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
Çizelge 1.4. Sıkıştırılmış ve sıvı H ₂ karakteristikleri.....	11
Çizelge 1.5. Heterojen / homojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	27





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrojen enerji sistemleri	9
Şekil 1.2. Taşıta üzerinde suyu elektroliz ederek, açığa çıkan hidrojen ve oksijenin basınç altında depo edilmesi.....	14
Şekil 1.3. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.4. Fosforik asit yakıt pili şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.5. Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.6. Proton değişim membranlı yakıt pili şematik gösterimi (PEM).....	22
Şekil 1.7. Eriyik karbonatlı yakıt pili şematik gösterimi.....	23
Şekil 1.8. Katalizle Aktivasyon enerjisindeki azalma.....	25
Şekil 1.9. Elektron mikroskobu ile aktif karbonun gözenek yapısı.....	30
Şekil 1.10. Metal Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar.....	34
Şekil 1.11. Metal Nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 1.12. a) Metal nanopartiküllerin polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi, gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.1. HB hidrolizi sonucunda açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.....	42
Şekil 4.1. (a) Rh@C katalizörüne ait 50 nm ölçekli TEM görüntüsü, (b) Rh@C Katalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.2. Şekil 4.1.(a)'daki 50 nm ölçekli TEM görüntüsünden türetilen Rh@C nanokatalizörüne ait parçacık boyut histogramı.....	48
Şekil 4.3. Rh@C nanokatalizörüne ait XRD deseni.....	49
Şekil 4.4. Rh@C nanokatalizörüne ait XPS Spektrumu.....	49

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.5. Farklı derişimlerdeki Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği.....50
- Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki HB kullanılarak Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının HB derişimine karşı logaritmik grafiği.....51
- Şekil 4.7. Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius Eğrisi....52
- Şekil 4.8. Eyring Eğrisi ($\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ (K^{-1})).....53
- Şekil 4.9. Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik (reusability) (a) ve geri dönüştürülebilirlik (recyclability) performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği(b).....54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
[Q]	Katalizörün mol sayısı
T	Mutlak sıcaklık (K)
Ea	Aktivasyon enerjisi (J / mol)
t	Reaksiyon süresi (s)
R	Universal gaz sabiti (J / mol K)
ρ	Yoğunluk (g / cm ³)
μ	Viskozite (m ² / s)
Ek	Ekivalent tartısı (kg / mol)
N ₂ H ₄ BH ₃	Hidrazin-boran
dp	Partikülün Çapı (m)
k	Hız Sabiti
°C	Santigrat Derece Sıcaklık
μm	Mikrometre
A	Arrhenius Sabiti
Rp	Tane Boyutu
$\Delta S^\#$	Aktivasyon Entropisi
$\Delta H^\#$	Aktivasyon Entalpisi
v	Katalitik Hız
NaBH ₄	Sodyum Borhidrür
m	Metre
m ²	Metre kare
m ³	Metre küp
km	Kilometre
W	Vat

kW	Kilovat
kg	Kilogram
kWh	Kilovat saat
MPa	Mega paskal
NaH	Sodyum hidrür

Kısaltmalar

Açıklama

AR-GE	Araştırma geliştirme
PEM	Proton Geçirgen Membran
MOF	Metal Organik Kafes Yapısı
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
nm	Nanometre
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
TOF	Çevrim frekansı
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi
TEM	Geçirgenli Elektron Mikroskopu
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
AFC	Alkali Yakıt Pili
UV	Görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi
SEM	Scanning Electron Microscop (Taramalı tünelleme mikroskobu)
IR	Kızılıhotesi spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılması sonucu, atmosfere salınan başta CO₂ olmak üzere zararlı sera gazları hava kirliliğine ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Hava kirliliği ve küresel ısınmayı önlemek amacıyla fosil yakıtlara alternatif olarak, rüzgar ve güneş enerjisi başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışılmaktadır. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynaklarında en büyük sorun süreksiz olmaları ve kurulum maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif olarak, hidrojen enerji taşıyıcısı olarak kullanılması avantajlıdır. Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, son zamanlardaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler sayesinde günlük uygulamalarda yerini almıştır. Taşınabilir yakıt hücresi teknolojilerinin yanı sıra, çeşitli otomobil şirketleri 2015 yılında satış için hidrojen yakıtlı araçların üretimini açıklamıştır (Laird, 2014). Hidrojen dünya çapında gelecek için enerji sorunlarının çözümü olarak kabul edilmektedir (Stetson, 2013).

Hidrojen ekonomisinde son yıllarda meydana gelen önemli gelişmelere rağmen, halen hidrojenin günlük kullanımına yönelik önemli teknolojik ve ekonomik engeller bulunmaktadır (Stetson, 2013).

Hidrojen; Ulaşım, ısıtma, mekanik güç ve elektrik üretimi için temiz ve çevre dostu olduğu kabul edilmiştir (Rand ve ark., 2005). Bununla beraber hidrojen ekonomisinin yürümesi ve hidrojenin yaygın kullanımı için hidrojen üretimi ve depolanması olmak üzere iki önemli engel vardır (Hugle ve ark., 2009). Katı depolama malzemeleri arasında hidrojen yüksek gravimetrik yoğunluğu ve düşük moleküler ağırlığı ile son derece umut verici bir kimyasaldır (Lu ve ark., 2005). Hidrazin boran 2015'te ağırlıkça % 7 hedefini, ağırlıkça % 15.4 ile aşan gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahip olmuştur (Conti, 2005). Son zamanlarda hidrojen depolama malzemeleri incelenip ve ağırlıkça % 4.4 normal koşullar altında serbest hidroliz yapılmaktadır. Eşitlik (1.1)'e göre hidrolitik dehidrojenasyonu ile uygun katalizörlerin varlığında oda sıcaklığında etkili bir şekilde hidrojen elde edilir.



Enerji insanoğlu için en büyük ihtiyaçtır. İnsan bireysel ve toplumsal anlamda gelişimi hatta hayatta kalabilmesi için enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde modern dünyada bu ihtiyacı fosil yakıtlardan nükleer yakıtlara, rüzgardan suya pek çok kaynağı kullanarak sağlamaktadır.

Fosil yakıtlar hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğalgaz gibi enerji kaynaklarıdır. Oluşumları için milyonlarca yıllık bir süreçten geçilmesi gerekmektedir. Bu kaynakların kullanımı biz insanlar için eski değildir ancak çok kısa bir zaman içerisinde, dünyanın oluşumu için milyonlarca yıl harcadığı fosil yakıtlar tükenmekle yüz yüze gelmiştir. 18. yüzyılda Avrupa'da kömürü yakıt olarak kullanan buharlı makinelerle başlayan endüstrileşme süreci, 19. yüzyılın başlarında petrolün de endüstriye dahil olmasıyla gelişmiştir (Erdoğan, 2003).

1.1. Enerji Kaynakları

1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Yenilenemeyen ve sınırlı olan enerji kaynakları olarak bilinen kömür, doğalgaz, petrol ve nükleer enerjinin kullanımı, birçok açıdan çevresel olumsuzluğu beraberinde getirmektedir (Uslusoy, 2012). Geçmişten günümüze elektrik ekseriyetle hidrolik santraller vasıtasıyla üretilmektedir. Arazi yapısı ve nehir potansiyeli uygun olmayan ülkeler ise termik santraller vasıtasıyla elektrik ihtiyacını karşılamışlardır. Tüm ülkeler yine ısınma ihtiyacını kömür veya petrol ile karşılamaktadırlar. Diğer taraftan enerji ve yakıt talebi sürekli olarak artmaktadır. Dolayısıyla hidrolik santraller veya termik santraller vasıtasıyla ve kömür veya petrol vasıtasıyla yakıt talebi karşılanamaz hale gelmesi kaçınılmaz bir gelecektir. Özellikle kömür ve petrol rezervlerinin sınırlı olması ve bir gün mutlaka bitecek olması, gelecek enerji talebini planlayan enerji projeksiyonların çok önemle değerlendirilmektedir. Bugün, petrol savaşları olarak tanımlanabilecek Körfez veya Afganistan krizleri göstermektedir ki, enerji endüstri ihtiyacı yanında çok büyük bir uluslar arası bağımsızlık yönü de vardır. Ülke politikalarında, hemen hemen enerji başrolü oynamaktadır. Bir noktada bir ülkenin bağımsızlığı "artık kendi enerjisini karşılayabilme potansiyeli" ile belirlenmektedir.

Enerji olmadan endüstri, endüstri olmadan refah ve mutlu toplum veya bağımsızlığını koruyabilme yeteneği olmayacağı için enerjisiz bir ülke siyaseti düşünülemez. Bahsedilen krizler ve 1974 yılında meydana gelen ve petrol fiyatlarının aşırı yükselmesi ile sonuçlanan petrol krizi, enerjinin önemini ortaya koymaktadır. Petrol fiyatlarındaki artış, petrol bağımlısı ülkelerde ekonomik krizlere, ekonomik krizler de halk ayaklanmasına, böylece de dış ülkelerin müdahalesine ortam hazırlamıştır. Bu ülkeler hayatlarını idame ettirmek için IMF politikalarına mahkum olarak bağımsızlıklarından belirli ölçüde fedakarlık etmişlerdir. Bununla birlikte, 1974 petrol krizinde sanayileşmiş ülkeler, teknolojileri ve sanayi ürünleri ihracatları vasıtasıyla, geniş ölçüde petrol kaynaklarına sahip değilken, hafif bir sıkıntı ile bağımsızlıklarından ödün vermeden atlatmışlardır (Kahraman ve ark., 2007).

Çizelge 1.1. Çeşitli yakıtların özgül enerji değerleri (Kahraman ve ark., 2007)

Kuru Odun	16 MJ/kg
Kömür	20 MJ/kg
Doğal Gaz	39 MJ/kg
Ham Petrol	46 MJ/kg
Doğal U	443 000 MJ/kg
Zengin U	3 456 000 MJ/kg
U (Üretken reak.)	24 000 000 MJ/kg

1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Enerji, çağımızda en önemli tüketim maddelerinden biri ve vazgeçilmez bir uygarlık aracıdır. Gelişmişlik düzeyi yüksek ülkelerin en önemli ihtiyaçlarının başında gelen enerji tüketimi, sürekli artmakta ve bu artış gelecekte de devam etmektedir. Bugün sahip olduğumuz teknolojik gelişmelerin devam etmesi ve sunduğu imkanların yaşamımızda sürmesi için doğrudan ve dolaylı olarak enerji tüketmek zorundayız. Tüketmek zorunda olduğumuz enerjinin bugün büyük bir çoğunluğu fosil yakıtlarından, geri kalanı ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil yakıt kullanımının çevre ve insan sağlığına verdiği tüm dünya üzerindeki zararları,

önlem alınmazsa bu zararların telafisi için gelecekte yaşayacak insanların ödeyeceği bedelin çok büyük boyutlara erişeceği kaçınılmaz olacaktır. Enerji üretiminde fosil kaynak kullanımının devam edebilme olanağının kalmadığı, kabul edilmesi gereken bir gerçektir. Bu durumda, sanayinin gelişmeye başlaması ile kullanımı giderek artan, kalkınma ve sanayileşme yolunda verdiği zararlar, önceleri göz ardı edilen bu enerji kaynaklarının yerine çevremizin kendi doğal ürünü olan yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının arttırılması gerçeği her geçen gün daha iyi anlaşılmaktadır.

Hava, su, toprak kirliliğinden bitki örtüsünün ve hayvanların yok olmasına kadar uzanan çevre sorunları, bu sorunlardan etkilenen insanlarda gelecek kaygısı uyandırmış, bu kaygı ile beraber, çevrenin korunmasına karşı hassasiyet de giderek artmaya başlamıştır.

Güneş ve rüzgar gücüne dayalı yatırımlar, büyük ölçekli tesislere ayıracak yüksek mali kaynaklar yerine daha uygundur. Böylelikle güç ithalatı yapmak yerine; rüzgar, güneş ve diğer yenilenebilir enerji türlerinin yaygınlaştırılması, yerel iş alanları da oluşturulacağından işsizlik ve göçe de çare olabilecektir. Yenilenebilir kaynaklar ülke ekonomisine yeni bir dinamizm kazandıracak, petrol ve doğal gaz ithalatı için harcanan giderlerin azaltılması için katkıda bulunacaktır. Enerjide yenilenebilir kaynakların kullanımının artması, gerek doğrudan gerekse dolaylı istihdam da oluşturulacaktır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile üretim yapan santrallerin inşasında, kurulmasında, üretiminde, ayrıca bu santrallerin bakım ve onarımlarının yapılmasında işgücü gereksinimi doğacaktır. Böylece yerel işgücü istihdamının artmasıyla o bölgedeki işsizlik oranı da azalmış olacaktır. Örneğin, rüzgar enerjisi projelerinin tesis edilmesi için kullanılması gereken arazinin sahibi olan çiftçilere ödenen kira ya da satın alma bedelleri, kırsal alanlarda önemli bir ek gelir sağlamaktadır. İnşaat çalışmaları çoğu kez yöredeki işgücünü seferber eden yerel şirketlerce gerçekleştirilmesi ve bakım işleri için uzun dönemli iş olanakları oluşturulmaktadır.

Çizelge 1.2. Türkiye’de yakıt cinslerine göre kurulu güç (TEİAŞ, 2016)

Yakıt türleri	2015 Yıl sonu			2016 Eylül ayı sonu		
	Katkı	Santral sayısı	Kurulu güç	Katkı	Santral sayısı	Kurulu güç
	%	Adet	MW	%	Adet	MW
Motorin+Nafta+ Fuel-Oil	0.61	17.00	446.04	0.5	15.00	392.7
Yerli Kömür (Taş kömürü+ Linyit+ Asfalt)	12.88	29.00	9418.41	12.6	29.00	9842.40
İthal Kömür	8.29	8.00	6064.15	9.6	10.00	7479.9
Doğalgaz +Lng Yenilen.+Atık+ Atıkısı+	29.01	233.00	21222.07	28.9	245.00	22593.4
Pirolitik Yağ Çok yakıtlılar Sıvı+D.Gaz	0.47	69.00	344.69	344.69	0.5	72.00
Jeotermal	5.04	46.00	3684.03	4.7	46.00	3684.0
Hidrolik Barajlı	0.85	21.00	623.88	0.9	25.00	725.2
Hidrolik Akarsu	26.08	109.00	19077.2	24.08	113.00	19383.5
Rüzgar	9.28	451.0	6790.64	8.9	466.00	6939.3
Termik (Lisanssız)	6.15	113.0	4498.39	6.7	140.0	5218.0
Rüzgar(Lisanssız)	0.08	24.00	56.52	0.10	33.00	82.1
Çok Yakıtlar Katı+Sıvı	0.01	9.0	4.80	0.01	19.00	9.8
Güneş (Lisanssız)	0.91	23.00	667.07	0.9	23.00	667.1
TOPLAM	100	1514	73146.7	100	2097	78072

1.1.2.1. Hidrojen enerjisi

Hidrojen, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup renksiz, kokusuz, havadan çok daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup evrenin temel enerji kaynağıdır. -252.77°C’de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700’ü kadardır. Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen, 2.1 kg doğal gaz ya da 2.8 kg

petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur (H_2O). Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/ya da su buharı olmaktadır. Hidrojenden enerji elde edilmesi sırasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama daha verimli bir yakıttır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler yakıt hücreleri diye adlandırılır. Yeni geliştirilen bu sistemlerde hidrojen doğrudan ya da hidrojen salan herhangi bir kaynak yardımıyla sisteme verilmekte ve istenilen enerji elde edilmektedir.

Elektrik 20. Yüzyılın en önde gelen enerjisidir. Hidrojenin ise 21. yüzyılın en önemli bir diğer enerji taşıyıcısı olacağı öngörülmektedir. Hidrojen evrende en çok bulunan yanıcı bir gazdır. Bilinen bu en hafif element dünyada da çok fazladır. Fakat serbest olarak değil, su molekülü içerisindedir. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik (yapay) bir yakıttır. Güneş, yüzde yüze yakın oranda bütünüyle hidrojen, enerjisi ise, hidrojen atomlarının kaynaşmasından oluşmuştur. Hidrojen, yeryüzünde genellikle oksijenle birleşmiş olarak su biçiminde bulunur. Bu nedenle, okyanuslar, göller, nehirler bizim hidrojen madenlerimizdir. Hidrojen enerji kaynağı olarak kullanılacak olursa, özellikle sudan yararlanılacaktır. Bu nedenle yakıt olarak kullanılan hidrojen yeniden su üretecektir.

Giderek ağırlaşan çevre sorunu ve küresel ısınma, tükenen hidrokarbon kaynakları hidrojen gibi sentetik yakıtları çekici duruma getirmektedir. Hidrojen, motor yakıtı olarak kullanılabilirdiği gibi, sanayide, elektrik üretiminde, konutlarda güvenle kullanılabilir durumdadır.

Günümüzde yakıt hidrojeninin yeşil ve yenilenebilir enerjilerle ekonomik olarak elde edilebilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, güneş fotovoltaik-hidrojen enerjisi sistemleri üzerinde de önemle durulmaktadır. Güneş-hidrojen sisteminde, güneş enerjisi elektriğe dönüştürülür; uzak yerlere bu enerjiyi taşımak ya da gece kullanabilmek için bu elektrikten elektroliz yoluyla hidrojen üretilir (sadece fabrikalarda, evlerde ve diğer

işlerde hemen kullanılması gerekmeyen elektrik bu işlem için kullanılır). Bu sistemin yararı, fazla elektriğin (hemen kullanılmayan elektrik) hidrojen üretiminde kullanılması ve böylece boşa harcanmamış olmasıdır.

Sonuç olarak en önemlisi, hidrojen ve güneş enerjisinin kirletici olmamalarıdır. Bu sistemler ne korkulan CO₂, ne asit yağmurlarına neden olan kükürt, ne de kirli sisi oluşturacak başka kirleticiler çıkarırlar. Güneş enerjimizin daha birkaç milyar yıl bizi ısıtacağından kuşku yoktur. Hidrojen elde ettiğimiz suyun da tükenmesi söz konusu değildir, çünkü yanan hidrojen yeniden su üretmektedir. Görüldüğü gibi güneş-hidrojen enerjisi temiz ve yenilenebilir bir enerjidir. Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi ya da onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biokütle ile de üretilebilmektedir. Hidrojen karbon içermediği için fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunları yaratmaz. Ne sera etkisi oluşturan ne de kirli hava ve asit yağmurları oluşturan kimyasal madde çıkarır.

Hidrojenin zor da olsa depolanabilir ve taşınabilir olması kullanım alanının çok geniş olmasına neden olmaktadır. Bu enerji kaynağının bir diğer önemli özelliği, taşıdığı enerjinin kolaylıkla elektrik enerjisine dönüştürülebilmesidir. Dünya hidrojene geçiş aşamasında olup bu geçişin 10-15 yıl içinde tamamlanması beklenmektedir. Hidrojen aynı zamanda verimli bir yakıttır. Enerjinin diğer türlerine (mekanik ve elektrik) başka yakıtlardan daha verimli bir biçimde dönüştürülebilir. Hidrojen, uçaklar, gemiler ve denizaltılar için de ideal bir yakıttır. Hidrojen yakıtlı gemilerin ve tankerlerin en büyük üstünlüğü, bir kaza sırasında yakıtın çevreye yayılıp çevreyi kirletmemesidir. Çünkü hidrojen hemen buharlaşıp uçar. Diğer yakıtlar gibi suyun üzerinde kalmaz.

Ancak, hidrojenin korunması ve kapalı yerlerde uzun süre tutulması, kolay sızabildiği için oldukça zordur. Ayrıca, hidrojen oksijenle kontrolsüz bir ortamda patlayarak birleştiğinden oldukça tehlikelidir.

Hidrojen, yakıt hücreleri üzerinde çalışan evrendeki en basit eleman ve en bol gazdır. Hidrojen, geleceğin temiz enerji sistemlerinde elektronlar için mükemmel bir tamamlayıcıdır. Hidrojen en küçük atomdur (Tutar, 2005). Ayrıca en hafif olanıdır ve periyodik tablodaki ilk elementtir. Bir çok yıldız ve gezegen ya tamamen oluşmuştur ya da çok miktarda hidrojen içerir. Örneğin, Güneş'te en çok bulunan element hidrojenidir (Veziroğlu, 2004).

Hidrojen enerjisi; fosil enerji kaynaklarının (kömür, petrol, doğal gaz) hızla tükenmesi nedeniyle çevreye zarar vermeyen “geleceğin enerjisi” olarak anılmaktadır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin; güneş ömrü olarak tahmin edilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenmektedir. Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddeler-den üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen, diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır.

Hidrojen ve elektrik birbirine kolaylıkla dönüştürülebilir enerji türleri olduğundan hidrojen, tüm sektörleri doğrudan ya da dolaylı etkileyebilmesi, toplumsal gelişme ve refah düzeyini belirleyici oluşu açısından çok kritik bir konumdadır. Yaklaşık otuz yılı aşkın bir süredir hidrojen üretiminin gelişmesiyle, dünya genelinde kimya ve petrol sanayine bağlı olan ve giderek büyüyen bir hidrojen ekonomisi söz konusudur. Bu nedenle hidrojen; petrol, kömür ve doğal gazın gelecekte yaygınlaşabilecek tek alternatifi olarak işaret edilmektedir (Kılıç, 2009). Hidrojenin sahip olduğu avantajların bu kadar fazla olması uygulamaya geçilmesi gereken tarihi her geçen gün daha da kısaltmaktadır.

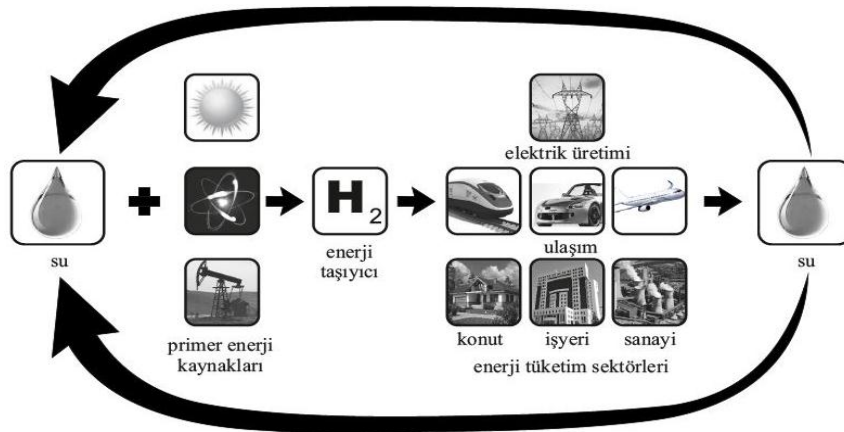
1.1.2.1.1. Enerji kaynakları içerisinde hidrojenin yeri

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi gibi her zaman enerji üretmek mümkün değildir. Ama hidrojen ihtiyaç olan yerlere taşınabilir ve stoklanabilir. Bunlar, hidrojenin diğer alternatif enerji kaynaklarından ayıran en önemli özelliklerinden birkaçıdır. Dünyanın enerji gereksiniminin büyük bölümünü karşılayan fosil kaynaklar, hem gittikçe azalmakta hem de çok ciddi çevre ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak bu sorunların çözümü için bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu sebeple son yıllarda hidrojen enerjisi üzerinde yoğun araştırma ve geliştirme faaliyeti sürdürülmektedir.

Temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin dünyanın artan enerji gereksinimini karşılayacağı bir gelecek için gelişmiş ülkeler çok yoğun bir şekilde büyük ölçekli teknolojik araştırma ve geliştirme programları yürütmektedirler. Hidrojen enerjisi konusunda son yıllarda meydana gelen gelişmeler, 2010 yılından itibaren hızlanan bir süreç içinde hidrojenin özellikle ulaşım sektöründe diğer yakıtların yerine geçeceği bir geleceği işaret etmektedir. Bu vizyonda hidrojenin çeşitli üretim yerlerinden kullanım yerlerine ulaşması için gereken dağıtım altyapısı ve hidrojen istasyonları da yer almaktadır (İder, 2003).

1.1.2.1.2. Hidrojenin üretilmesi, taşınması ve depolanması

Sonsuz güneş enerjisi yardımıyla, her yerde bulunan suyu ayrıştırarak hidrojen elde edilmesi en temiz ve sürdürülebilir yol olarak görülmektedir. İlk akla gelen ve üzerinde durulması gereken yöntem, güneş enerjisinin önce yarı iletken kristallere dayalı güneş hücrelerinden yaklaşık %30 verimle elektrik enerjisine çevrilmesidir. Hidrojen üretiminde ikinci adım ise elde edilen elektrik enerjisi kullanarak elektroliz yoluyla suyun oksijen ve hidrojene ayrıştırılmasıdır. Hidrojen dağıtım sisteminde depolanması gaz veya sıvı şekilde olabilir. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır (Çınar, 2011).



Şekil 1.1. Hidrojen enerji sistemleri (Yıldız, 2016).

Örnek olarak şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem tanınmaktadır (Ün, 2007).

Hidrojen sıkıştırılmış gaz, sıvı ya da metal hidritlerle katı halde taşınabilir. En ucuz taşıma yöntemi, taşınacak hidrojenin miktarına ve taşıma yapılan yola bağlı olmaktadır. Hidrojenin taşınması için uygulanan ve burada incelenen metodlar, karayolu, demiryolu, denizyolu ve boru hatları olmaktadır (Yumurtacı, 2002).

Hidrojenin üretimi çeşitli yollarla yapılabilmekte, depolama doğal gazın tükendiği yeraltı mağaralarına yapılabilmekte, taşıma ise doğal gaz borularıyla ya da tankerle yapılabilmektedir. Ev ve iş yerlerine ulaşan hidrojen, insanların kullanımına sunulmuştur.

Çizelge 1.3. Yakıtların yanma özelliklerinin karşılaştırılması (Pant ve Gupta, 2009)

Yakıt		Hidrojen	Metan	Propan	Benzin
Kendi tutuşma sıcaklığı (°C)	kendine	585	632	510	257
Min. enerjisi (MJ)	Tutuşma	0.02	0.28	0,25	0.25
Tutuşma aralığı (% hacim)	aralığı	4.1-74	5-15.4	2.2-9.5	1.3-7
Max. Laminer hızı (cm/s)	alev	291	37	40	37
Diftizyon katsayısı (cm ² /s)		0.61	0.16	-	0.08

1.1.2.1.2.1. Hidrojenin basınçlı gaz olarak depolanması

Bu yöntem en ekonomik çözüm şekli olmakla birlikte hidrojenin enerji yoğunluğunun oldukça düşük oluşu ve taşıt boyutlarına bağlı olarak basınçlı kapların belirli boyutlarda yapılma zorunluluğu nedeni ile depolanan hidrojen miktarı ağırlık

olarak yetersiz kalmaktadır. Üstelik kullanılan basınçlı kapların emniyetli olmaları gereği nedeniyle kap içindeki hidrojenin az olmasına karşın kabın boş ağırlığı da fazla olmaktadır. Bu durum küçük boyutlardaki taşıtlar için önemli sorunlar yaratmakta ve taşıtın bir depo yakıtla kat edebileceği mesafe kısalmaktadır. Depolama ve taşıma çevre sıcaklığında yapılabilir. Yüksek basınçtan dolayı depo içerisinde sıvı hale geçen kısmın enerji kaybı söz konusu değildir.

1.1.2.1.2.2. Hidrojenin sıvı olarak depolanması

Sıvı hidrojen, bilinen yakıtlar içerisinde kaynama noktasındaki yoğunluğu en küçük ve özgül itme kuvvetinin en yüksek olması sebebiyle roketler, süpersonik ve hipersonik uzay araçlarında yakıt olarak kullanılır. Hidrojen yaklaşık $-252,77^{\circ}\text{C}$ 'de sıvılaşır. Sıvı hidrojen, ısı transferini ve kaynama olayını minimize eden süper izoleli dizayn edilmiş çift cidarlı kriyojenik kaplarda depolanır. Taşıtlar için gerekli yakıt hem sıvı hem de gaz fazdan çekilerek motora sevk edilir. Hidrojen taşıtları için sıvı hidrojenin tankları Japonya, Almanya ve Amerika'da göstererek öğretme amacı ile başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Çizelge 1.4. Sıkıştırılmış ve sıvı H_2 karakteristikleri (Başaran, 2011)

Depolama Şekli	Depolama Enerjisi (kJ/kg)	Harcanan enerji/ Depolanan enerji	Geometrik enerji içeriği (MJ/kg)	Hacimsel enerji içeriği (MJ/m^3)
Sıkıştırılmış H_2 (350 bar)	12264	0.1	8.04	2492
Sıkıştırılmış H_2 (700 bar)	14883	0.12	7.2	3599
Sıvı H_2	42600	0.36	16.81	3999

1.1.2.1.2.3. Hidrojenin taşıtlarda metal hidrid şeklinde depolanması

Küçük miktarlardaki hidrojenin depolanması için önerilen yöntemdir. Hidrojen hidrid metallere veya bu metallere alaşımlarıyla kimyasal kombinasyon oluşturarak

depolanır. Hidridler, bir tank içinde hidrojen gazının metal alaşım parçacıkları ile bileşik oluşturmuş şekilde depolanmasıdır. Hafif kütleli metal hidridler tercih edilmektedir. Hidridlere ısı verildiğinde hidrojen serbest kalmaktadır. Hidrid oluşturan metaller ve alaşımlar, bir süngerin suyu absorblaması gibi hidrojeni absorbe eder. Bir başka deyişle, bunlar hidrojeni çok yoğun bir şekilde depolayabilirler. Gaz hidrojen, katı metallerin kafes şeklindeki iç yapılarına nüfuz edecek kristal yapının çeşitli yerlerine bağlanır (Kahraman, 2007).

1.1.2.1.3. Hidrojenin kullanım alanları

Hidrojenin kullanımından bahsettikten sonra başta ulaşım olmak üzere sabit kullanım ve portatif kullanım alanlarında kullanılmaktadır. Hidrojen kullanımı için bugünkü araştırma ve geliştirme çabaları, hidrojenin enerji ekonomisinden ilerlemesini kolaylaştıracak teknolojilere odaklanmıştır. Bu teknolojiler yakıt pillerini, içten yanmalı pistonlu motorları, gaz türbinlerini, evsel kullanımı, kazanları vb. içermektedir.

Hidrojen iki şekilde kullanılmaktadır. ilki yakıt pili teknolojisidir. Bu teknoloji, konutlarda ısıtma amaçlı, doğrudan elektrik üretici, taşıt araçlarında ve savunma sanayinde kullanılmaktadır. Diğeri ise doğrudan yanmalı motor teknolojisidir. Bu sadece taşıt araçlarında kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrildiği sistemler, yakıt hücreleri diye adlandırılır. Bu sistemlerde hidrojenin yanma ürünleri yalnızca su ve su buharlarıdır. Yeni geliştirilen bu sistemlerde hidrojen doğrudan ya da hidrojen salan herhangi bir kaynak yardımıyla sisteme verilmekte ve istenilen enerji elde edilmektedir (Eren ve Tutar, 2011).

1.1.2.1.3.1. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımı

İçten yanmalı motorlarda hidrojenin kullanımı konusundaki araştırmalar, 1900'lü yıllarda başlatılmıştır. Enerji kaynaklarının azalması sebebi ile ortaya çıkan enerji krizleri ve çevre sorunlarının önem kazanması, hidrojen üzerinde yapılan çalışmaları arttırmıştır. Günümüzde yakıt seçiminde ölçüt olarak alınan ulaşım yakıtı olma özelliği, çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk,

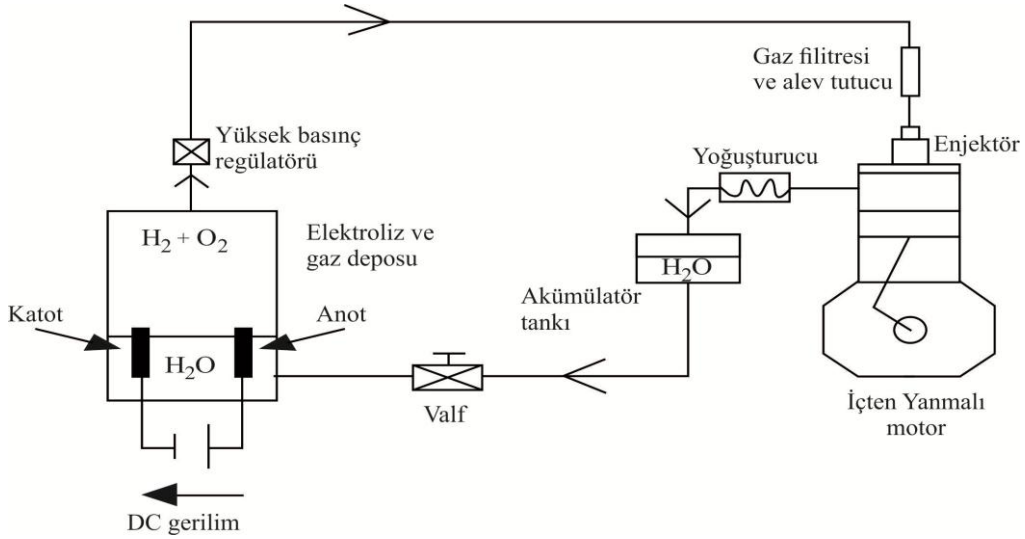
emniyet ve maliyet açısından yapılan değerlendirmeler hidrojen lehine sonuç vermektedir. 1970'lerde hidrojenin alternatif motor yakıtı olarak kullanılması yeniden gündeme gelmiştir. Egsoz emisyon değerlerinin düşük olması, petrole olan bağımlılığı azaltması hidrojenin uzun yıllar önceden tespit edilmiş olan avantajlarıdır.

Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığı yüksek olmasına rağmen, hidrojen-hava karışımlarının tutuşturulabilmesi için gerekli enerji miktarı düşüktür. Tutuşma aralığının geniş olması, hidrojenin daha geniş karışım aralığında düzgün yanmasını sağlar ve yanma sonucunda daha az kirletici oluşur. Benzin motorları ise stokiyometrik orana daha yakın oranlarda yada zengin karışım oranlarında çalıştırılmak zorunda olduklarından egzoz gazlarında önemli miktarda azot oksit (NO_x), karbonmonoksit (CO) ve yanmamış hidrokarbon (HC)'lar oluşur. Hidrojen motorları, maksimum yanma sıcaklığını azaltacak biçimde fakir karışım ile çalıştırılabilirler. Böylece daha az NO_x oluşurken, HC ve CO emisyonları oluşmaz. Alev hızının yüksek olması ise Otto motorlarında ideale yakın bir yanmanın oluşmasını sağlayarak, ısı verimi artırır. Geniş tutuşma aralığı sayesinde, gaz kelebeğine gerek kalmadığından, karışımın silindirlere kısılmadan gönderilmesi sonucu pompalama kayıpları azaltılmış olur.

Hidrojenin yüksek sıkıştırma oranlarında, fakir karışım ile yanabilmesi yakıt tüketimini azalttığı gibi, yanma sonucu oluşan maksimum sıcaklığı da azaltır. Yanma sonucu partikül madde oluşmadığından bujiler kirlenmez. Alev parlaklığının düşük olması, diğer karbon esaslı yakıtlara göre radyasyon yolu ile olan ısı kaybını azaltacağından daha yüksek verim sağlar.

Hidrojenin alev hızının yüksek olması, buji kıvılcımından sonra karışımın başka noktalardan tutuşma ihtimalini azaltır. Bu durum sıkıştırma oranının artırılmasını sağlayacağından motorun gücü de artar. Geçtiğimiz 15-20 yılda hidrojen üzerine artan çalışmalar standart otomobillerin dönüştürülmesi içindir. Çeşitli üniversiteler, enstitüler, araştırma merkezleri, otomobil üreticileri ve hükümetler bu araştırmaları desteklemekte ve pek çok projeler gerçekleştirilmektedir. Bu projenin tümünde iki ana unsur bulunmaktadır. Bunlar; İçten yanmalı motorların hidrojenle çalışacak şekilde dönüştürülmesi, Araç üzerinde hidrojenin depolanması için teknolojilerin geliştirilmesi, Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasına ilişkin yapılan ilk incelemelerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Bazı küçük değişikliklerle benzin motorları hidrojen ile çalışır duruma getirilebilirler. Isıl verimleri benzin motorununkine yakındır. Stokiyometrik çalışma şartlarında hidrojen motorunda yüksek miktarda NO_x oluşur. Fakat silindirlere gönderilen karışım fakirleştirilerek NO_x oluşumu azaltılabilir. Benzin motorundan hidrojen motoruna çevrilmiş motorda, stokiyometrik hidrojen-hava karışımında %20 güç kaybı meydana gelir. Karbüratörlü motorlarda emme manifoldundaki alev tepmesi önemli bir problemdir. Hidrojen motorunun bu dezavantajları, onun benzin motoru ile rekabet etme şansını azaltmaktadır. Fakat günümüze kadar yapılan çalışmalar ile bu problemler çözülerek, hidrojenin motor verimine ve hava kirliliğinin azaltılmasına olan katkıları görülmüştür. Hidrojenin sıkıştırma oranı yüksek olan motorlarda kullanılması ile de sebep olduğu güç kaybı azaltılabilir. Ayrıca aşırı doldurma uygulanarak ilave güç sağlanabilir. Sıkıştırma oranının artırılması ve fakir karışım ile hidrojen motorunun ısıl veriminde, benzinli motora göre %25'lik bir artış sağlanabilir. Fakir karışım ile alev tepmesi önemli miktarda azaltılır. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşmama gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20.13 °K' de (-253°C) ilk harekete geçerken bile sorun çıkarmaz.



Şekil 1.2. Taşıt üzerinde suyu elektroliz ederek, açığa çıkan hidrojen ve oksijenin basınç altında depo edilmesi (Kahraman, 2007).

1.1.2.1.3.2. Hidrojen enerjisi ve yakıt hücreleri olarak kullanımı

Hidrojen doğada doğrudan bulunmaz, öncelikle incelenmesi gereken hidrojen elde etme yöntemleridir. Hidrojen birçok farklı yoldan ve yakıt kaynağından üretilmektedir. Bunların başında suyun elektrolizi ve hidrokarbon yakıtlardan yakıt işleme gelmektedir. Burada dikkat edilmesi gerek konu şuan da en ekonomik yöntem hidrokarbonlardan hidrojen üretmektir, ancak hidrokarbonlarında sonlu olduğunu dikkate alırsak; teknolojinin yenilenebilir kaynaklarından üretilen kararsız enerjiden elektrolizle hidrojen üretilip, depolanabilen her ortamda kullanılabilen kararlı bir enerji haline getirmek yönünde ilerlemesi gerekmektedir.

Hidrojen yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolit tipine ve hücrenin çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt hücreleri yakıtın enerjisini direk olarak elektrokimyasal yolla elektrik enerjisine çevirirler. Bir yakıt hücresi, anot, katot ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen de anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektrotuna hareket ederler. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir.

Hidrojen uygun basınç ve sıcaklık altında güvenli şekilde çeşitli ortamda depolanabilmekte ve farklı şekillerde taşınabilmektedir. Hidrojen üretimi ve yakıt hücreleri geliştirilmesi konusunda yapılacak teknolojik çalışmalarla temiz, güvenli ve teknolojik gelişime açık bir enerji kaynağı hayatımıza girecektir.

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur. Üretilen hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir. Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2.35-7\$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü

beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir. Renksiz, kokusuz bir gaz olan hidrojen 2.016 moleküler ağırlığı ile en hafif elementtir. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür (standart sıcaklık ve basınçta 0.08376 kg/m^3 'tür) (Hugle ve ark., 2009). Hidrojen 20.3 K'in (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda sıvı şeklindedir. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (ısıl değeri 141.9 MJ/kg 'dır ve gazolinin ısıl değerinden 3 kat fazladır (Lu ve ark., 2005). Hidrojen bu yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir (Kadırgan, 2003).

Yakıt pili teknolojisi askeri, taşınabilir, konutsal, uzay, sabit güç ve ulaşım araçlarında kullanılabilir. Tüm yakıt pili tipleri yakıt olarak saf hidrojen gerektirmektedir. Hidrojen ise birçok farklı yoldan ve yakıt kaynağından üretilmektedir. Bunların başında suyun elektrolizi ve doğal gaz veya alkol gibi hidrokarbon yakıtlardan yakıt işleme (reforming) gelmektedir. Birtakım yakıt pilleri halen gelişmektedir. Bunlar genellikle kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadır. Şu anda üzerinde çalışılan başlıca yakıt pili türleri şunlardır (Rand ve ark., 2005).

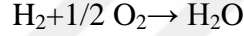
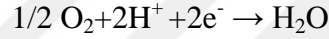
1. Proton değişim zarlı yakıt hücresi (PEMFC)
2. Alkalın yakıt hücresi (AFC)
3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)
4. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC)
5. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)
6. Direkt metanol yakıt hücresi (DMFC)

PAFC, en gelişmiş ticari yakıt pili tipidir. PAFC, hastaneler, oteller, resmi daireler, okullar şebeke güç istasyonları ve hava alanı terminalleri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. PAFC, içten yanmalı motorların %30 verimine karşılık

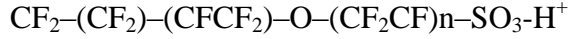
eğer atık ısı kojenerasyon ile kullanılırsa yaklaşık %85, kullanılmazsa %40 ve daha fazla verimle elektrik üretir. İşletim sıcaklığı 200°C dir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

Bu yakıt pillerinin iyi taraflarından birisi de çalışma kolaylıklarıdır. İletken karbon üzerinde çökelmiş olan plantiyumdan oluşmuş anotta, hidrojen gazı elektrokatalitik olarak hidrojen iyonlarına yükseltgenmiştir. Bu pil yaklaşık olarak 70-80°C sıcaklığında çalışmaktadır. Aside dönüştürülmüş floropolimerden yapılmış elektrolit membrandan protonlar geçer. Katod, içerisinde havadan gelen O₂ 'nin elektrokatalitik olarak indirgendiği ve üzerinde plantiyum çökelmiş karbondan oluşmaktadır. Burada proton ve oksijenler birleşerek su ve ısı açığa çıkarılırlar. Açık çevrim voltajı veya teorik maksimum voltaj,

$$E_0=1.16 \text{ V}$$



Elektronlar dış çevrim boyunca akarlar ve dış çevrimden geçerlerken iş yaparlar. Yakıt Pilinin en önemli bölümü membran elektrod demeti ya da MEA (membran eletrot grubu) dır. MEA sülfonik asit gruplarını içeren floropolimer filminden oluşmuştur.

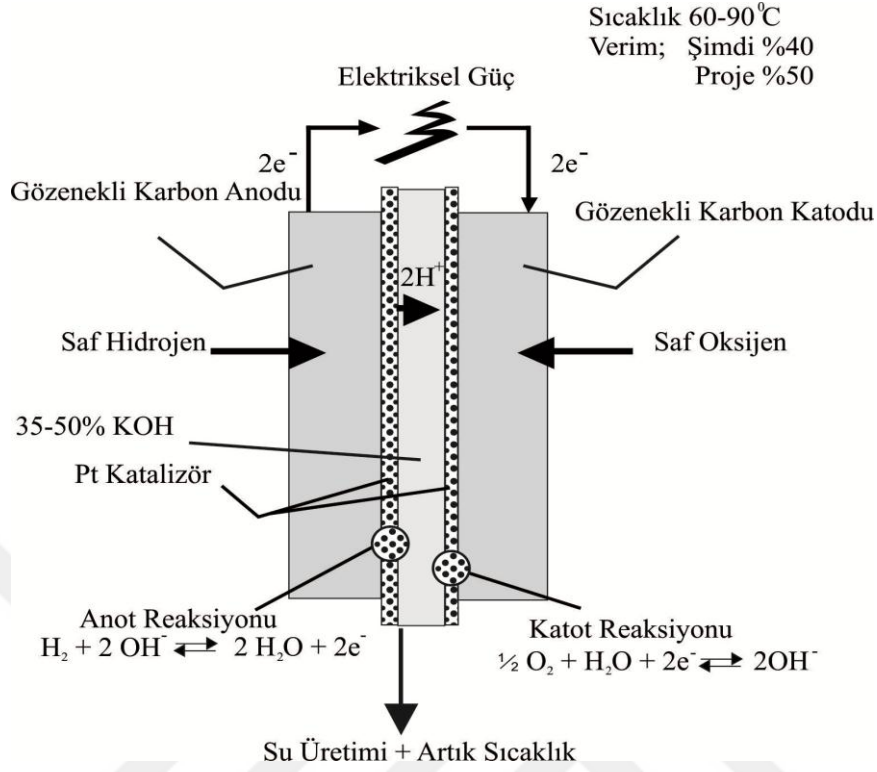


Yukarıda gösterilen bu sülfonik asit grubu proton transferi ile birlikte H₂ ile O₂'nin Ayrılmasını sağlar. Membran proton iletimini sağlayan ortamın oluşmasını sağlar. Membran proton iletimini sağlayan ortamın oluşmasını sağlamak için nemiendirilmelidir. Anot ve katodun her ikisi de membran ile benzer bileşimde olan plantiyum içerikli elektrokatalizörlü bir sıvı polimer iyonomer aracılığıyla elektrolitik membranla teması sağlayan iletken karbon üzerinde bulunan plantiyumdan oluşmaktadır. H₂ ve O₂ membrana doğru elektriksel iletkenlikli gaz geçirimsiz bi- polar tabakaların arasından serbest bırakılırlar. Gazlar sırasıyla anot ve katot içinden yayılırlar. 5 tabaka tek bir pil oluşturmak amacıyla sıcak olarak preslenmiştir. MEA bir tarafında üzerinde H₂ bulunan bipolar bir plaka ve diğer tarafında da üzerinde O₂ bulunan diğer bir plaka olacak şekilde bir seri halinde yığılmıştır. Bunun amacı çıkış voltajını arttırmaktır. H₂ ve O₂ 'nin bağlı buldukları elektrodlar arasında akışı ile

termodinamik potansiyel ve açık çevrim voltajı kurulur. Akımın bir kez dış çevrim boyunca elektrik üretmek için akması sağlanırsa voltaj ve onunla beraber yapılan işle bağlantılı olan direnç de düşer. Direnç, elektrod yüzeyine gazların difüzyonu, H₂ yükseltgenmesi ve O₂ indirgenmesinin elektro kinetiği ve protonların membran içerisinden katoda doğru akması ile bağlantılıdır. Dış çevrimden az miktarda bir akım geçirilirse reaksiyon hızı ve voltaj, birincil olarak katoddaki O₂ indirgenmesinin yavaş olmasından ve yavaş elektrod kinetiğinden kaynaklanarak ani bir düşüş gösterir. Bir miktar daha akım geçirilirse membran içerisinden protonların transfer hızı limit değerine yaklaşır ve böylece voltaj kademeli bir düşüş gösterir. Yüksek akım çıkışı olduğu durumlarda elektrod yüzeyine olan gaz transferi ile reaksiyon limit değerine ulaşır ve voltaj daha hızlı bir şekilde düşer. Akım artış süreci süresince gaz difüzyonunun limit değerine ulaştığı başlangıç noktasında güç maksimum değerine ulaşır (Kadırgan, 2003).

1.1.2.1.3.2.1. Alkali yakıt pili (AFC)

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak KOH kullanılır. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi AFC'yi ekonomik yapmaktadır. Ancak elektrolitin CO₂ gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesi emisyon oranından dolayı sorun oluşturur. Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışır ve diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler. Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AFC'ler uzun işletim ömrüne sahiptir. AFC'ler güvenilir sistemlerdir ve küçük hacimde nispeten yüksek güçler elde edebilmektedirler. Güç yoğunlukları 100-200 mW/cm² arasında değişmektedir. Maliyetler ise ulaştırma sektörü için 50/100 \$/kW değerlerine ulaştırılmaya çalışılmaktadır.

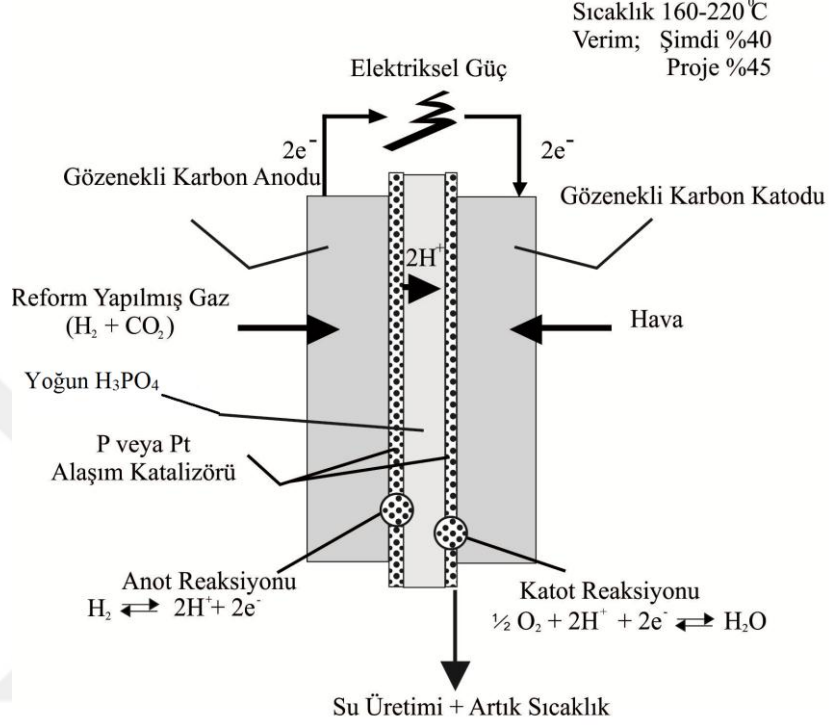


Şekil 1.3. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi (Kırılı, 2008).

1.1.2.1.3.2.2. Fosforik asit yakıt pili (PAFC)

Elektrolitik olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır. Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır. Bunlar güç santralleri ve kojenarasyon üniteleridir. PAFC’inde soy metal elektro katalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajına rağmen fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısı, kimyasal ve elektro kimyasal kararlılık gibi avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca PAFC’ler atık ısıdan yararlanabilme açısından çok avantajlıdır. PAFC sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar, alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. PAFC’ler 250 W’dan 2000 kW’a kadar, 24 V’luk elektrik jeneratörü şeklinde ticari olarak piyasaya sunulma aşamasındadır. Yakıt olarak doğalgaz kullanan 200 kW’lık bir PAFC sisteminde yatırım maliyeti 287 \$/kW’dır. PAFC’ler sabit bir çıkış seviyesinde en iyi verimde çalışabilmektedirler. Hibrit bir sistem ile

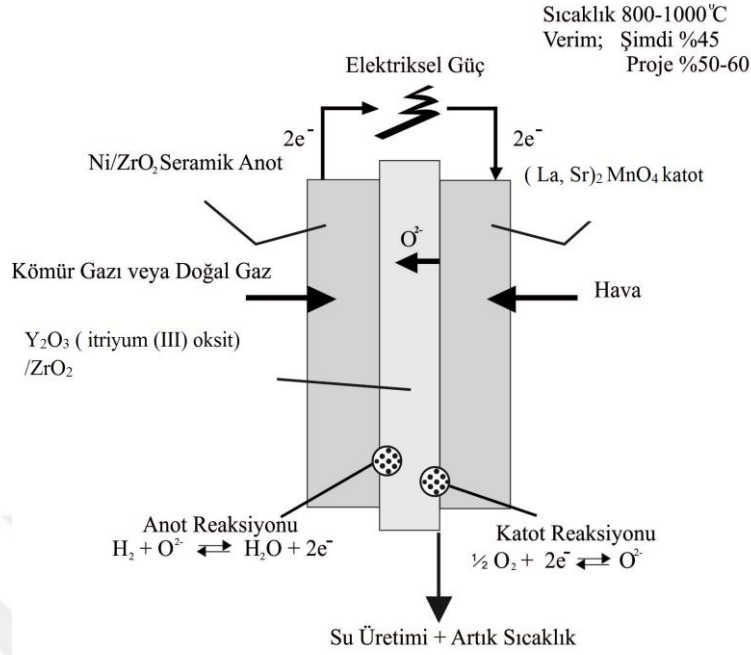
ivmelenmenin gerektirdiği yüksek güç gereksiniminin başka araçlarla karşılanması durumunda daha iyi performans göstermektedir. PAFC'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları yada lokomotiflerde olacaktır.



Şekil 1.4. Fosforik asit yakıt pili şematik gösterimi (Kırlı, 2008).

1.1.2.1.3.2.3. Katı oksitli yakıt pilleri (SOFC)

SOFC'ler katı haldeki yakıt pilleridir. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelde oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1000 °C civarındadır. Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak su buharı ve CO₂ çıkmaktadır. SOFC'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısının kullanılabilmesi için uygundur. 1000 °C dahi elde edilecek buhar ile bir buhar türbini çevrimini kombine olarak birleştirebilir. Böylece toplam sistem verimi %50-55 mertebesine ulaşabilmektedir. Şu anda hesaplanan yatırım maliyetleri 1500 \$/kW mertebesindedir.

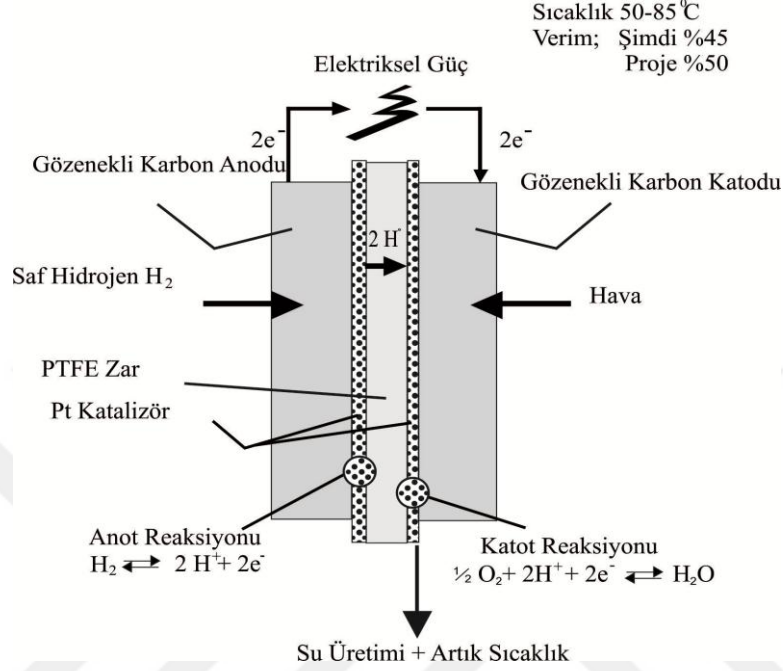


Şekil 1.5. Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi (Kırlı, 2008).

1.1.2.1.3.2.4. Proton değişim membranlı yakıt pili (PEMFC)

PEMFC'ler 1960'ların başında General Elektrik tarafından icat edilmiştir. Katı polimer elektrolitli yakıt hücresi olarak ta adlandırılır. Bu tip yakıt hücrelerinde proton (hidrojen iyonu) geçirebilen membranlar kullanılmaktadır. PEM yakıt pili, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit, anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından oluşur. Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir. PEM'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve

değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır.



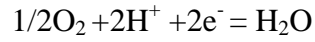
Şekil 1.6. Proton değişim membranlı yakıt pili şematik gösterimi (PEM) (Kırlı, 2008).

Yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir. Yakıt hücresi için reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir;

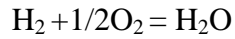
Anotta



Katotta



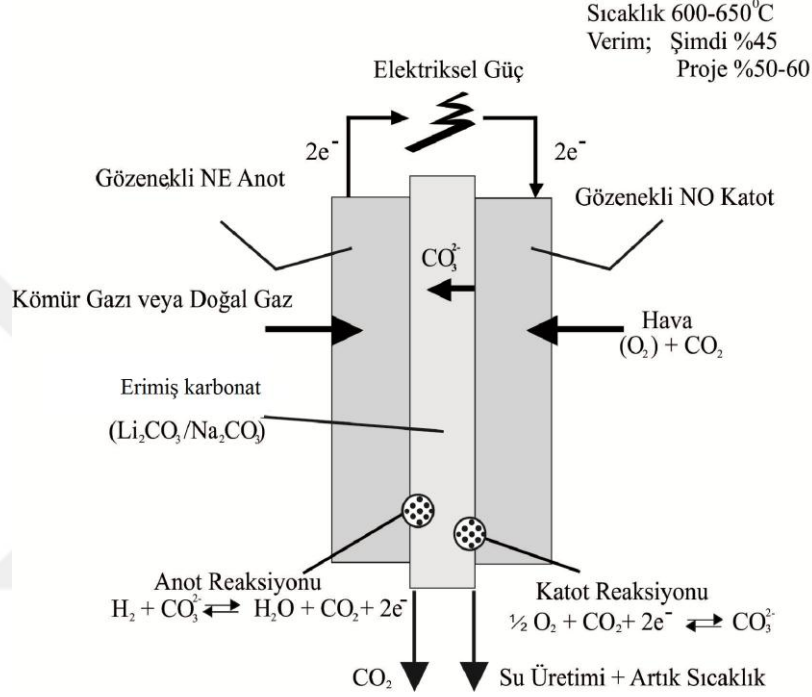
Toplam reaksiyon;



1.1.2.1.3.2.5. Eriyik karbonatlı yakıt pili (MCFC)

MCFC'ler 600-650 °C sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindedir. Anotta CO₂ bakımından zengin gaz ürün ve H₂O üretimi sağlanır, CO₂ katoda giren hava ile karıştırılmak üzere gönderilir. MCFC işletim

sıcaklığı yüksek olması nedeniyle değerli atık ısı,proses ısı ve kojenarasyon amaçlı olarak kullanılabilir.En önemli avantajları hücre içindeki kendi atık ısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilir. MCFC'ler için hedeflenen yatırım maliyeti 1000 \$/kW seviyesindedir.

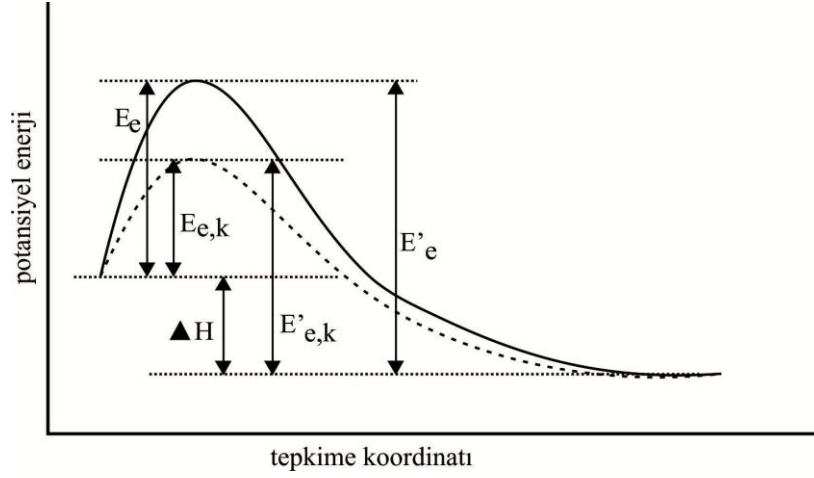


Şekil 1.7. Eriyik karbonatlı yakıt pili şematik gösterimi (Kırlı, 2008).

1.2. Katalizör ve Kataliz

Bir kimyasal tepkimenin genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör adı verilir. Yüksek sıcaklıklarda girdi ve ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak artırılır. Aynı zamanda katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha

hızlı yürümesini sağlar (Erdemir, 2007). Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır (Gürel, 2001). Katalizörler genel olarak her reaksiyon için özeldirler. Bir reaksiyon için reaksiyonu çok iyi katalizleyen bir katalizör, benzer reaktantları içeren bir başka reaksiyon için iyi bir katalizör olmayabilir. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlanır. Şekil 1.8’de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.8’in incelenmesinden iki ek saptama yapılabilir. Birincisi, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için ΔH tepkime entalpisi aynıdır. İkincisi, ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla E_e ve E'_e şeklinde simgelenen etkinleşme enerjileri katalizle aynı ölçüde düşer. Öyleyse, katalizin her iki yöndeki tepkimeyi de aynı ölçüde etkilediğini söyleyebiliriz. Eğer, bir katalizör ileriye yürüyen tepkimenin hızını iki kez yükseltiyorsa, geriye yürüyen tepkimenin hızını da iki kez yükseltir (Erdik, 1993).



Şekil 1.8. Katalizle Aktivasyon enerjisindeki azalma.

1.2.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir (Hagen, 1999). Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünler ile aynı fazda bulunan katalizörlerdir. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır. Çizelge 1.5'de homojen geçiş metal katalitik reaksiyonlarının kimya endüstrisinde kullanıldığı alanlar gösterilmektedir. Çizelge 1.5'de Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel tepkimeler (Hagen, 1999). Heterojen katalizörler ise, girdiler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdır. Bu nedenle, reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve tepkime sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar ufalanmış (öğütülmüş) halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar. Heterojen katalitik tepkimelerde daha çok, seçilen aktif madde yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulur. Bundan dolayı yığmsal katının kimyası ortaya çıkar ve katının yığmsal özellikleri hakkındaki bilgilerden, yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilir. Bir katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktant-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Fakat bu etkileşim esnasında katalizörün yüzeyi hariç, yapısında

herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. Bu nedenle katalizör, reaktant ve ürün arasında bir uygunluk olmak zorundadır (Gürel, 2001). Gerek homojen, gerekse heterojen katı katalizörlerin yüzey yapıları onların en önemli nitelikleridir. Gözenekli yapılarından kaynaklanan ve reaksiyon hızını etkileyen pek çok direnç söz konusudur. İstenen özelliklere sahip mükemmel bir katı katalizör elde etmek mümkün değildir. Herhangi bir katalitik aktiviteye sahip iyi bir katı katalizörün kimyasal bileşiminin devamlılığının garantisi de yoktur (Levenspiel, 1972).

Destekli katalizörler, metaller gibi katalitik aktif maddelerin az miktarlarda destek denen çoğunlukla katı inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destekler halka, tane ve tanecik şeklinde özel yapılara sahip olabilirler. Tipik katalizör destekleri: Alüminyum oksitler, silika peltesi, MgO, TiO₂, ZrO₂, aluminasilikatlar, zeolitler, aktifleştirilmiş karbon ve seramik ürünleri gibi gözenekli katılardır. Destekli katalizör kullanılmasının en önemli sebepleri: Maliyet, aktivite, seçicilik ve yenilenebilirliktir (Gürel, 2001).

1.2.2. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların karşılaştırılması

Homojen geçiş metal katalizörlerinin göze çarpan özelliklerinden biri, yüksek seçicilikleridir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı, katalizörün üründen uzaklaştırılmasıdır. Heterojen katalizörler ise proseste otomatik olarak ya da filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizörlerin ayrılmasında ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi daha karmaşık prosesler kullanılır (Gürel, 2001). Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden, homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir (Gürel, 2001). Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar (Gürel,

2001). Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısıl kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlılaştırılabilir veya değiştirilebilir (Gürel, 2001). Çizelge 1.5'de homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri özetlenmiş olup karşılaştırılmıştır (Hagen, 1999).

Çizelge 1.5. Heterojen / homojen katalizörlerin karşılaştırılması (Dayan, 2000)

Heterojen : Katalizör, Tepkenlerle ayrı fazda	Homojen: Katalizör, Tepkenlerle aynı fazda
Hazırlanması kolay	Hazırlanması karmaşık
Çok kararlı	Kararsız olabilir
Çözgen sınırlaması yok	Çözgen sınırlaması
Ürünlerden ve çözüğenden ayrılması kolay	Ürünlerden ve çözüğenden ayrılması zor
Karakterizasyon kolay	Karakterizasyon kolay (NMR, IR, X-ışınları)
Yalnız yüzey atomları kullanılır	Bütün atomlar kullanılır
Kolayca zehirlenir	Zehirlenmeye karşı dirençlidir
Seçimlilik düşüktür	Seçimlilik ve ayarlanabilirlik yüksek

1.2.3. Heterojen katalitik tepkimelerindeki basamaklar

Heterojen katalitik reaksiyonlar kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşur. Katalitik prosesin oluşması için başlangıç maddeleri katalizöre taşınmalıdır. Böylece gerçek kimyasal reaksiyondan ayrı olarak difüzyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri tüm reaksiyonların ilerlemesi için önem kazanır (Gürel, 2001).

1.2.4. Katalizörlere ait terimlerin açıklanması aktif bileşenler:

Temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren, katalizörün aktivitesini arttırmak için ortama katılan maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör tasarımının ilk adımıdır. Taşıyıcılar: Aktif metal miktarını azaltmak, katalizörde istenilen ısıl, mekaniksel ve

fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. En iyi bilinen taşıyıcılar metal oksitlerdir. Oksitler seramik maddeler gibi yüksek erime noktasına sahip taşıyıcılardır. Katalizörler için kullanılan taşıyıcılar yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu özellik, zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltma ve yerel ısıyı önleyerek sinterlenmenin önüne geçme gibi katalizörlere bir takım özellikler katmaktadır (Koç, 1997). Bunların en yaygın kullanılanları Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, aktiflenmiş karbon ve çift atomlu katalizörlerdir.

1. Sınır tabaka boyunca başlangıç maddelerinin katalizör yüzeyine difüzyonu

2. Başlangıç maddelerinin gözenekler içine difüzyonu (gözenek difüzyonu)

3. Gözeneklerin iç yüzeyinde reaktanların adsorpsiyonu

4. Katalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyon

5. Katalizör yüzeyinden ürünlerin desorpsiyonu

6. Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu

7. Ürünlerin sınır tabaka boyunca katalizörden dışarı ve gaz fazı içine difüzyonu

Promotörler: Katalizörde istenen aktivite, seçicilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenirler. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir.

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelir. Sadece tepkime ürünlerinin aktif merkezleri kapatması şeklindeki zehirlenmeye katalizörün kendi kendini zehirlemesi adı verilir (Altıokka, 2001). Bu durum reaksiyonun hızını azaltırken zamanla reaksiyonun durmasına neden olur.

Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları, kullanımları sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmektedir (Koç, 1997).

İnhibitörler: Aktivite, kararlılık ve seçicilikte azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir (Koç, 1997).

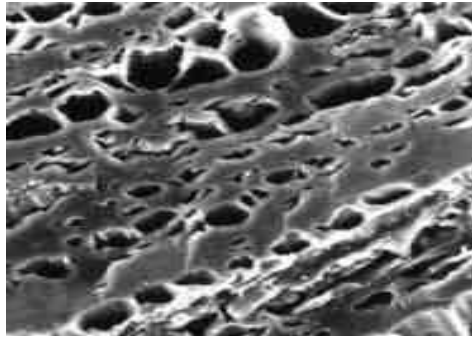
Aktivite: Bir katalizörün performansı, aktivite, seçicilik, ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Genel olarak aktivite, belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alanı, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı

denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997). Seçimlilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır (Atkins, 1999). Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel kararlılığı, dekompozisyon, koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezlerde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir (Hagen, 1999). Katalizör Ömrü: Ekonomik yönden çekici olabilmesi için, katalizörün küçük miktarı çok sayıdaki çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalitik çevrim sırasındaki yan tepkimelerle veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktarda safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O₂ derişimi birkaç ppb'nin üzerinde olmamalıdır (Atkins, 1999). Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Yüzey düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizör de o kadar etkin olur (Altiokka, 2001). Aktif Merkez Kaybı: Katalizör yüzeyinde aktif merkezleri oluşturan atom veya moleküllerin, tepkime koşullarında buharlaşma gibi etkenlerle kaybı şeklinde ortaya çıkar. Zamanla birim kütledeki aktif merkez sayısı ve buna bağlı olarak da katalizör etkinliği azalır (Altiokka, 2001).

1.2.5. Aktif karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler. 1900' lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini

oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika'da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde eaktif karbonu kullanmıştır. Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Uyanık, 2018).



Şekil 1.9. Elektron mikroskobu ile aktif karbonun gözenek yapısı (Küçükgül, 2004).

1.2.5.1. Aktif karbonun kimyasal yapısı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilmeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon sürecinde yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimi değişmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

1.2.5.2. Aktif karbonun özelliklerinin belirlenmesi

Aktif karbonun gözenek yapısı, adsorpsiyon kapasitesini; kimyasal yapısı, polar veya apolar adsorbanlar ile etkileşimini; aktif bölgeler ise, gerçekleşecek kimyasal adsorpsiyonu belirleyebilmektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon davranışlarını belirlemede sadece gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı yeterli değildir. Aynı yüzey alanına sahip aktif karbonlar farklı yöntemlerle hazırlandıklarından, farklı adsorpsiyon özellikleri gösterebilmektedir. Bir aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için, karbonun kimyası ve gözenek yapısı gözönünde tutulmalıdır. Gerçekleşecek adsorpsiyonu, adsorplanan maddenin polaritesi ve molekül boyutu kadar, aktif karbonun gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupların yapısı ve miktarı da etkilemektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için yüzey alanı, benzen sayısı, metilen mavisi sayısı ve melas sayısı gibi özelliklerden yararlanılmaktadır (azot 3-4 A, benzen 5-6 A, metilen mavisi 8-9 A, melas 12-20 A). Melas sayısı, aynı zamanda şeker endüstrisinde aktif karbonun renk giderme kapasitesinin tespitinde kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon kapasitesi ile bum off (kütle azalımı) arasında genel olarak şu şekilde bir ilişki vardır, kütle kaybı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Ancak, büyük moleküllerin adsorplanma kapasitesindeki artış, küçük moleküllerin adsorplanma kapasitesindeki artıştan daha

fazladır. BET yüzey alanı ve benzen sayısı azalırken, metilen mavisi ve melas sayısı artmaktadır. Bu durum, mikro gözenekler arasındaki duvarların yıkılarak, gözenek çaplarının arttığını göstermektedir. Aktif karbonun inorganik madde içeriği, kullanılan hammaddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir (Hassler, 1967). Aktif karbon içerisindeki demir miktarı, eser miktarlarla % 1 arasında değişmektedir. Buhar ile aktive edilmiş aktif karbonlarda, demirin bir miktarı manyetik ayıncılarla uzaklaştırılabilmektedir. Asitle yıkandığında demir, Fe^{3+} ve Fe^{2+} haline dönüşmektedir. Karbonun, demir tuzlarını güçlü bir şekilde tutması nedeniyle, asitle yıkamak çoğunlukla demiri gidermek için yeterli olmamaktadır (Bansal ve ark., 1988).

1.3. Metal Nanopartiküller

Nanopartiküllerin sentezinde bilinen metotların 17. yüzyıldan önce ortaya konulduğu, eski Hinduların romatoid artrit hastalığı tedavisinde kullanılan “Suvarna bhasma” isimli ilacın içeriğinde altın nano partiküllerin kullanıldığı rapor edilmiştir. Hinduların altın nanopartikülleri yukarıdan aşağı yöntemi yani biyolojik yöntemle ürettiği, Micheal Faraday’ın ise 1857 yılında ilk kimyasal yöntemi deneyen kişi olduğu bilinmektedir (Reddy, 2006).

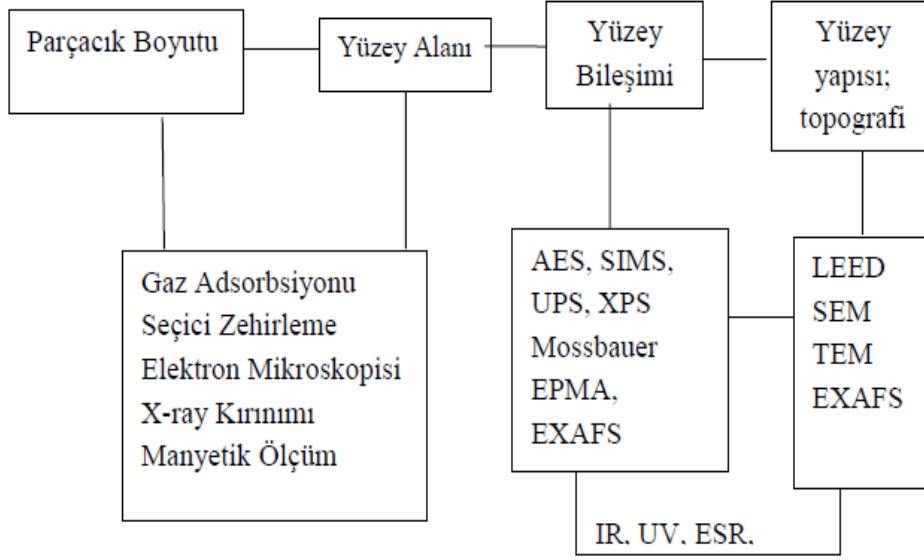
Metalik nanoparçacıklar, kimyasal (Hayat, 1989; Javois, 1999; Foss ve Feldheim, 2001; Gürsoykont A., 2009), radyolitik (Henglein ve Meisel 1998; Henglein, 1999), fotolitik reaksiyonlar (Marignier ve ark., 1985; Torigue ve Esumi, 1992) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. İndirgeyici kimyasal ajanlar ekleyerek metal iyonlarının indirgenmesi nanoparçacıkların sulu çözeltilerini hazırlamak için kullanılan en eski prosedürdür (Perez-Luna ve ark., 2004). Au nanoparçacık sentezi için birçok farklı indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Bu ajanlardan en çok kullanılanları; sodyum sitrat (Cumberland ve Strouse, 2002; Slot ve Geuze, 1985), tannik asit (Hayat, 1989; Foss ve Feldheim, 2001), hidrazin (He ve ark., 1999), hidrojen (Henglein, 2000), karbon monoksit (Elliot, 1997) olarak sıralanabilir. Bunlardan başka eterler (Hirai, 1979; Longenbergen ve Mills, 1995) ve alkoller (Hirai ve ark., 1978; Longenbergen ve Mills, 1995) de metalik nanoparçacıkların sentezinde indirgeciyi çözücü olarak kullanılmaktadır. Altın çözeltilisinin hazırlanması için ilk güvenilir prosedürü ortaya

1951 yılında koyan Turkevich ve arkadaşları kullandıkları metot tetrakloro aurik asitin (HAuCl_4), sodyum sitrat ile indirgenmesine dayanmaktadır (Turkevich ve ark., 1951).

Metal nanopartiküllerinin fizikokimyasal davranışlarını ve içeriklerini tamamen anlamak onların şekillerini, yapılarını ve oluşumlarını tanımlamayla mümkün olabilmektedir. Bu özelliklerin hepsini tek bir yöntemle ölçmek mümkün değildir. En sık kullanılan yöntemler ise Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), taramalı tünelleme mikroskobu (SEM), X ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), X ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS), UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi (UV-VIS) ve kızılıötesi spektroskopisi IR yöntemleridir. TEM ve HRTEM analizleri bize nanopartikülün boyutu, dağılımı, yapısı ve morfolojisi hakkında direkt bilgi vermektedir. Hızlandırma voltajı büyüklüğü ile rezölüsyonun doğru orantılı olduğu bu sistemlerde elektron tabancasından elde edilen elektronlar 120- 500 kV değerinde hızlandırma voltajı ile numuneye yönlendirilirler. Elektronları toplayıcı özelliğe sahip elektromanyetik lensler kullanılarak hedefe elektronlar gönderilir. Numuneden geçebilen elektronlar ekranının üzerine düşer ve görüntü elde edilir. SEM analizi nanopartikülümüzün topografisi hakkında direkt bilgi vermektedir. Kimyasal ve termal kararlı elektron kaynağından 2-25kV değerinde bir enerji numune yüzeyine yönlendirilir. Elektronların kaynaktan çıkarken geniş bir aralıkta çıkmalarından dolayı toplayıcı lensler ile hem akımı kontrolü hem de elektronları bir ara toplanması sağlanır. Numune yüzeyinde tarama yapacak olan elektron demetlerini tarama bobini sayesinde hedef bölgelere yönlendirilir. Yüzeyin topografik özelliklerine göre kaynaktan gönderilen elektronların numune yüzeyindeki iletkenlik ve valans bandında bulunan elektronlarla etkileşmesi sonucunda yüzeyden 2-10 eV enerjiye sahip elektronlar olarak geri yansır. Bu yansıyan elektronlar ikincil elektronlar olarak isimlendirilir ve SEM sinyali oluştururlar. XRD analizi ile nanopartikülün kristal yapısı ve atomların dizilişleri belirlenmektedir. Gözlenen piklerden ve Debye-Scherrer eşitliğinden yararlanılarak parçacıkların boyutu hesaplanabilmektedir. XRD cihazında asıl önemli olan polikristallerin tek yönlü yönlenmeye sahip olmasıdır. XPS analizi iletken nanopartiküllerinin yüzey analizi hakkında bilgi vermektedir. İletken nanopartiküllerinin yüzeyinde bulunan atomların iç kabuklarındaki elektronlara, gönderilen X ışını sayesinde uyarılırlar. Uyarılan

elektronlar kuantlaşmış bir enerji açığı çıkarır. Açığa çıkan kuantlaşmış enerji iletken maddedeki elementin yapısı, stokiyometrik değeri, maddenin yüzde bileşiminin belirlenebilmesine olanak sağlar.

(Çiftçi, 2015).



Şekil 1.10. Metal Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar (Aiken ve Finke, 1999).

1.3.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi

Nanomalzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri onların şekil ve boyutları ile yakından ilişkilidir. Son yıllarda, birçok çalışmadaki çaba Pd nanoparçacıklarının sentezinde ve onların spesifik şekilleri üzerine yoğunlaşmıştır (Wang ve ark., 2011). Örneğin, polyol indirgenmesi (Sato ve ark., 2009), parça büyütme araçları (Chen ve ark., 2009), hidrotermal reaksiyon (Huang ve ark., 2009) gibi. Birçok doğal özellik ve olası uygulamalar, monodispers Pd nanoyapılar ile küçük boyutlarını ortaya çıkarmaktadır. Böylece, aynı ya da monodispers Pd nanoyapıların sentezi onların teknolojik ve temel bilim önemi için yoğun olarak takip edilmiştir (Kim ve ark., 2003; Yang ve ark., 2009; Yin ve ark., 2010; Ganesan ve ark., 2007; Niu ve ark., 2008). Fakat, bu çoğu yaygın metot 10 nm altındaki çaplarla sınırlandırılmış kristalize Pd nanopartikülleri üzerine odaklanmıştır. Ek olarak, kolay sentetik metot yolu ile Pd

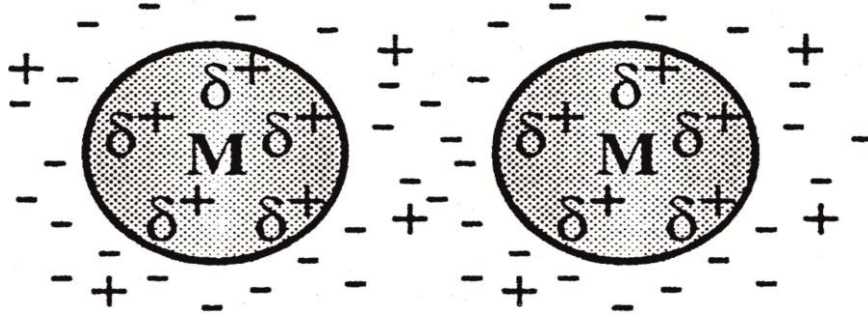
nanoparçacıkların şekli ve boyutunun iyi kontrol edilmesi, Pd nanokümelere arasında yüksek kohesiv enerjinin varlığından dolayı araştırmacılar için hala bir sorundur. Monodispers Pd nanoyapının varlığı ile 100 nm çaptan daha büyük olması hala zordur (Zheng ve ark., 2005; Umar ve ark., 2008).

Nanopartiküllerin fiziksel olarak stabil olduklarını anlayabilmek için Partikül boyutu ve partiküllerin dağılımına bakılır. Dinamik ışık saçılması, lazer kırınımı, foton korrelasyon spektroskopisi gibi yöntemlerle partikül boyutu ve partikül dağılımları elde edilebilir. Bu üç yöntemde de en önemli parametre PDI (Poly dispersity index) değeridir. PDI değeri 0.1- 0.25 arasında olursa istenilen dar dağılım elde edilebilir. Eğer elde edilen PDI değeri 0.5'in üzerinde olursa geniş dağılım elde edersiniz. Nanopartiküllerin en çok karşılaşılan sıkıntıları kararlılıklarıdır. Zeta potansiyelinin ölçülmesi, kolloidal dispersiyonun saklama stabilitesi hakkında tahminde bulunmaya olanak vermektedir. Genel olarak, yüklü partiküllerde (yüksek zeta potansiyeli), elektriksel itme nedeniyle, partikül agregasyonunun meydana gelme ihtimali daha azdır. Nanopartiküllerin zeta potansiyellerine bakılarak kararlılıkları ve topaklaşma eğilimleri elde edilebilir. Zeta potansiyeli $\pm 60\text{mV}$ üzerinde ise partiküller çok iyi seviyede kararlıdır, $\pm 20\text{-}30\text{ mV}$ arasında ise kararlıdır. Sentezlenen nanopartiküller bu değerler aralığında değilse kararsızdır ve topaklaşarak çökme eğilimindedirler (Kavaz, 2011).

1.3.2. Metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması

1.3.2.1. Elektrostatik kararlılaştırma

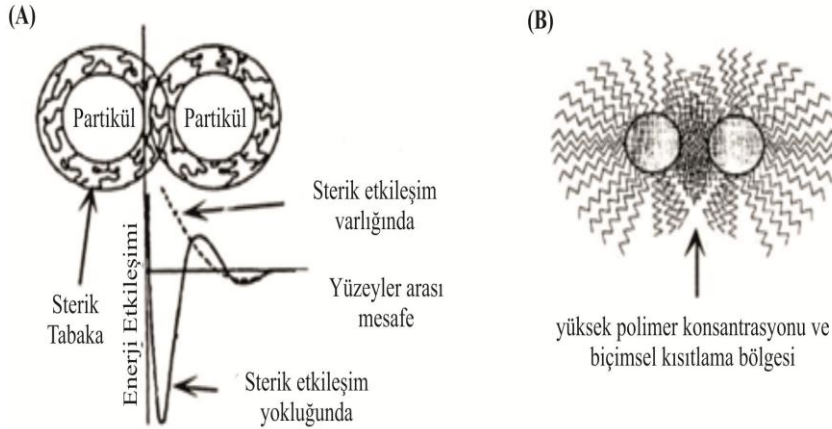
Elektrostatik kararlılaştırmada metalik partikülün yüzeyinde anyon ve katyon etkinleşerek elektiriksel çift tabakalı yapı oluşturur. Oluşan bu tabaka partiküller arasında Coulomb itme ve çekme kuvvetini meydana getirir. Bu elektiriksel etkileşim çift tabakalı yapıda yeterli düzeydeyse elektrostatik itme ve çekmeler partiküllerin birbirlerine bağlanmasını engelleyecektir. Bu dağılmış metal kümeleri yani elektrostatik olarak kararlı olanlar parçacıkların kümleşmelerini engellemektedir.



Şekil 1.11. Metal Nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının şematik gösterimi (ligantlar; sitrat ve asetat) (Aiken et al,1996).

1.3.2.2. Sterik kararlılaştırma

Polimerik stabilizatör, nanopartikülün sipesifik bölgelerinde daha az sayıda güçlü bağlanmalardan ziyade nanopartiküllerin yüzeylerinde çok sayıda zayıf bağlanmaları oluşturur. Böylece parçacığın etrafını saran polimer parçacıkların bir araya gelmesini sterik etkiden dolayı engellemektedirler (Schmid, 2004). Polimer parçacıkların yanı sıra uzun zincirli organik ligantlar da (Oleylamin) sterik kararlıştırmada kullanılır.



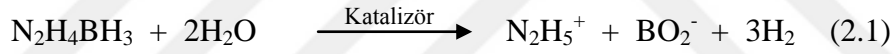
Şekil 1.12. a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi (Aiken ve Finke, 1999).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Genellikle, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi asidik destekleyiciler daha çok alkan seçici davranırken, karbon ve Al_2O_3 gibi nötral/bazik destekleyiciler H_2 seçici olmaktadır. Çözelti pH sı nötral olduğu zaman seçiciliği artmaktadır (Tanksale ve ark., 2010) Dehidrojenasyon asit oluşumuna neden olurken, pH nın düşürülmesi daha fazla alkan oluşumuna neden olmaktadır.

Buğday samanı hidrolizatının destekli değerli metal katalizörleri varlığında sulu faz reformlama çalışmasında hidrojen oluşumu açısından en iyi destek maddesinin karbon olduğu gözlenmiştir (Meryemoğlu ve ark., 2010). Söz konusu çalışmada kullanılan değerli metallerin hidrojen üretimindeki aktivite ve seçicilikleri azalan sıraya göre şu şekilde gözlenmiştir: $\text{Pt} > \text{Ru} > \text{Pd}$.

Yapılan deneylere benzer sıralama etilen glikolün silika destekli mono metalik Pd, Pt, Ni, Ru, Rh ve Ir katalizörleri varlığında sulu faz reformlaması çalışmasında da gözlenmiştir (Davda ve ark., 2003).



Eşitlik (2.1) deki çalışmalarda gösterildi ki hidrojen gazı normal şartlar altında hidrazin boranın katalitik hidrolizinde ve bu reaksiyonda olağanüstü bir aktivite sağlayan $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nun indirgenmesiyle şekillenen rodyum nanopartiküllerinden üretilebilir (TOF $\frac{1}{4}$ 12.000 mol H_2 /mol Rh.h) (Karahan ve ark., 2011). Halbuki böylesi durumda şekillenen rodyum partikülleri sabit değillerdir ve başlangıç çalışma durumunu % 20 sini muhafaza edebilirler.

Hidrazin boranın katalitik hidrolizi içinde olan bu çalışmanın sonucu apacık gösteriyor ki parçacık boyutunun düşüşüyle beraber yüzey atomların artmasından ötürü heterojen katalizörün indirgenen parçacıkları bu aktivitede çok önemli bir artış sağlar (Pool, 1990).

Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi konusunda Türkiyedeki bir çok üniversitelerde çalışmalar yapılmaktadır (Kardaş ve ark., 2003; Yazıcı ve ark., 1997; Yazıcı ve ark., 1995).

Ru NP, AB'nin suda dehidrojenlenmesinde katalizör olarak kullanılmadan önce basit bir sıvı emdirme metoduyla alüminyum oksit nano tozlarının üzerine desteklendi (Ru@Al₂O₃). Ru NP'leri üzerine özel bir muamele yapılmadan, AB'nin hidrolizinde 39.6 mol H₂ (mol Ru.min)⁻¹ çevrim frekansını sağladı. Ancak Ru NP'lerinin AB'nin hidrolizindeki katalitik etkinliği, asetik asit muamelesi ile iki kattan fazla artırıldı ve yeni TOF değerinin 83.3 mol H₂ (mol Ru.min)⁻¹ olduğu görüldü. Bu TOF değerinin, bugüne kadar test edilen Ru katalizörleri içerisinde en yüksek değere sahip olduğu görülürken, amonyak boranın hidrolizinde test edilen platin bazlı katalizörlerden bile yüksek olduğu görülmüştür. Ek olarak, burada sunulan çalışma, Ru NP'leri ile katalizlenen AB'nin dehidrojenlenmesi için hız kanununu belirlemek için sağlıklı toplanan kinetik verileri ve aktivasyon parametrelerini içermektedir (Can ve Metin, 2012).

Hidrojen; bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu olması nedeniyle verimli ve temiz bir enerji kaynağına yönelik artan talebi karşılamada en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul görmektedir (Sperling ve ark., 1989; Schlapbach ve ark., 2001).

Hidrojenin yaygın uygulama için temel sorunu, üretilmesi ile güvenli ve uygun bir biçimde depolanmasıdır (Ogden, 1999). Bunun sonucunda, hidrojen depolamak için farklı katı malzemeler araştırılmakta olup bunların umut vaat ediyor olduğu düşünülmektedir (Zuttel, 2003). Tipik örnekler, metal/kompleks hidrürleri, bor nitrürler, karbon malzemeler, inorganik nanoyapılar ve metal-organik sistemlerdir (Grochal ve ark., 2002). Hidrazin boran (N₂H₄BH₃) ise kütlece % 15.4 hidrojen içeriğiyle 2010'dan bu yana yeni ve umut veren bor bazlı hidrür olarak bu kategoride yer almaktadır (Hannauer, 2011).

Çeşitli katalizörler kullanarak, 500-900°C sıcaklık aralığında metanın katalitik parçalanmasını incelemiştir. Hidrojen üretim veriminin sıcaklığa bağlılığını test etmek için metal ve metal oksit tipi katalizörlerle çalışmıştır. 600-800°C sıcaklık aralığında Ni-Mo / Al₂O₃ ve Fe katalizörlerinde yüksek verimlilik tespit etmiştir. Alümina destekli Pt katalizörünün aktivitesinde hızlı bir kayıp gözlerken, Fe katalizörü üzerinde oldukça iyi bir aktivite gözlemiştir. Ni-Mo katalizörü üzerinde geniş boşluk hızı aralığında (3.8-67.8 dk⁻¹), sürekli akış altında, sabit yataklı reaktörde çalışmıştır. Sonuç olarak,

metanın boşluk hızının artması ile hidrojen veriminde önemli bir azalma tespit etmiştir. Katalizör yüzeyinde oluşan karbon oluşumunun yapısını SEM metodu ile incelemiştir (Muradov, 1995).

Çalışmalarında, Fe, Co ve Ni esaslı katalizörlerle sabit yataklı reaktörde metanın sentez gazlarına dönüşümü incelemiştir. Çalışmanın amacı, sabit yataklı reaktörde oksidasyon/indirgenme özelliklerinin incelenmesidir. Metanın toplam oksidasyonu ile aktivitesinin arttığını gözlemiştir. $Fe_2O_3 > Co > Ni$ Metanın indirgenmesinden sonra Ni ve Co katalizörleri sentez gazlarına denge dönüşümü vermiştir. Co'nun, Ni'ye göre daha kolay okside olduğunu (Deneysel koşullarda azalan sıcaklıkla), dengenin $550^{\circ}C$ 'nin altında yürümediğini ve Fe için düşük reforming aktivitesinin $1000-1100^{\circ}C$ olduğunu görmüşlerdir (Slagtern ve ark., 1998).

Metandan hidrojen üretimi için alümina destekli tek veya ikili metal katalizörlerin sonuçlarını araştırmışlardır. Çalışma koşulları olarak akışın %80'i hidrojen olacak şekilde, sıcaklığı $700-800^{\circ}C$ ve boşluk hızını $600 mL/g.h$ olarak belirlemiştir. Yüksek sıcaklıklarda ($>900^{\circ}C$) hidrojen oluşumunun azaldığını ve bu sıcaklıklarda katalizör olmadan ısı ile parçalanması sonucu reaktörün her yerinde karbon oluşumu gerçekleştiğini ve karbon oluşumunun yapısını kontrol altına almak için, katalizör ile metanın ayrışmasının yapılabileceğini gözlemiştir. Ağırlıkça %5 Mo, Pd, Ni, Fe metallerini distile su ile yıkayıp içerisindeki suyu uzaklaştırmışlardır. Daha sonra hazırladıkları örnekleri kalıptan geçirerek pellet formuna getirmişlerdir. Fakat bu pelletleri kalsinasyon işlemine tabi tutmamışlardır. Kırılma dayanımları oldukça zayıf ve $1.5 mm \times 4 mm$ boyutlarındadır. Reaksiyon koşulları olarak, metanın akış hızını $10 mL/dk$ ve sıcaklığı $700^{\circ}C$ olarak belirlemiştir. Çıkan gaz karışımında hidrojen, metan, karbonmonoksit, karbondioksit ve su bileşenlerini gözlemiştir. Reaksiyondan önce, hazırlanan katalizörleri bazı işlemlere tabi tutmuşlardır (Choudhary ve ark., 2002).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Rodyum(III) klorür trihidrat ($RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 99%), aktif karbon(C), sodyum-borhidrür(SBH,98%), hidrazin-boran(90%) deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar, Merck ve Sigma-Aldrich gibi firmalardan satın alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırılmıştır (Thermo scientific barnsted nanopure system). Tüm cam eşyalar, teflon kaplı manyetik balıklar asetonla temizlenmiş ve saf suyla yıkandıktan sonra $150^{\circ}C$ ye ayarlanmış fırında gece boyunca kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Nüve FN 300 marka etüv
 - OV-11 marka vakum etüv
 - Heidolph MR 3002 marka magnetik ısıtıcılar
- Sentezlenen HB ve metal nanokümelere tanınması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır;
- Erime noktası tayini, VAN YYÜ Fen Fakültesi Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında;
- Stuart SMP3 marka
- FT-IR analizi, VAN YYÜ Fen Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında;
- Bio Rad-Win-IR spectrophotometer applying KBr discs
- ICP-OES analizi ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;
- Perkin Elmer DRC II model ICP-MS
- TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;
- JEOL JEM-200CX
- XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;
- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

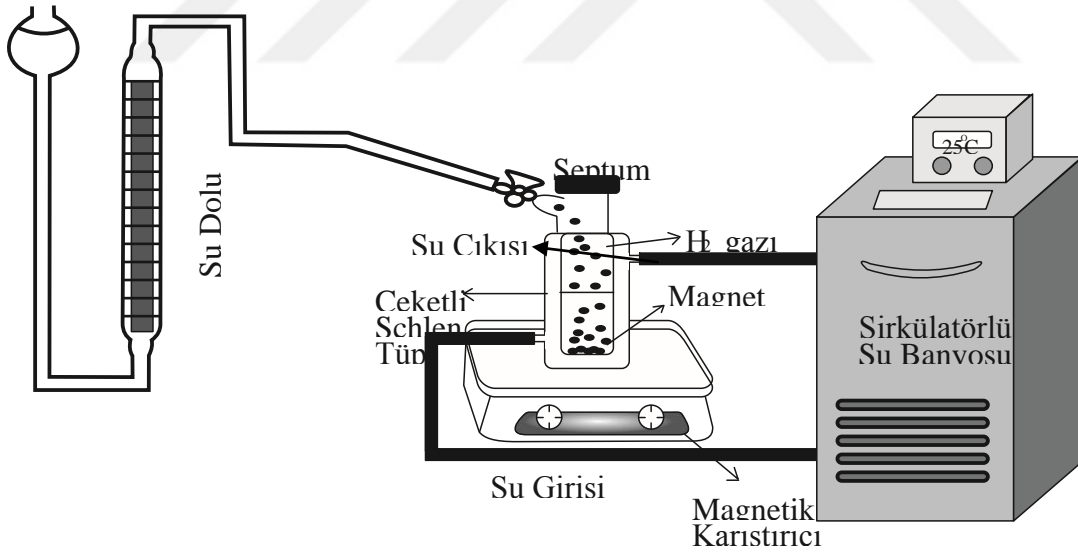
XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

3.2 Yöntem

3.2.1. Rh@C nanokatalizörünün hazırlanması

Katalizörün % 2 lik Rh(III) içermesi için $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan 3.11 mg alınarak 5 mL suda çözülmüştür. Daha sonra 75 mg Aktif karbon tartılarak petri kabına konularak suda çözülmüş olan $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aktif karbona emdirmek için ağzı kapatılıp karıştırma hızı 700 rpm olan karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 8.61 mg NaBH_4 alınıp 1 ml saf suda çözülmüş ve 2 saat karışan çözeltiye eklenilmiştir. Gaz çıkışı sonlanana kadar 40 dakika daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım çözülmüştür. Sonrasında 3x10 ml saf su ile yıkanan katalizör, vakumlu etüvde 150°C de 40 dakika kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra hazırlanan katalizör, reaksiyonlarda kullanılmak üzere uygun bir yerde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. HB hidrolizi sonucunda açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.

Katalitik reaksiyonlar için Şekil 3.1'deki düzenek kullanıldı. Hazırlanan katalizör, Hidrazin-boranın(HB) dehidrojenlenme tepkimesinde kullanıldı. Elde edilen katalitik malzemenin XPS(X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), P-XRD(X-Işınları

Kırınımı), ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Bu analitiksel yöntemlerden XPS; metalin indirgenme sonrası yükseltgenme basamağının incelenmesi ve yüzey kompozisyonunun belirlenmesi, TEM; metal nanokümlerinin parçacık boyutu analizi, ICP-OES; katı destek yüzeyine tutturulan kütle metal yüzdesinin belirlenmesi, XRD; metal nanokümlerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.2.2. Rh@C nanokatalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin hidrazin-boran derişimine bağılı olarak incelenmesi

Hidrazin boran miktarının HB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı sabit tutularak HB miktarları 25mM, 50mM, 75mM, 100mM, miktarlarının katalitik etkinlikleri incelenmiştir. 50 mg (0.68mM) Rh@C şekil 3.1.'deki sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konulmuş ve üzerine 9 ml saf su eklenmiştir. Schlenk içerisine magnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye gelmesi için 15 dakika beklenmiştir. Termal dengeye gelen karışımın içine 1ml saf su içerisinde çözülmüş olan 11.5 mg HB (25 mM) ilave edilmiş ve Schlenkin ağızı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. Diğer HB miktarları için aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

3.2.3. Rh@C nanokatalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağılı olarak incelenmesi

Katalizör miktarının, HB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; HB miktarı 50 mM'da sabit tutularak Rh/C katalizörünün 0.34 mM, 0.68 mM, 1.02 mM, 1.36mM konsantrasyonlarında katalitik etkinlikleri incelenmiştir. 50 mg (0.68mM) Rh/C Şekil 3.1' deki sistemde ceketli Schlenk içerisine konulmuş ve üzerine 9 mL saf su eklenmiştir. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25°C'ye ve karıştırma hızı

700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye gelmesi için 15 dakika beklenmiştir. Termal dengeye ulaşan karışımın içerisine 1mL saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg HB (50mM) ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. Diğer katalizör miktarları için de aynı prosedür uygulanarak katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

3.2.4. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Sıcaklık değişiminin HB hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve HB miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan 20, 25, 30, 35 ve 40°C'deki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. 50 mg (0.68mM) Rh@C, Şekil 3.1' deki sistemde ceketli Schlenk içerisinde konulmuş ve üzerine 9 mL saf su eklenmiştir. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 20°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye gelmesi için 15 dakika beklenmiştir. Termal dengeye gelen karışım içerisinde 1mL saf su içinde çözülmüş olan 23 mg HB (50mM) ilave eklenmiş ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. 25°C ve diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkülatörün sıcaklığı, çalışılan sıcaklığa ayarlanarak Rh@C katalizörünün sıcaklığa bağlı katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

3.2.5. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde tekrar

Kullanılabilirliği

50 mg (0.68 mM) Rh@C şekil 3.1'deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 9 ml saf su ilave edilerek Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye ulaşması için 15 dakika bekletilmiştir. Termal dengeye ulaşan karışımın içerisine 1ml saf su içerisinde çözülmüş olan 23 mg HB ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik

karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. Reaksiyon sonlandıktan sonra septum çıkarılarak Schlenkteki su ve katalizör süzülerek katalizör 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 150°C’de etüvde 40 dakika bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra şekil 3.1’deki sistemdeki Schlenk’e konularak daha önce uygulanan prosedürün aynısı, toplam katalitik çevrim sayısı 3 olacak şekilde uygulanmıştır.

3.2.6. Rh@C katalizörünün hidrazin boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi

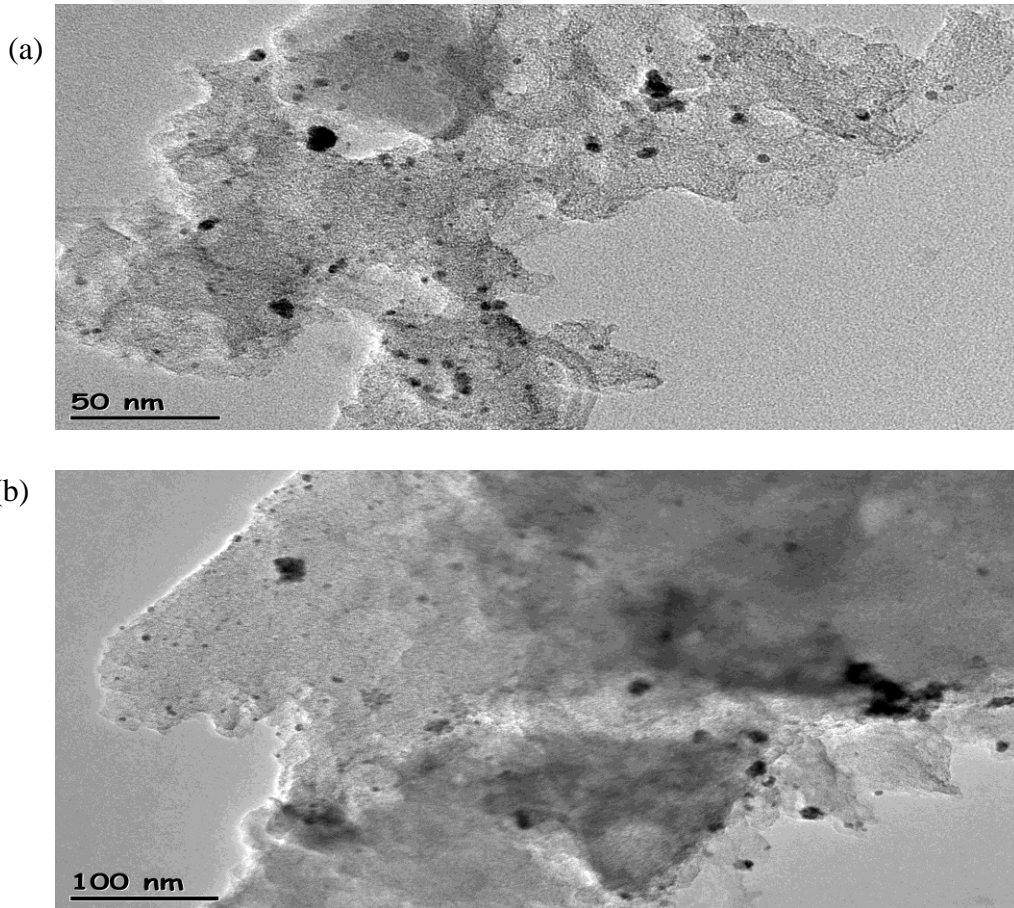
50 mg (0.68 mM) Rh@C şekil 3.1’deki ceketli Schlenke konuldu ve üzerine 9 ml saf su ilave edilerek schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25°C’ye ve karıştırma hızı 700 rpm’e ayarlanarak termal dengeye ulaşması için 15 dakika bekletilmiştir. Termal dengeye ulaşan karışımın içerisine 1ml saf su içinde çözülmüş olan 23 mg HB eklenmiş ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. Gaz çıkışı sonlandıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 23 mg HB ilave edilerek Schlenkin ağzı septumla kapatılıp karıştırıcı açılarak açığa çıkan gaz su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edilmiştir. İkinci çevrim tamamlandıktan sonra aynı prosedürle 2 çevrim daha yapılarak katalizörün dört çevrimdeki katalitik etkinliği incelenmiştir.



4. BULGULAR

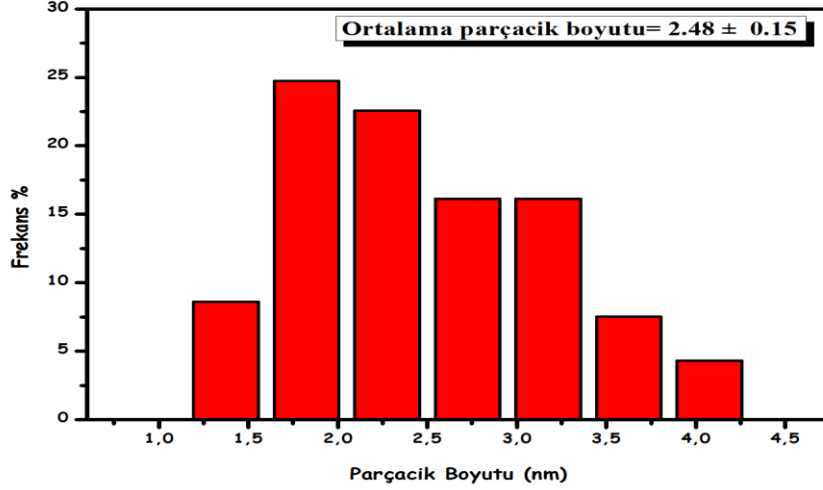
4.1. Rodyum Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

Aktif karbon üzerine Rodyum(0) nanokümeleri; sulu fazda Rh(III) tuzunun katı yüzeyine depolanması ve daha sonra tepkime sırasında sodyum borhidrür(SBH) çözeltisi kullanılarak indirgenmesiyle oluşturulmuştur. Rodyum(0) nanopartiküllerinin hazırlanmasında izlenen deneysel yöntem, parçacık büyüklüğü ve dağılımı göz önüne alınarak sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametrelerine bağlı olarak optimize edilmiştir. Son olarak elde edilen katalitik malzeme ICP-OES, XPS, TEM ve XRD gibi analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Rh@C katalizörüne ilişkin 50 nm ve 100 nm ölçekli TEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1.(a) Rh@C katalizörüne ait 50 nm ölçekli TEM görüntüsü, (b) Rh@C katalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüsü.

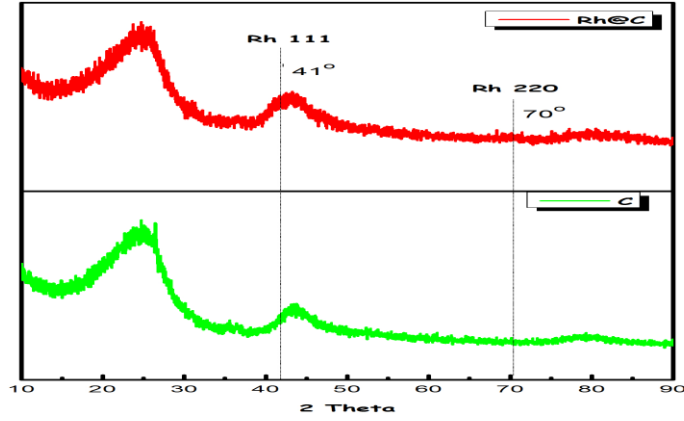
Şekil 4.1.(a)'da verilen TEM görüntüleri Rh(0) nanopartiküllerinin boyutları yaklaşık 100 tane parçacık tek tek sayılıp parçacık boyutu analizi yapılarak Şekil 4.2'deki parçacık boyut histogramı oluşturulduğunda, Rh@C katalizörü için ortalama parçacık boyutu 2.48 ± 0.15 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Şekil 4.1.(a)'daki 50 nm ölçekli TEM görüntüsünden türetilen Rh@C nanokatalizörüne ait parçacık boyut histogramı.

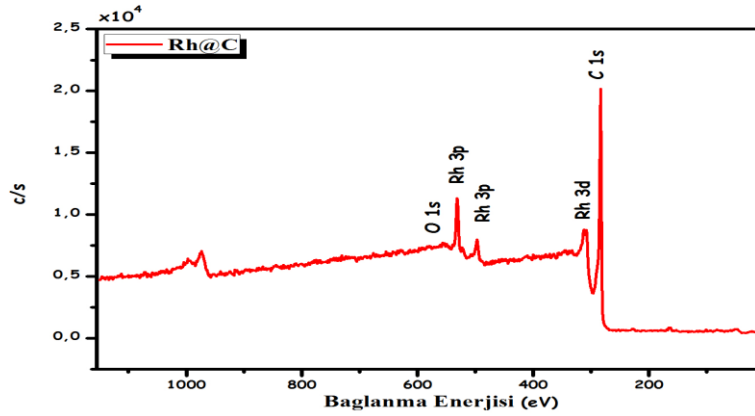
Aktif karbon yüzeyine tutturulan rodyum metali miktarının tayinini yapmak için ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) yöntemi kullanıldı. TEM görüntülerinden rodyum nanopartiküllerinin oluştuğu görülmüş ve ICP-OES analizi ile hazırladığımız bu katalitik malzemedeki Rh yoğunluğunun kütlece % 1.40 olduğu tespit edilmiştir.

Metal nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve metal nanokümelerinin kristalliğinin tespiti için yapılan XRD analizine ait desen Şekil 4.3'te verilmiştir. Desenden de anlaşılacağı üzere rodyum metaline ilişkin sırasıyla 41° ve 70° sinyaller Rh(111) ve Rh(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Lin ve ark., 2017). Katı destek malzemesi aktif karbon olduğundan amorf bir malzemedir. Dolayısıyla aktif karbona ilişkin belirgin sinyaller görmek mümkün olmamıştır.



Şekil 4.3. Rh@C nanokatalizörüne ait XRD deseni.

Rh@C nanokatalizöründeki Rh metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de genel tarama metodunda Rh@C katalizörüne ait XPS spektrumu verilmiştir. Rh@C katalizöründeki Rh metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektromunda yaklaşık olarak 306 eV ve 520 eV'da belirgin pikler görülmektedir.

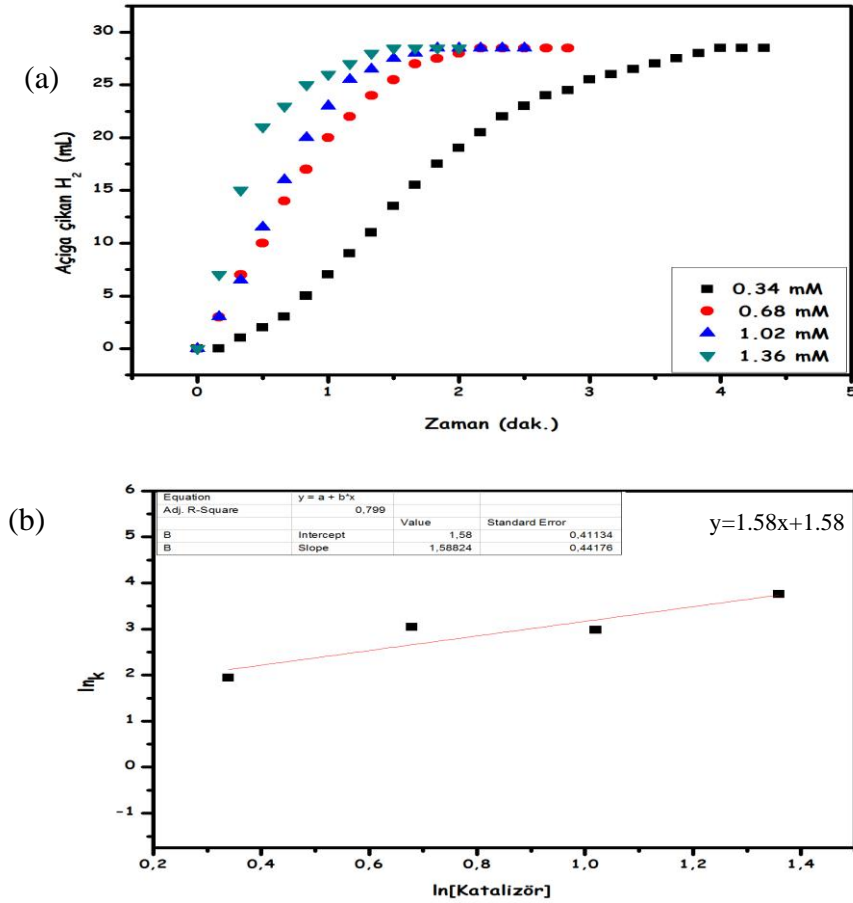


Şekil 4.4. Rh@C nanokatalizörüne ait XPS Spektrumu.

4.2. Rh@C Katalizörlüğünde Hidrazin-boranın Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları ve Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarlardaki katalizörün, katalitik tepkimeye etkisini anlamak için farklı derişimlerdeki (0.34 mM, 0.68 mM, 1.02

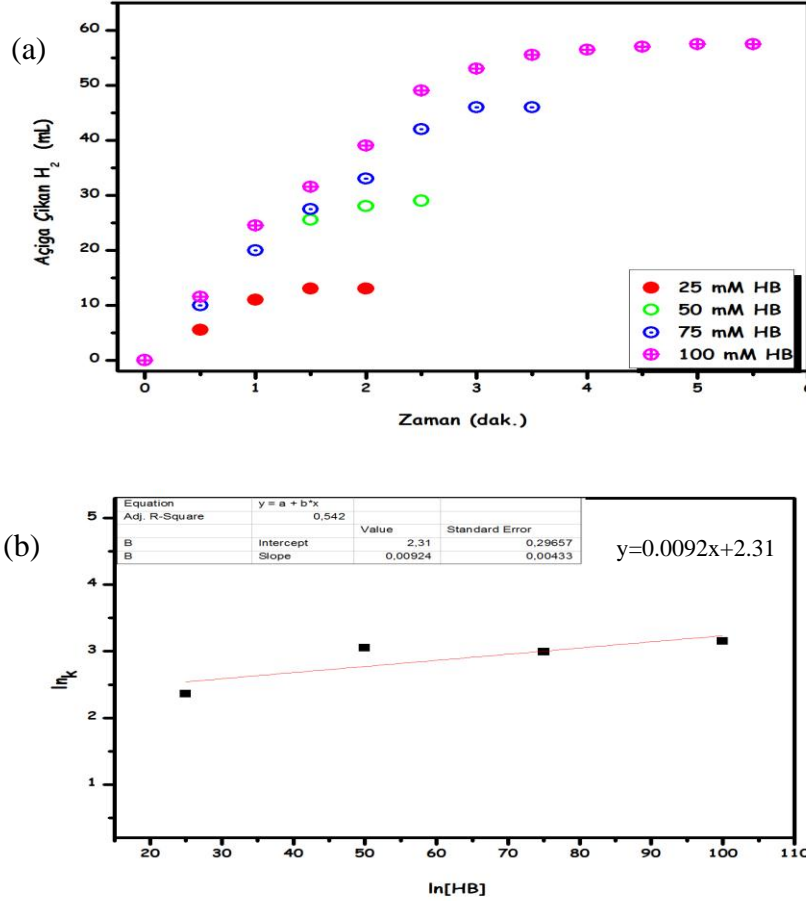
mM, 1.36mM) Rh@C katalizörleri hazırlanarak her bir parametre için açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamana karşı grafiği Şekil 4.5 (a)'da belirtilmiştir. Şekil 4.5 (b)'deki grafikten her bir Rh@C nanokatalizörünün derişimi için hız sabiti değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerlerden $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln(\text{Rh})$ eğrisi çizildi. Çizilen doğrusal eğrinin eğimi yaklaşık 1.58 olarak hesaplandı. Bu eğim değeri katalizör derişiminin kaçınıcı dereceden ilerlediğini göstermektedir. Eğimden de anlaşılacağı üzere katalizör derişimi açısından 1.58 dereceden ilerlediği görülmektedir.



Şekil 4.5. Farklı derişimlerdeki Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenm tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği.

Hidrazin boranın hidroliz tepkimesinde farklı derişimlerde HB'nin katalitik tepkimesinde etkisini anlamak için farklı derişimlerde HB hazırlanarak zamana bağlı olarak açığa çıkan hidrojen gazı hacmi Şekil 4.6 (a)'da gösterilmiştir.

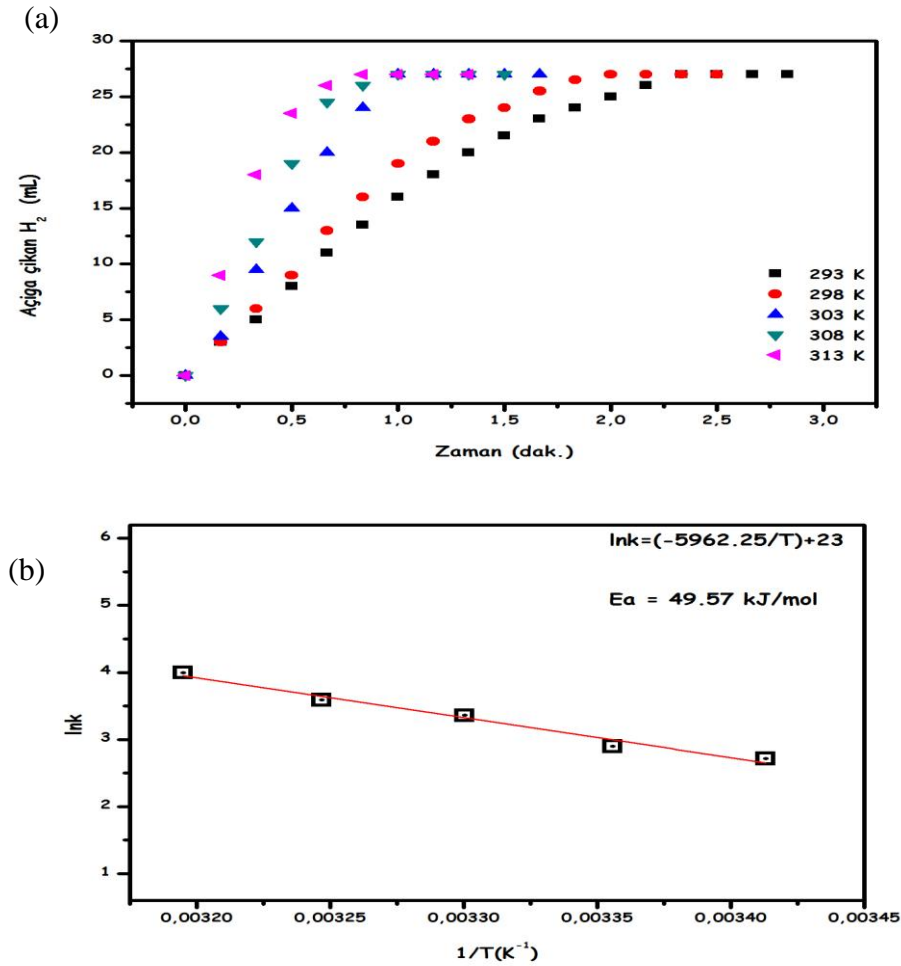
Her bir HB derişimi için hız sabiti değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerlerden $\ln(k)$ 'ya karşı $\ln[\text{HB}]$ grafiği çizildi. Çizilen grafiğin doğrusal olduğu Şekil 4.6.(b)'de görölmektedir. Eğrinin eğimi yaklaşık 0.0092 olarak hesaplandı. Bu değer bize Hidrazin-boran derişimine bağlı olarak tepkimenin sıfırıncı dereceden ilerlediğini göstermektedir. Yani tepkime 0.0092'inci derceden ilerlemektedir.



Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki HB kullanılarak Rh@C ile katalizlenen Hidrazin-borann dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının HB derişimine karşı logaritmik grafiği.

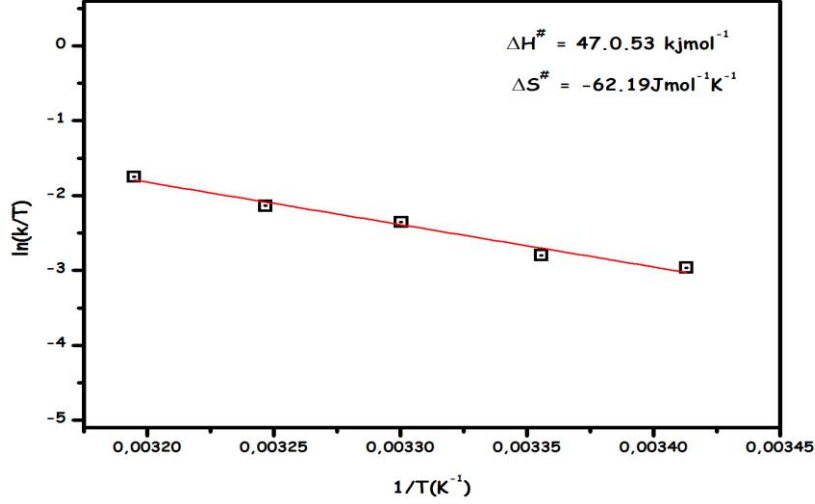
Kinetik çalışmaları son bölümünde kullanılan katalizör 50 mg Rh@C(0.68mM), HB derişimleri 23 mg(50mM) sabit tutularak sıcaklığın katalitik tepkime hızına etkisini anlamak amacıyla, HB'nin hidrolizi beş farklı sıcaklık değeri (293 K, 298 K, 303 K, 308 K, 313 K) için tekrarlandı. Her bir sıcaklık değeri için zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği şekil 4.7.(a)'da verilmiştir. Ayrıca, Rh@C katalizörünün Hidrazin-borann hidroliz tepkimesinde sıcaklığa bağlı olarak

performansını incelemek için 25°C deki TOF değeri 5909.09 h⁻¹ ve 40°C deki TOF değeri 11602.20 h⁻¹ olarak bulundu. TOF değerlerinden de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile katalizörün etkinliğinin arttığı ve bununla birlikte katalizörün etkinliğini koruduğu gözlenmiştir. Şekil 4.7. (b)'deki her bir sıcaklık değerine karşılık gelen gözlenen hız sabiti (k) değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklık değerlerinden alınan sonuçlar, aşağıda verilen Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi (ΔH[#]) ve aktivasyon entropisi (ΔS[#]) bulundu. Şekil 4.7.(b)'deki Arrhenius eğrisinin eğimi (-5962.25), -E_a/(RT) ifadesinde yerine yazıldığında bu katalitik tepkime için aktivasyon enerjisi (E_a)=49.57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) açığa çıkan toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius Eğrisi

Şekil 4.8.'deki Eyring-Polanyi eğrisinin eğimi $-\Delta H^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta H^\ddagger=47.053$ kJ/mol ve eğrinin kayma değeri $\ln k_b/h + \Delta S^\ddagger/R$ ifadesinden $\Delta S^\ddagger=-62.19$ J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Bu ifadedeki k_b ve h , sırasıyla Boltzman ve Planck sabiti olarak bilinen 1.38×10^{-23} J/K ve 6.626×10^{-34} J/s değerlerine sahiptir.

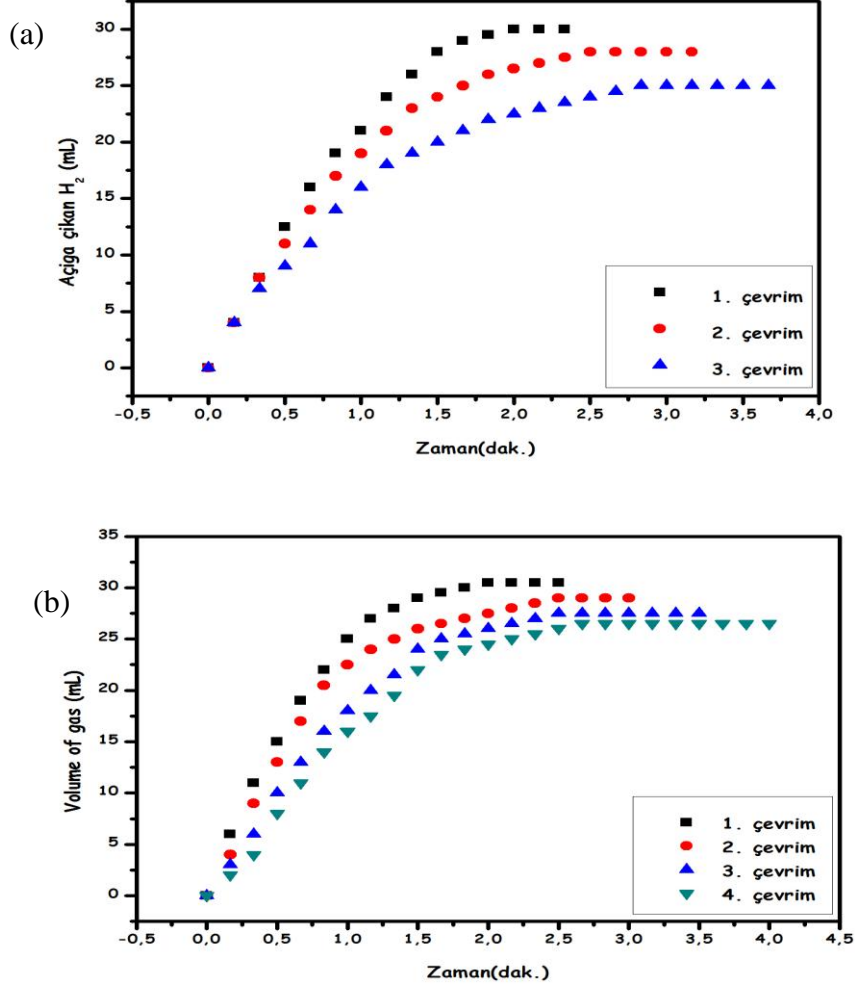


Şekil 4.8. Eyring Eğrisi ($\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ (K^{-1})).

Rh@C katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin saptanmasına yönelik yaptığımız deneylerin dışında bu katalizörün kararlılığını incelemek amacıyla Rh@C katalizörünün hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansı da incelendi. Birinci katalitik çevrimden sonra izole edilen Rh@C katalizörü aynı koşullar altında hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılmıştır. Şekil 4.9'da (a) ve (b) grafiklerinden elde ettiğimiz sonuçlara göre Rh@C katalizörünün, hidrazin-boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir bir katalizör olduğunu göstermektedir.

Rh@C katalizörünün hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesinde recycle deneyinde 4 defa HB eklenmesi sonucu zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiği şekil 4.9 (b)'de verilmiştir. Bu grafikten, 1. eklemeye doğru zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı grafiğinin eğiminin azaldığı ve buna bağlı olarak sırasıyla TOF değerleri 13812 h^{-1} , 13093 h^{-1} , 6016 h^{-1} ve 5802 h^{-1} olarak hesaplandı. TOF değerlerinin ve grafikteki eğimlerin azalmasının sebebi; 1. eklemeye başlayarak 4. Eklemeye doğru

ilerleyen eklemelerde katalizör yüzeyinin kapanmasından dolayı katalizörün etkinliğini gittikçe kaybetmesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9. Rh@C ile katalizlenen hidrazin-boranın dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik (reusability) (a) ve geri dönüştürülebilirlik (recyclability) performansına ilişkin çıkan gaz hacmine (mL) karşı zaman (dak.) grafiği(b)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hidrazin-borandan hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen eldesini sağlayan çok sayıda homojen ve heterojen katalizörün varlığı bilinmektedir. İyi bir katalizörün ölçütü sayılan katalitik etkinlik, katalitik çevrim sayısı, recycle ve tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler dikkate alınarak analitik işlemler yapıldı. Tepkime sonunda kolay izole edilebilme, kolay sentezlenebilme ve düşük maliyete sahip olabilme gibi özellikler dikkate alındığında bu çok önemli tepkime için yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi çok büyük önem arz etmektedir.

Hidrazin-boran ve katalizör sistemlerinin endüstri ve malzeme bilimi açısından öneminden dolayı bu tez çalışmasında aktif karbon kararlaştırılmış ve bu tür tepkimelerde katalitik etkinliği iyi bilinen rodyum(0) nanoküpleri hazırlanmış, analitik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Hidrazin-boranın hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği incelenmiş ve tez çalışması sonucunda bilimsel olarak elde edilen veriler hesaplanmıştır.

Yapılan analitik işlemlerin sonucunda elde edilen deneysel veriler yorumlanarak aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- (1) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ tuzunun sulu fazda çözündüğü ve karbona tutturularak hidrazin boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi sağlandığı görülmüştür.
- (2) Katı destek maddesi üzerine tutturulmuş rodyum(0) nanoküpleri XRD (X Işınları Kırınımı), XPS (X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Spektroskopisi), ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır.
- (3) Rh@C metal nanopartiküllerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı değerlerde TEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda TEM görüntüleri kullanılarak histogram oluşturulmuştur. Oluşturulan histogramdan ortalama parçacık boyutu 2.48 ± 0.15 nm olarak hesaplanmıştır.
- (4) Rh@C katalizindeki Rh(0) metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek için XPS analizi yapılmış ve Rh(0)' a ait Rh(0) 3d Sinyal yaklaşık olarak 306 eV olduğu görülmüştür. Ayrıca XRD analizi ile metal nanoküplerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısı incelenmiştir. XRD deseninden de (Şekil 4.4.)

anlaşılacağı üzere rodyum metaline ait sırasıyla 41° ve 70° sinyaller Rh(111) ve Rh(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Lin ve ark., 2017).

- (5) Elde edilen katalitik malzemenin hidrazin boranın(HB) hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği; tekrar kullanılabilirlik ve katalitik çevrim sayısı (TOF) gibi parametreler yardımıyla incelenmiştir. Rh@C yapısında karşılaştırılmış Rh(0) nanokümlerin başlangıç TOF değeri 13812 sa^{-1} olarak bulunmuştur. Kararlı hale getirilen nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 3 katalitik çevrim yapılmıştır. Bu çevrimler sonucunda katalitik etkinliğin azaldığı görülmüştür.
- (6) Rh@C katalizörü ile katalizlenen hidrazin boranın dehidrojenlenmesi tepkimesinde aktivasyon parametrelerinin ve hız ifadesinin belirlenmesi için farklı katalizör substrat derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda kinetik çalışmalar yapılarak deneysel veriler elde edilmiştir. Rh@C katalizörü ile katalizlenen hidrazin boranın dehidrojenlenmesi tepkimesi, katalizör derişimine göre 1.58 dereceden ilerlediği yapılan kinetik çalışmalarda elde edilen deneysel veriler sonucunda belirlenmiştir.
- (7) Rh@C katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrazin boranın (HB) hidrolizinin aktivasyon enerjisi ($E_a=49.57 \text{ kJ/mol}$), aktivasyon entalpisi($\Delta H^\# = 47.053 \text{ kJ/mol}$), ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\# = -62.19 \text{ J/mol.K}$) olarak hesaplanmıştır. Eyring-Polanyi denklemlerinden yararlanarak hesaplanan $\Delta H^\#$ pozitif işaretli ve $\Delta S^\#$ değerinin ise negatif işaretli çıkması katalitik tepkimenin birleşmeli mekanizmayla oluştuğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Aiken, J.D., Lin, Y., Finke, R.G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts.' *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, **114**: 29-51.
- Aiken, J.D., Finke, R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **145**: 1-44.
- Altookka, M.R., 2001. *Amberlit Katalizör Varlığında Asetik Asitin İzobütanol ile Esterleşme Kinetiği Çalışması* (Doktora Tezi). Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Atkins, P.W. and Shriver, D.F.1999. Coordination chemistry: reactions of complexes. *Inorganic Chemistry*, 485-508.
- Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F., 1988. *Active Carbon*, (Editor: Marcel Dekker), Inc. New York. 245.
- Can, H. ve Metin, Ö., 2012. *Tekdüze Parçacık Boyutuna Sahip Rutenyum Nanoparçacıkları: Hazırlanması, Tanımlanması ve Amonyak-boranın Dehidrojenlenmesinin Olağanüstü Katalitik Etkinliği, Conference: 26th National Chemistry congress with international participation, Muğla-TURKEY 125*: 304-310.
- Chen, P., Xiong, Z.T., Luo, J.Z., Lin, J.Y. and Tan, K.L., 2002. Hidrojenin metal nitrit ve imidlerle etkileşimi. *Nature*, **420**: 302-304.
- Chen S., Murray R. W., 1999. Arenethiolate monolayer-protected gold clusters, *Langmuir*, **15**: 682-689.
- Cheremisinoff P.N and Ellerbusch F., 1978. Carbon adsorption handbook, *Ann Arbor Science Publishers*, Inc., New York.
- Choudhary, T.V., Sivadinayarana, C., Chusei, C.C., Klinghoffer, A. and Goodman, D.W., 2001. *Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane Journal of Catalysis 199*: 9-18.
- Conti j.j., 2005. Annual energy outlook 2005 with projections to 2025, energy information administration, (www.eia.doe.gov). Erişim tarihi: 13.02.2019.
- Cumberland S. L., Strouse G. F., 2002. *Analysis of the Nature of Oxyanion Adsorption on Gold Nanomaterial Surfaces. Langmuir*, **18**: 269-276.
- Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, V., 2002. *Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı*, İstanbul. **100**: 90- 94.
- Çınar, H., 2011. Eğitimde internet kullanımı ve internet etiği Büro yönetimi ve sekreterlik programı öğrencileri üzerinde beş faktör kişilik modeli ile bir araştırma. *Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi*, **6**: 1307- 9832
- Çiftçi, N., 2015. *İndirgenmiş Grafen Okside Desteklenmiş Nikel-Paladyum Alaşım Nanopartikülleri; sentezi, yapısal tanımlanmaları ve Amonyak-borandan hidrojen üretiminde katalitik etkinlikleri*. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi, Erzurum.
- Çuhadaroğlu, H. Uyaroğlu, V. Yalçın, M.A., Pehlivan, İ., İmal N., 2003. *Hidrojen enerjisi ve yakıt hücreleri teknolojisi*. Elektrik-elektronik Mühendisliği Bölümü Sakarya Üniversitesi Esentepe Kampüsü, Sakarya. 98.

- Davda, R.R, Dumesic, J.A., 2003. Catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons for hydrogen with low levels of carbon monoxide, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**: 4068-4071.
- Dayan, O., 2006. *Metal-Organik Katalizörler*. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü. Çanakkale.
- Erdemir, S., 2007. *Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Adana
- Erdik, E., 1993. *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt I. Gazi Büro yayını, Ankara. 352.
- Erdoğan, S., 2003. Türkiye’de yenilenebilir enerji üretimi ve ekonomik büyüme ilişkisi üzerine ampirik bulgular. *Ömer Halisdemir Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*. **11**(2): 233-246.
- Eren M. ve Tutar F., 2011. Geleceğin enerjisi hidrojen ekonomisi. *Uluslararası iktisadi ve idari incelemeler dergisi*. Türkiye. **6**: 1307-9832.
- Foss C. A., Feldheim D. L., 2001. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications* (Editor: Dekker). New York. 35-40.
- Ganesan M., Freemantle R.G., Obare S.O., 2007. Monodisperse thioether-stabilized palladium nanoparticles: synthesis, characterization, and reactivity, *Chem. Mater.* **19**: 3436.
- Gürel, Z., 2001. *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Grochala, W. and Edwards, P.P., 2004. Hidrojen Depolanması ve Üretimi İçin İnterstitiyel Olmayan Hidritlerin Termal Ayrışması. *Chemical Reviews*, **104**: 1283-1315.
- Gürsoykont A., 2009. *Fonksiyonelleştirilmiş Au nanoparçacıklarının tersinir yüzey etkileşimleri*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul teknik Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul. 8-13.
- Hagen, J., 1999. Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim. *Angewandte chemie*. **38**(12): 1698-1712.
- Hannauer, J., Akdim, O., Demirci, U.B., Geantet, C., Herrmann, J.M., Mielec, P. And Xu, Q., 2011. Yüksek ölçüde Hidrojen giderme arasında hidrazin-boran ($N_2H_4BH_3$) ile hidroliz BH_3 ve ayrışma N_2H_4 . *Energy & Environmental Science*, **4**: 3355–3358.
- Hassler J., 1967. Aktif karbon adsorpsiyon işlemi ile pH ve askıda katı maddelerin organiklerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasındaki etkileri. *Water Research*. **16**(1): 73-82.
- Hayat M. A., 1989. Principles, Methods, and Applications, *Colloidal Gold*. Academic Press, San Diego, CA. **64**: 88-7361.
- Henglein A., Meisel D., 1998. Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticle, *Langmuir*, **14**(26): 7392-7396.
- Henglein A., 1999. Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: Optical Spektrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions, *Langmuir*, **15**: 6738-6744.
- Holladay, J.D., Wang, Y. and Jones, E., 2004. Review of developments in portable Hydrogen production using microreactor technology. *Chemical Reviews*, **104**: 4767-4790.

- Hugle T., Kuhnel M.F., Lentz D., 2009. Hydrazine Borane: umut verici bir hidrojen depolama malzemesi. *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 7444-7446.
- ider, S. K., 2003. Hidrojen enerji sistemi, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*. İstanbul. 134.
- Kadırgan, F., 2003. Hidrojenli yakıt hücreleri teknolojilerinde son gelişmeler. *Mesleki bilimler dergisi*, **6(2)**: 106-110.
- Kahraman, N. Akansu, S.O. Albayrak, B., 2016. *İçten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak Hidrojen kullanılması*. Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü. Kayseri. 569.
- Karahan S, Zahmakıran M, Özkar S., 2011. Catalytic hydrolysis of hydrozine- Borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system room temperature. *Int J Hydrogen E nergy*, **36**: 4958-66.
- Kardaş,G., Yazıcı, B. Erbil, M. 2003; Yazıcı ve ark., 1997; B. Yazıcı ve ark., 1995. Platin elektrotta hidrojen eldesi için uygun koşulların belirlenmesi. *13. Ulusal Kimya Kongresi*. 1999, Samsun. 12-19.
- Kavaz, D., 2011. Nanopartiküller. *Nanobülten*, **13**: 12-19.
- Kılıç, N., 2009. Geleceğin enerjisi olarak adlandırılan hidrojen enerjisi. *Uluslar arası iktisadi ve idari incelemeler dergisi*, **3**:15-16.
- Kırlı, F., 2008. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerinin Matematiksel Model üzerine Değerlendirme. (<http://acikerisim.selcuk.edu.tr>). Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı. Konya. Erişim tarihi: 12.02.2019.
- Kim S.W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Hyeon T., Kim Y.W., 2003. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles, *Nano Lett.* **3**: 1289–1291.
- Koç, S.N., 1997. *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Küçükgil, E., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. **6**: 41-56.
- Laird, J., 2014. The future is here! Toyota's hydrogen-powered cars are go for. www.techradar.com. Samsun Erişim tarihi: 29.12.2018.
- Levenspiel O., 1972. Oregon State University, *Chemical Reaction Engineering*. 487.
- Lin, C., Wu, G., Li, H., Geng, Y., Xie, G., Yang, J. Liu, B, ve Jin, J., 2017. Rh nanoparticles supported on ultrathin carbonnanosheets for high-performance oxygen reduction reaction and catalytic hydrogenation. *Nanoscale*, **9**: 1834-1839.
- Lu Z.H., Yao Q., Zhang Z., Yang Y., Chen X., 2005. Bir kap çekirdek-kabuk Cu @ SiO sentezi 2nanosferler ve amonyak boran ve hidrazin boran hidrolitik dehidrojenasyon için kendi kataliz. *J. Nanomater*,**4**: 7597.
- Marignier J. L., Beloni J., Delcourt M. O., Chevalier J. P., 1985, Microaggregates of Non- noble Metals and Bimetallic Alloys Prepared by Radiation-Induced Reduction. *Nature*, **317**: 344-345.
- Meryemoğlu, B., Hesenov A., Irmak S., Atanur O.M., Erbatur O., 2010. Aqueous Phase Reforming of Biomass Using Various Types of Supported Precious Metal and Raney Nickel Catalyst for Hydrogen Production. Submitted to International Journal of Hydrogen Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 12580-12587.

- Moradov M., 1995. Yenilenen enerji kaynakları teknolojileri. <https://acikders.ankara.edu.tr>. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü. Erişim tarihi: 10.01.2019.
- Niu W., Li Z.Y., Shi L., Liu X., Li H., Han S., Chen J., Xu, G., 2008. Seed-mediated growth of nearly monodisperse palladium nanocubes with controllable sizes, *Cryst. Growth Des.* **8**: 4440-4444.
- Ogden, J.M., 1999. Ev/ Enerji ve çevre yıllık gözden geçirme. *Annual Review of Energy*, **24**: 227-279,
- Pant, K. K., Gupta R. B., 2009. *Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel*, page: 3-32, *Hydrojen Fuel: Production, Transport, and Storage* Edited by Ram B. Gupta, CRC Press **13**: 978-4200
- Perez-Luna, V. H., Aslan K., Betala P., 2004. Colloidal Gold, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 24-79.
- Pool R. 2005. Clusters-strange morsels of matter. *Science* 1990; **248**: 1186-8 www.wikipedia.org
- Rand D.A.J. Dell, R.M., 2005. Hidrojen ekonomisi: kurşun-asit bataryalar için tehdit mi, yoksa fırsat mı? *J. Power Sources* **144**: 568-578.
- Reddy, 2006. "Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications", 1791, and references therein Michael Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society, London*, 1857.
- Schlapbach, L. and Zuttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Materials for Sustainable Energy*, **414**: 353-358.
- Schneider, A., 2004. Amid nanotech's dazzling promise, Office Of Medical and Scientific Justice, <http://www.omsj.org/issues/health-care/amid-nanotechs-dazzlingpro-mise-health-risks-grow>. Erişim tarihi: 10.11.2018.
- Slagtern, A., Swaan, H.M., Olsbye, U., Dahl, I.M., Mirotados, C., 1998. Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni-, Co- and Fe- based catalysts. *Catalysis Today* **46**: 107-115.
- Slot J. W., Geuze H. J., 1985. A new method of preparing gold probes for multiple labeling cytochemistry, *Europ. J. Cell Biol*, **38**: 87-93.
- Sperling, D. and DeLuchi, M.A., 1989. *Annual Review of Energy*, **14**: 375-424.
- Stetson, N., 2013. U.S. Department of Energy, Hydrogen and Fuel Cells Program, Annual Progress Report, Hydrogen Storage Program Overview. www.hydrogen.energy.gov.
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., LU G.M., 2010. A review of Catalytic Hydrogen production processes from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**: 166-182.
- TEİAŞ, 2016. Yük Tevzi Dairesi Başkanlığı. İşletme Faaliyetleri Raporu. <http://www.teias.gov.tr/YukTevziRaporlari.aspx> Erişim tarihi: 08.12.2018.
- Thulasiramaraju, T.V., Arunachalam, A., Surendrababu, G.V., 2012. Bimetalli nanoparticles a review on their preparation and characterization, *Pharma tutor*.
- Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J., 1951. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**:55-75.
- Tutar F., Eren M.V., 2005. Bossel, Ulf; Eliasson, Baldur; Taylor, Gordon (2005), The Future Of The Hydrogen Economy: Bright or Bleak? www.ev-sae-china.org. Erişim tarihi: 21.12.2018.

- Torigoe K., Esumi, K., 1992. Preparation of colloidal gold by photoreduction AuCl₄ cationic surfactant complexes, *Langmuir*, **8**: 59.
- Umar A.A., Oyama M., 2008. Synthesis of palladium nanobricks with atomic-step defects, *Cryst. Growth Des.* **8**: 1808–1811.
- Uslusoy Selma., 2012. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanan enerji etkin binaların yapı bileşeni açısından irdelenmesi. <https://dspace.deu.edu.tr/xmlui/handle/12345-7727>.
- Uyanık, A., 2018. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü. <http://www.kimyaevi.org/TR>
- Ün, Tezcan, Ümran, 2007. Hidrojen Enerjisi, <http://www.genbilim.com/> Erişim tarihi: 21.12.2018.
- Veziroğlu, N., 2004. *Dünya Barışı için Türkiye Dünya Barışı için Hidrojen*, (Ed. Ö. Faruk Noyan), İstanbul.
- Yang F., Taggart D.K., Penner R.M., 2009. Fast, sensitive hydrogen gas detection using single palladium nanowires that resist fracture, *Nano Letters.*, **9**: 2177–2182.
- Yıldız, K., 2016. *Kenan Yıldızın Günlüğü*.(Hidrojen enerjisi kullanımı) <https://www.muhendisbeyinler.net/hidrojen-enerjisi-nedir-ve-kullanimlanlari>
- Yin Z., Ma D., Bao X., 2010. Emulsion-assisted synthesis of monodisperse binary metal nanoparticles, *Chem. Commun.* **46**: 1344–1346.
- Yumurtacı, Zehra; Bekiroğlu, Nur; Akaryıldız, Eyüp, 2002. Hidrojen Enerjisi Kullanımında Temel Kriterler, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, İstanbul. 72.
- Zhang Q., Copley C., Au L., McKiernan M., Schwartz A., Wen L. P., Chen J., and Xia Y., 2009. Production of Ag Nanocubes on a Scale of 0.1 g per Batch by Protecting the NaHS- Mediated Polyol Synthesis with Argon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**(9): 2044–2048.
- Zuttel, A., 2003. Enerji uygulamasında CO katkılı MOF-5/Poliimit karışık matriksli membranları kullanarak hidrojen ayrımı. *Materials Today*, **6**: 24-33.
- Wang L., He S., Cui Z., Guo L., 2011. One-Step synthesis of monodisperse palladium nanosphere and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions, *Inorganic Chemistry Communications* **14**: 1574-1578.



ÖZ GEÇMİŞ

Nurgül KAVAK 1991'de Van'da doğdu. Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesinde tamamladı. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisinde Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 27/05/2019

Tez Başlığı / Konusu: **Etkin Bir Katalizör Olan Aktif C Destekli Rh Nanokümlerinin $N_2H_4BH_3$ 'ın Hidrolizinde Katalitik Performansının İncelenmesi**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 83 sayfalık kısmına ilişkin, 27/05/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 (Dört) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


27/05/2019

Adı Soyadı: Nurgül KAVAK

Öğrenci No: 159102110

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

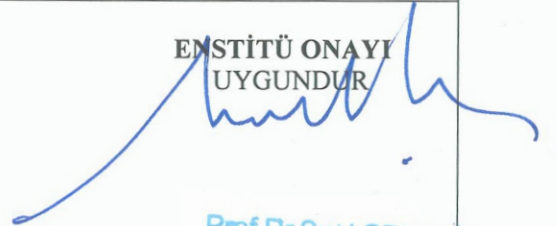
Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Suat SENSOY
Enstitü Müdürü