

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

**SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN  
HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Serdar ERDOĞAN  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2018

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

**SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN  
HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Serdar ERDOĞAN

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL139** No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2018

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Serdar ERDOĞAN tarafından sunulan "Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve tepkime kinetiğinin İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 04/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Yavuz ONGANER

İmza:

Üye: Prof.Dr.Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Doç.Dr.Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/06/2018 tarih ve 2018/24-J sayılı kararı ile onaylanmıştır.

08/06/2018 tarih ve 2018/24-J



## 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.

Serdar ERDOĞAN



## ÖZET

### SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN HETEROJEN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE TEPKİME KİNETİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ERDOĞAN, Serdar  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ  
Haziran 2018, 59 sayfa

Bu çalışmada karbon üzerine nikel(0) nanokümleri sulu fazda nikel(II) tuzunun katı destek maddesi yüzeyine depolanmasıyla uygun indirgeyiciler kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu. Nikel(0) nanokümlerinin hazırlanmasında izlenecek deneysel yöntem, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, çözücü ve indirgeyici parametreleri gözönünde bulundurularak işlemler gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilecek katalitik malzeme ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlandı. Karbon destek maddesi üzerine tutturulmuş nikel(0) nanokümlerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliği, katalitik çevrim sayısı, recycle ve tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler göz önüne alınarak incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aktif karbon, Hidrojen, Hidroliz, Nikel, Sodyum borhidrür.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF HETEREPEGENEOUS CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE AND INVESTIGATION REACTION OF KINETICS

ERDOĞAN, Serdar

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

June 2018, 59 pages

In this study, nickel(0) nanoclusters on carbon was be formed by the reduction of the nickel(II) salt to the aqueous phase by using suitable reductants after storage solid surface. The preparation of nickel(0) nanoclusters process was beature carried out taking into consideration the experimental method, particle size, temperature, solvent and reductive parameters. After then process of the resulting catalytic material was be idetified by using advanced analytical methods. The catalyzed activity of sodium borohydride hydrolysis of nickel(0) nanoclusters attached to carbon examined with due consideration of parameters such as the the number of catalytic cycles, recycle, reusability etc.

**Keywords:** Activeted carbon, Hydrolysis, Hydrogen, Nickel, Sodium-borhydride.





## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan Danışman Hocam Prof. Dr. Mehmet TUNÇ, Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN' a ve Laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar her daim yanımda olan ve her konuda beni destekleyen canım aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Maddi desteğinden dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (**Proje No: 2015-FBE-YL139**) teşekkür ederim.

2018

Serdar ERDOĞAN



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları.....	3
1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları .....	4
1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları .....	4
1.1.2.1. Rüzgâr enerjisi .....	5
1.1.2.2. Biyokütle enerjisi.....	5
1.1.2.3. Hidroelektrik enerjisi .....	6
1.1.2.4. Jeotermal enerjisi .....	7
1.1.2.5. Güneş enerjisi .....	7
1.1.2.6. Dalga enerjisi .....	7
1.1.2.7. Gel-git enerjisi .....	8
1.1.2.8. Hidrojen enerjisi .....	8
1.1.2.8.1. Hidrojenin özellikleri.....	8
1.1.2.8.2. Hidrojen üretimi ve üretim metodları.....	9
1.1.2.8.2.1. Temiz kömür.....	9
1.1.2.8.2.2. Buhar reformu.....	10
1.1.2.8.2.4. Doğalgaz (Metan) buhar reform.....	10
1.1.2.8.2.5. Suyun elektrolizi.....	12
1.1.2.8.2.6. Fotoelektroliz.....	12
1.1.2.8.2.7. Biyokütle gazlaştırma (Piroliz).....	12
1.1.2.8.2.8. Hidrojen depolanması.....	13

	<b>Sayfa</b>
1.2. Katalizör .....	14
1.2.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler .....	15
1.3. Sodyum Borhidrür ve özellikleri .....	17
1.3.1. Fiziksel özellikleri .....	17
1.3.2. Kimyasal özellikleri .....	19
1.4. Destekli metal nanopartikülleri .....	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	29
3.1. Materyaller .....	29
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler .....	29
3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar .....	29
3.2. Yöntem .....	30
3.2.1. Metal nanokatalizörünün hazırlanması ve tanımlanması .....	30
3.2.2. Ni@nano-C katalizörünün sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi .....	31
3.2.3. Ni@ -C katalizörünün Sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi .....	32
3.2.4. Ni@ -C katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sodyum borhidrür miktarına bağlı incelenmesi .....	32
3.2.5. Ni@-C katalizörünün sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği .....	33
3.2.6. Ni@-C katalizörünün sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi .....	33
4. BULGULAR .....	35
4.1. Nikel nanopartiküllerinin sentezi ve tanımlanması .....	35
4.2. Ni@-C Katalizörlüğünde sodyum borhidrürün hidrolizinin kinetik çalışmaları ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi .....	37
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	45
KAYNAKLAR .....	47
ÖZ GEÇMİŞ .....	59

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Enerji kaynaklarının dünya enerji arzındaki payları (1973-2030) .....	4
Çizelge 1.2. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri (Adams, 1964).....	18
Çizelge 1.3. Sodyum borhidrürün pirolizi (Adams, 1964).....	19
Çizelge 1.4. Sodyum borhidrürün çözeltilerdeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzlarının etkisi .....	20
Çizelge 1.5. Değişik borhidrürlerin indirgenme güçleri (Adams, 1964).....	23
Çizelge 2.1. Farklı Ni kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin 293 K’ deki performans özellikleri (Liu ve ark., 2006) .....	28



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütle Kaynakları .....	6
Şekil 1.2. Buharla dönüşüm yöntemi akım şeması.....	11
Şekil 1.3. $BH_4^-$ Yapısı.....	18
Şekil 1.4. Kararlılaştırılmış Ni nanokümlerinin TEM görüntüleri .....	24
Şekil 3.1. Hidroliz sonucunda açığa çıkan gazı ölçmek için kullanılan sistem.....	31
Şekil 4.1. Ni@ -C nanokatalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüleri .....	35
Şekil 4.2. Ni@-C nanokatalizörüne ait 200 nm ölçekli TEM görüntüleri .....	36
Şekil 4.3. Ni@-C nanokatalizörüne ait parçacık boyut histogram. ....	36
Şekil 4.4. Ni@ -C nanokatalizörüne ait XPS spektrumu. ....	37
Şekil 4.5. SBH'nin hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan $H_2$ miktarı.....	38
Şekil 4.6. Her bir Ni derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Ni derişiminin logaritmik eğrisi. ....	38
Şekil 4.7. SBH'ın farklı derişimleri için açığa çıkan gazı grafiği .....	39
Şekil 4.8. Farklı SBH derişimlerinden elde edilen süreye karşı hidrojen hacmi grafiği.....	40
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda SBH hidrolizinden açığa çıkan $H_2$ gaz miktarının grafiği. ....	40
Şekil 4.10. Pd Arrhenius Eğrisi ( $\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ ) .....	41
Şekil 4.11. Eyring Eğrisi ( $\ln(k/T)$ 'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi $1/T$ ).....	42
Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde değerlerin zamana karşı gaz hacim grafiği.....	43
Şekil 4.13. Recycle deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği. ....	43

Şekil 4.14. (a) ve (b) Ni@-C nanokatalizörüne ait XRD spektrumları. ....44





## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>[Q]</b>	Katalizörün mol sayısı
<b><math>\Delta H^\#</math></b>	Aktivasyon Entalpisi
<b><math>\Delta S^\#</math></b>	Aktivasyon Entropisi
<b>Ea</b>	Aktivasyon Enerjisi
<b>k</b>	Hız Sabiti
<b>v</b>	Katalitik Hız
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Sodyum Borhidrür
<b>m</b>	Metre
<b>m<sup>2</sup></b>	Metre kare
<b>m<sup>3</sup></b>	Metre küp
<b>km</b>	Kilometre
<b>W</b>	Vat
<b>kW</b>	Kilovat
<b>kg</b>	Kilogram
<b>kWh</b>	Kilovat saat
<b>MPa</b>	Mega paskal
<b>NaH</b>	Sodyum Hidrür

<b>AC</b>	Aktif Karbon
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>IEA</b>	Uluslararası Enerji Ajansı
<b>HES</b>	Hidroelektrik Santral
<b>AR-GE</b>	Araştırma Geliştirme
<b>IGCC</b>	Entegre Edilmiş Kombine Gazlaştırma Çevreci
<b>PSA</b>	Basınç Salınım Adsorpsiyonu (Pressure Swing Adsorption)
<b>PEM</b>	Proton Geçirgen Membran
<b>MOF</b>	Metal Organik Kafes Yapısı
<b>PEMFC</b>	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
<b>SOFC</b>	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
<b>DMFC</b>	Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri
<b>PAFC</b>	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
<b>MCFC</b>	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
<b>TOF</b>	Çevrim Frekansı (Turnover Frequency)
<b>TON</b>	Çevrim sayısı (Turnover Number)
<b>XPS</b>	X ışınları fotoelektron spektroskopisi
<b>TEM</b>	Geçirgenli Elektron Mikroskopu
<b>ICP-OES</b>	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
<b>nm</b>	Nanometre

## 1. GİRİŞ

Dünyanın enerji tüketimi büyüyen popülasyon ve yaşam standartlarının artması nedeniyle çarpıcı biçimde artmaktadır. Artan bu enerji talebi, enerji üretim kapasitesinde muazzam bir büyüme, daha güvenli ve çeşitli enerji kaynaklarını ve sera gazı salınımını azaltmaya yönelik başarılı stratejiler gerektirmektedir (Züttel ve ark. 2008). Bugün dünyanın karşı karşıya olduğu en önemli sorunlardan birisi; birincil enerji ihtiyacının yüksek oranda fosil yakıtlardan karşılanması ve buna bağlı çevresel sorunlardır. Fosil yakıtlar uygulanabilirliği ve rahat kullanımı nedeniyle çeşitli enerji taleplerinin karşılanmasında en çok tercih edilen yakıt türüdür. Ancak, dünyada fosil yakıt üretiminin bir noktaya kadar artacağı sonra azalmaya başlayacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, dünya çapında yaşayan ve artan nüfusun hayat standartlarının yükselmesiyle küresel enerjiye ihtiyaç duyularak fosil yakıt tüketiminin önümüzdeki on yılda daha da artması beklenmektedir. Dünya üzerinde daha fazla fosil yakıt tüketimi sonucu iki önemli sorun ortaya çıkmaktadır: (1) öngörülebilir bir gelecekte fosil yakıtların tükenmesi ve (2) fosil yakıtlar ve fosil yakıtların yanma ürünlerinin neden olduğu küresel çevre sorunları. Bu sorunların önüne geçebilmek için yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma faydalı olacaktır. Ancak yenilenebilir enerji üretimi maliyetinin yüksek ve düzensiz enerji örnek verilebilir. Bunu önlemek için en iyi yöntem üretilen enerjinin depolanmasıdır. Bu amaçla çeşitli alternatifler arasında hidrojen üretimi girmektedir. Hidrojen küresel açıdan kabul görmüş başlıca temiz enerji taşıyıcısıdır ve hidrojen yakıt hücreli araçlar ve portatif elektronik aletler gibi farklı alanlarda temiz ve güvenli enerji kaynağı olarak gelecekte kullanılabilir (USA DOE Report, 2003, Züttel ve ark. 2008). Hidrojenin en etkin kullanım alanı yakıt pillerinde kullanılarak elektrik enerjisi elde etmede kullanılmasıdır. Hidrojen yakıt pillerinde kullanıldığı gibi doğrudan yakılarak kullanılmaktadır (Haile, 2003). Hidrojen ekonomisi; enerji üretilmesi ve depolanması olarak değerlendirilmektedir. Bu alanla ilgili olarak bilimsel araştırmalar sürdürülmekle birlikte her geçen gün hızlı bir yükseliş gözlenmektedir. Dünyada artan enerji ihtiyacın karşılanması, ihtiyaç karşılanırken çevreye zarar vermemesi ve süreklilik arz etmesi bilim adamlarınca en çok tercih edilen teknoloji olarak kabul görmektedir. Araçlardaki uygulamalar ve ondan

başka tüm kullanımlar, güvenli ve kolay bir şekilde hidrojen salabilen hidrojen depolama materyallerini keşfetmek için bilimsel bir çabayı dayatmıştır. Son on yıllık periyotta metal hidrürler (Schlapbach ve Züttel, 2001, Orimo ve ark. 2007), metal organik kafes yapıları (Rosi ve ark. 2003, Van den Berg ve Arean, 2008) ve organik maddeler (Makowski ve ark., 2009) gibi hidrojen depolama maddeleri üzerinde çok sayıda yayın göze çarpmaktadır. Ancak bu maddelerin hiçbiri geri dönüşüm, düşük maliyet gibi oldukça önemli sayılabilecek talepleri karşılamada yetersiz kalmıştır.

Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojeni üretmek ve daha sonra kullanılmak üzere hidrojeni uygun bir metot ile depolamak gerekmektedir. Bu bağlamda, hidrojen ekonomisinin temel unsuru olan üretim noktasından kullanım noktasına ve ihtiyaca göre depolama ortamından uygun olarak hidrojen salınımına olanak sağlayacak bir malzemeye gereksinim vardır. Bugüne kadar karbon nanotüpler, metal hidrürler ve polimerik malzemeler hidrojen depolama malzemesi olarak test edilmişlerdir. Ancak arzu edilen hidrojen depolama kapasitesine ve düşük sıcaklıklarda etkin hidrojen salınım kinetiğine ulaşamamıştır. Son zamanlarda yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, hidrojenin bir kimyasal bileşikte depolanmasının (kimyasal hidrojen depolama) hidrojen depolama sorununun çözümünde umut vaat ettiğini göstermektedir. Kimyasal hidrojen depolama materyali olarak, yüksek miktarda hidrojen içermeleri nedeniyle katı haldeki malzemeler tercih edilir. Ancak onların da hidrojen salmak için çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymaları pratik açıdan kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu yüzden ılıman koşullarda kolaylıkla hidrojeni salan sıvı faz hidrojen depolama materyalleri arzu edilir. Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) gibi bor kaynaklı bileşiklerin sulu ortamdaki hidrolizi oldukça dikkat çekicidir. Sodyum borhidrür sulu çözeltisinde uygun katalizör eşliğinde hidrojen gazı ve sodyum metaborat vermektedir.

Bugüne kadar bu tepkime için kullanılan katalizörler incelendiğinde yüksek etkinliklerin genelde homojen katalizörler ile elde edildiği görülmektedir (Staubitz ve ark., 2010). Yalnız bu katalizörlerin sentezlerinde karşılaşılan zorluklarının (düşük verim, uzun ve zorlu sentez basamakları vb gibi) yanı sıra tepkime sonu izole edilebilmeleri ve tekrar kullanılabilirliklerindeki problemler, sodyum borhidrürün hidrolizi için izolasyonu kolay, tekrar kullanılabilirliği yüksek ve katalitikçe etkin heterojen katalizörler geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Bu tepkime için şimdiye kadar kullanılan heterojen katalizörler göz önüne alındığında büyük bir çoğunluğunun “klasik heterojen katalizörler” olarak adlandırılan metal boyutunun ve dağılımının kontrol altına alınmadığı katı yüzeyine tutturulmuş metallere veya hiç bir kararlaştırıcı ligant kullanılmadan direkt metal tuzunun kullanıldığı katalizörler olduğu görülmektedir. Heterojen katalizörler sınırlı bir yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle katalitik etkinlikleri kısıtlıdır. Bu kısıtlamanın önüne geçebilmek için nanokümlerin kullanılması gerekir. Geçiş metal nanokümleri birçok organik ve anorganik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır (Zahmakıran ve Özkar, 2010). Bu bağlamda sodyum borhidürün uygun metallere nanokümlerinin hazırlanıp etkin katalizör olarak kullanılması oldukça önemlidir.

Şöyle ki katı destekleyici yüzeylerine tutturulmuş bu tepkime için etkin metal nanokümlerinin hazırlanması tepkime kinetiğinin kontrolü açısından da çok büyük önem arz etmektedir. Bu projede hidroliz tepkimelerindeki aktivitesi bilinen nikel metalinin karbon katı destekleyicisi üzerine tutturulmuş nanokümleri hazırlanacak, ileri analitiksel yöntemlerle tanımlanacak bu nanokatalizörün sodyum borhidürün hidrolizinde katalitik etkinliği katalitik çevrim sayısı, ömrü, tekrar kullanılabilirliği gibi katalitik parametreler ve tepkime kinetiği göz önüne alınarak incelenecektir.

### **1.1.Enerji Kaynakları**

Dünya üzerindeki enerji kaynakları alternatif (yenilenebilir) ve klasik (yenilenemez) kaynaklar olarak ikiye ayrılır. Bu ayrıma işlemleri enerjilerin oluşumlarına bağlı olarak sınıflandırılır. Bu kaynaklar doğada depolanmış kaynaklar olarak görülmektedir. Ayrıca kaynaklara fosil (taşkömürü, doğalgaz, petrol. vb) yakıtlarda denilebilir. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada bir şekilde uzun süre tükenmeden kalacak kaynaklardır. Bu enerji kaynağı ekonomik ve çevreye zarar vermeyen teknolojilerle desteklendiğinde tükenmez bir enerji olarak faydalanılır.

### 1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Bu kaynakların bu şekilde isimlendirilmelerinin temel nedeni kullanıldıkça tükenmeleri, tekrar eski haline gelmesi için çok uzun zaman almasıdır. Yenilenemeyen ve sınırlı olan enerji kaynakları olarak tanımlanan kömür, petrol, doğalgaz ve nükleer enerjinin kullanımı, birçok açıdan çevresel olarak olumsuzluğu beraberinde getirmektedir (Uslusoy, 2012). Fosil yakıtlarının kullanımıyla ortaya çıkan olumsuzluklar bitki ve hayvan yaşamını; insanların sağlıklarını tehdit etmektedir. Ekolojik dengenin bozulmasını önlemek için mümkün olduğu kadar yenilenemez enerji kullanımından uzak durulması gerektiği bilim adamlarının yaptığı araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu sonuç ışığında enerji arzının sürekliliği yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmiştir.

Çizelge 1.1. Enerji kaynaklarının dünya enerji arzındaki payları (1973-2030)

Enerji Kaynakları (OECD)	1973 (%)	2008 (%)	2030 Tahmini (%)
Petrol	52.5	37.3	30
Kömür	22.6	20.9	16.6
Gaz	19	23.7	20.5
Nükleer	1.3	10.9	9.5
Hidro	2.1	2	3.9
Yenilenebilir Kaynaklar	2.5	5.2	19.5
Enerji Kaynakları (OECD)	1973 (%)	2008 (%)	2030 Tahmini (%)
Petrol	48.1	34.3	30.1
Kömür	28.5	32.6	28.8
Gaz	19.6	22.9	21.6
Nükleer	1.9	5.9	5.3
Hidro	1.8	2.2	2.4
Yenilenebilir Kaynaklar	0.1	2.1	11.8

### 1.1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları

Alternatif enerji kaynağı olarak adlandırılır. Doğada sürekli var olan, devamlılığı olan ve süregelen faktörlere dayanır. Bu enerji çeşidi temiz, çevre dostu ve yeşil enerji olarak da tanımlanmaktadır. Tanımlardan da anlaşılacağı üzere yenilenebilir enerji kaynakları dünyamızın geleceği için hayati önem taşımaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal süreçlerinde yenilenemeyen kaynaklara nazaran daha hızlı ve canlı sağlığına daha az zarar veren enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar hem daha ekonomik hem de çevreye zarar vermeyen teknolojilerle desteklendiğinde çevresel zararlarının önüne geçilmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Sanayileşme devriminden itibaren atmosfere verilen zararlar sonucu ortaya çıkan küresel iklim değişikliği sorununun önüne geçebilmek ve canlı yaşamına verilen zararı en aza indirmek amacıyla, son yıllarda tüm dünya ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarını destekleyen teknolojileri kullanmaya yönelmiştir (Öztaşkan, 2011). Doğada var olan enerji türleri: hidroelektrik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biokütle, okyanus kaynaklı dalga ve gel-git olarak sıralanabilir.

#### **1.1.2.1. Rüzgâr enerjisi**

Doğal enerji kaynakları kategorisinde bulunan rüzgârdan faydalanılarak enerji üretme yöntemidir. Geçmişten günümüze insanlar rüzgârın hangi zaman dilimlerinde estiğini tespit ederek kendiışlerinde kullanmışlardır. Rüzgârların oluşmasının nedeni, basınç farkından kaynaklı kütle hareketleriyle oluşur. Basınç farklılıkları yüksek basınçla alçak basınç arasında yer değiştiren hava hareketleriyle oluşur. Basınç farkından kaynaklanan bu kütle hareketi, rüzgâr olarak adlandırılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en gelişmiş, ticari açıdan en uygunu ve çevre sorunlarına neden olmayan enerji türü rüzgâr enerjisidir.

#### **1.1.2.2. Biyokütle enerjisi**

Biyomas enerji (biyoenerji) genel itibariyle güneş ışınlarının etkisiyle bitkisel ve hayvansal ürünler kullanılarak fotosentez yoluyla üretilen enerjidir (Şekil 1.1).

Biyokütle enerjisinin en önemli özelliği kolay depolanabilmesidir. Güneş ışınlarının etkisiyle açığa karbonu depolayabilme özelliğine sahip bir kaynaktır. Temel enerji kaynakları olarak; orman kökenli, tarımsal kökenli ve endüstriyel kökenli olarak üçe ayrılır.

Biyokütle enerjisinin her yerde üretilmesi önemli bir avantaj olarak algılanmakla birlikte kırsal kesimde sosyo ekonomik göstergelere olumlu yönde katkı sağladığı söylenebilir.



Şekil 1.1. Biyokütle kaynakları.

### 1.1.2.3. Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik enerji suyun durağan halden hareketli hale geçmesidir. Başka bir ifadeyle suyun potansiyel haldeyken yüksekte düşürülerek kinetik enerji kazandırılıp türbinlerden geçirilerek elektrik enerjisine dönüştürülme işlemidir.

Bir başka ifadeyle; barajlarda biriken suyun potansiyel enerji olarak depo edilerek sonrasında kinetik enerji kazandırılmış halidir. Başka bir ifadeyle suyun akışı ile elde edilen enerji türüdür.

Kömür ve petrole göre; hidroelektrik enerjisinin ağır basan ekonomik avantajları vardır. Bu avantajın en önemlisi; harcamanın bir seferde yapılması ve üretimin tükendikçe yapılabilmesidir. Hidrolik enerji Beyaz kömür olarak bilinir. Yenilenebilir özelliğiyle enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Ancak Hidrolik enerji santralleri belli coğrafik konumlarda, düzenli akım ve rejim özellikleri bulundurulmuş akarsuların üzerlerine inşa edilebilir olması ve üretilen elektriğin depolanamaması dezavantaj olarak görülebilir.



#### **1.1.2.4. Jeotermal enerjisi**

Jeotermal enerji, yerkürenin iç kısımlarında sıcaklığın etkisiyle ısınan su altı kaynakların yeryüzüne ulaşmasıyla açığa çıkan enerjidir. Bu enerji türü sürdürülebilir, tükenmez, ucuz ve çevre dostudur. Jeotermal enerji yararlanıp tükendikçe, kendi kendine yeniden oluşmaktadır. Yani tekrar tekrar yenilenmektedir.

#### **1.1.2.5. Güneş enerjisi**

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en güçlü kaynağa sahiptir. Güneş enerjisi, farklı yöntemlerle ısınma ve ısıtma işlerinde, elektrik üretiminde, yapay uydularda, güneş kuleleri gibi alanlarda kullanılır.

Güneş enerjisi, günümüzde daha çok sıcak su elde etmek için kullanılan bir yöntem olmakla birlikte binaların ısıtma ve soğutma sistemlerindeki alanlarda da kullanılabilir. Güneş enerjisinden faydalanmak için farklı sıcaklık (düşük, orta ve yüksek) değerlerinden ısı uygulamaları yapılmaktadır. Bu uygulamalar konut ve sera ısıtılmasında düşük sıcaklıklar, sanayi için gerekli su veya buhar elde etmek için orta sıcaklık, metal eritme fırınlarında yüksek sıcaklık kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık 300 °C üzerindeki sıcaklık değerleri için ışınların bir noktaya odaklanmasıyla gerçekleşir (Karamanav,2008).

#### **1.1.2.6. Dalga enerjisi**

Dalga enerjisi, okyanuslar ve denizlerde esen rüzgârların etkisiyle oluşan bir enerji türüdür. Bu enerji türü potansiyel ve kinetik enerjiye sahiptir. Rüzgâr ve güneş yardımıyla okyanuslarda ve denizlerde devasa dalgalar oluşmaktadır. Oluşan dev dalgalar sayesinde bir noktadan diğer noktaya binlerce ton su dalga halinde hareket etmektedir. Hareket eden dalgalar bu sayede yüksek enerji üretirler. Rüzgârların yüzeyde oluşturdukları sürtünmeler neticesinde dalgalar oluşur. Sürtünme ne kadar büyük olursa genel itibariyle dalgalarda o derece büyük olur. Büyük dalgalardan daha

fazla enerji elde edilmektedir. Rüzgâr hızındaki artışlar, direkt olarak dalga hızını etkilemektedir.

#### **1.1.2.7. Gel-git enerjisi**

Ay'ın çekim gücüyle denizlerdeki dalgalanmalar sonucu oluşan enerjiye denir. Başka bir tanımla ayın çekim etkisiyle deniz ve okyanuslarda su seviyesinin yükselmesi veya alçalmasıyla oluşan enerji çeşididir. Gel git enerjisiyle elektrik üretimi iki yöntemle üretilir. Suyun bir havuzda biriktirilme yöntemi ve dalgalar ile türbünleri döndürme yöntemi; bu iki yöntemle genel itibariyle potansiyel enerji elektrik enerjisine dönüştürülür. Kabaran deniz suyu, bir koya veya nehrin ağzına yapılan havuza doldurulur. Bu havuzların dolup boşalmasıyla enerji üretilir.

#### **1.1.2.8. Hidrojen enerjisi**

Dünyada giderek ağırlaşan çevre sorunları, küresel ısınma ve artan enerji ihtiyacı doğal olarak yenilenebilir, sürdürülebilir, yeşil ve temiz enerji ihtiyacı doğurmuştur. Hidrojen fosil yakıtlarının neden olduğu çevresel sorunlar yaratmaz. Yakıt olarak kullanıldığında sadece atmosfere su veya su buharı olarak atılmaktadır.

Alternatif enerji kaynakları arasında görülen hidrojen 21. yüzyılın en önemli enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojene olan talebin artmasının temel sebepleri; depolanabilmesi, temiz olması, kolayca taşınabilmesi, çevreci olması, karbon içermeme ve en önemlisi ekonomik oluşu gibi daha birçok özelliği sayılabilir.

##### **1.1.2.8.1. Hidrojenin özellikleri**

Hidrojen periyodik cetvelin ilk sırasında bulunan çekirdeğinde bir proton ve bir elektron bulunan bir elementidir.

Genel olarak hayvansal gıdalar ve nebati yağların içinde azot, kükürt, karbon ve oksijenle bileşik halde bulunur ve daha birçok mineral maddelerde bileşmiş halde görülebilir.

Hidrojenin tepkimeye girme isteği ortamın sıcak soğukluğuna veya katalizörlü katalizörsüz olmasına göre değişkenlik gösterebilir. Katalizörlü ve sıcaklık ortamda tepkimeye girme isteği soğuk ortama göre daha fazladır. Hidrojenin, CuO, NiO gibi birçok metal oksidi indergemesi, eletropozitif bir özellik taşıması, orta kuvvette bir indirgen olması, ametallerin çoğuyla doğrudan birleşmesi belirgin özellikleri arasında sıralanabilir (Toprak, 2006).

#### **1.1.2.8.2. Hidrojen üretimi ve üretim metodları**

Günümüzde hidrojen üretimi için kullanılan yöntemler, kömürün gazlaştırılması, petrolün kısmi oksidasyonu, Bor mineralinin hidrolizinden, termokimyasal çevrimlerden, doğalgaz buhar reformasyonundan elde edilmektedir. Son yıllarda en çok tercih edilen üretim yöntemleri kömür ve fosil yakıtlardan, doğalgaz ve petrol ürünlerinde eldesi yapılmaktadır.

##### **1.1.2.8.2.1. Temiz kömür**

Kömür gazlaştırılma işlemi iki şekilde mümkün olmaktadır. Gazlaştırma reaksiyonları sonucu ve kok kömürü üretimi sırasında uçucu maddenin parçalanma reaksiyonlarıyla eldesi mümkündür. Günümüz şartlarında kömürün ucuz bir yakıttır. Ancak gazlaştırma yöntemiyle üretilen hidrojen üretimi için kullanılan kömür maliyeti artırmaktadır. Kömürün gazlaştırılması yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve basınçta yapılan işlemler sonucu hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Bu işlem oksijen, su buharı, hidrojen ve karbondioksit gibi gazlarla reaksiyona girmesi sonucu elde edilmektedir.

Diğer taraftan, işlemin yüksek sıcaklık ve basınçta yapılması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle tercih edilen bir yöntem değildir. Kömürün gazlaştırılması genel itibairyle yüksek sıcaklıklarda kömürün buhar ve oksijenle reaksiyona sokularak gaz elde edilmesidir (Armaroli ve Balzani, 2011).

### 1.1.2.8.2.2. Buhar reformu

Hidrojen üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Yöntemin temeli buharla hidrokarbonların bir katalizör varlığında 750-1000 °C'de tepkimeye sokularak H<sub>2</sub> ve karbon oksitlerinin (CO<sub>x</sub>) elde edilmesidir.

Bu proseste gaz geçişinde fazla miktarda karbonmonoksit ihtiva etmektedir. Bu nedenle gaz akımından geçirilen karışım hidrojen ve karbondioksite dönüşmektedir. Bu dönüşüm sırasında hidrojen üretimi artmaktadır. Şift reaksiyonu, CO ve buhar arasındaki reaksiyonun tam olması için farklı sıcaklıklar kullanılır. Bu sıcaklıklar yüksek sıcaklık (300 °C -500 °C) ve düşük sıcaklıklar (200 °C) kullanılarak iki aşamadan oluşmaktadır. Dolayısıyla iki kademe olarak uygulanan yöntemin her bir kademesinde farklı katalizörler kullanılmaktadır.



Reaksiyonlarda açığa çıkan karbondioksiti uzaklaştırmak için birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler arasında membran separasyon, adsorbsiyon ve absorbsiyon metotları sayılabilir. Buhar reform yöntemiyle hidrojen üretiminde farklı hammaddeler kullanılabilir. Bu hammaddeler arasında benzin buhar reformu, , LPG buhar, metanol, doğal gaz (metan) ve etanol sayılabilir.

### 1.1.2.8.2.3. Doğalgaz (metan) buhar reformu

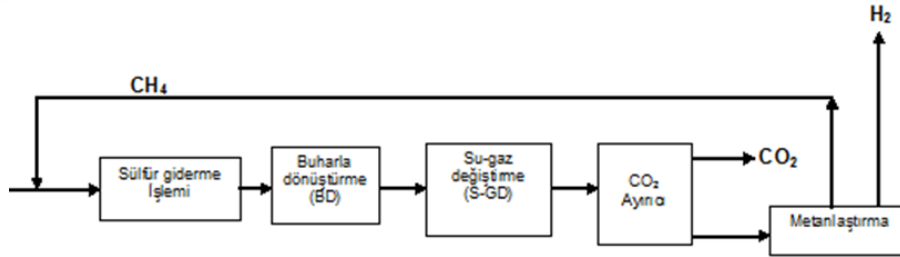
Bu yöntem, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen endotermik bir reaksiyondur. Günümüzde bu yönetime rağbet gösterilmesi doğalgazın ucuz olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak doğalgazın yenilenebilir bir enerjiye sahip olmadığı ve çevreye karbonmonoksit salması ilerleyen süreçlerde kullanımı azaltılacağı düşünülmektedir.

Buhar reformasyon yöntemiyle fosil yakıtlardan hidrojen elde edilebilir. Uygun sıcaklık (800 °C -900 °C ) ve basınçta (2,5 Pa) saf hidrojen oluşur. Buhar reformasyon yönteminde hidrojen zengin kaynaklar kullanılmaktadır. Hidrojen zengin olan

metanol, biyogaz, doğal gaz gibi klasik yakıt kaynakları kullanılır. Buhar reformasyon dönüşüm aşagıda belirtilen beş aşamadan oluşmaktadır.

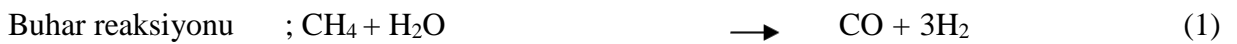
- Buharla dönüştürme
- Su- gaz değiştirme
- Kükürt giderme
- Karbondioksit ayırma
- Metanlaştırma

Kimyasal reaksiyon sonucunda elde edilen gaz dönüşüm yöntemi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2. Buharla dönüşüm yöntemi akım şeması.

Tepkime aşamaları;



Reaksiyon oluşması için çok fazla miktarda su girişi yapılmıştır. Toplam reaksiyon sonucunda büyük oranda hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Tepkime basamaklarında harcanan su buharı miktarı CO karbon kabında oluşan ürün karışımı, sıcaklık, basınç gibi parametreler tepkime dengelerini belirlemiştir (Şenol, 2010).

#### **1.1.2.8.2.4. Suyun elektrolizi**

Bilindiği üzere suyun doğrudan akım uygulanarak bileşenlerine hidrojen ve oksijenlerine ayrılmasına elektroliz denir. Suyun yaklaşık kütlece %11.2'si hidrojen içermektedir. Dünya bu yöntemle hidrojen üretiminin %20'sini karşılamaktadır. Ancak son zamanlarda çok az uygulama alanı bulmaktadır. Çünkü elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimi, doğalgazdan hidrojen üretimine göre oldukça yüksek maliyetli bir yöntemdir. Bununla birlikte özellikle hidrojen ekonomisi üzerine kurulacak enerji geleceği açısından elektroliz,potansiyel açıdan en iyi metod olarak karşımıza çıkar (Turner ve ark., 2004).

#### **1.1.2.8.2.5. Fotoelektroliz**

Fotoelektroliz, güneş ışınları kullanılarak suyun elektrolizi yardımıyla hidrojen üretimi olarak tarif edilebilir. Fotoelektrokimyasal hücre ısıık toplama sistemi olarakta bilinir. Homojen elektrolit içerisine yerleştirilmiş yarı iletken güneş enerjisine maruz bırakıldığında hidrojen ve oksijenin ayrışmasına yetecek kadar enerji üretebilir.

Burada güneş ışınları yardımıyla hidrojen ve oksijen ayrışır. Reaksiyon sonucunda açığa elektronlar elektrolite geçerken, oksijen açığa çıkaran reaksiyonun da elektron ihtiyacı karşılanmış olur (Archer ve Bolton,1990).

#### **1.1.2.8.2.6. Biyokütle gazlaştırma (piroliz)**

Biyokütleden gaz elde edebilmek için oksijensiz ortamda yakma işlemi olarak tanımlanır. Yakma işleminin ardından hidrojen elde edilir. Yakma işleminde kullanılan prosesler katı, sıvı veya gaz olabilir. Reaktör içine alınan prosesler yüksek sıcaklık ve düşük basınca maruz bırakılarak farklı gazlar üretilebilir. Bu işlem sonucunda azot, karbondioksit, metan ve hidrojen elde edilir. Gazların yüksek sıcaklık altında bulunmaları nedeniyle hidrojen içeriği artar. Piroliz işlemi sonucunda yüksek miktarda saf hidrojen elde edilir.

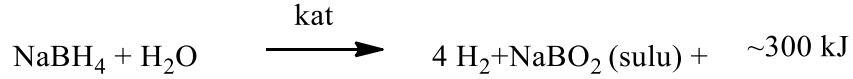
Piroliz de biyo küttele sınıvlaştırılarak biyo-oil sıvı ürünü oluşur. Elde edilen sıvı ürün türbin ve motorlarda direk olarak kullanılmaya elverişli değildir. Bir takım işlemlerden geçirildikten sonra kullanılabilir. Bu ürünün petrolden farkı biyo küttelede bulunan (karbonhidratlar ve lignin ) ürünün oksijenli bileşikler içermesidir. Bütün bileşikler farklı ürünlere dönüştürülebilir.

#### **1.1.2.8.2.7. Hidrojenin depolanması**

Hidrojenin bilinen en önemli özelliği taşınabilmesi ve depolanmasıdır. Ne yazık ki henüz günümüzde çok büyük enerjileri depoyabilmek için uygun bir yöntem bulunamamıştır. Ancak günümüzde hidrojen enerjisinin depolanması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; uygun nitelikli tanklar, yer altında depolama (maden ocaklarında ), doğal gaz için kullanılmış alanlar ve otomobillerde depolama şeklinde sıralanabilir.

Saf haldeki hidrojen sıvı ya da gaz olarak uygun nitelikli çelik tanklarda, fiziksel halde karbon nanotüplerde ve kimyasal halde hidrür şeklinde saklanabilmektedir. Gaz halindeki hidrojenin yüksek basınç altında uygun şartlarda depolanabilir. Bu da tank ağırlıklarında ciddi bir ağırlığa neden olmaktadır. Bunun yerine hidrojen gazını depolamanın en ucuz yolu daha önce kullanılmış petrol veya doğalgaz yataklarında depolamaktır. Sıvı halde hidrojeni depolamak için yüksek basınç ve soğutma işleminden geçirmek gerekir. Bu yöntem küçük ve orta ölçekli depolama için uygun bir yoldur. Ancak büyük depolama işlemi için maliyeti artırır. Bunun yanı sıra sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır.

Kimyasal olarak hidrojen hidrür ve Metal hidrür olarak depolanma özelliğine sahiptir. Ancak kendi ağırlıklarından dolayı önemli derecede sorunlar yaratmaktadır. Alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yüksek oranda depolama özelliklerine sahip olduğu için son zamanlarda bu alanda bir çok çalışma yapılmaktadır. Sıvı halde kullanılan kompleks borhidrürler arasında sayılan sodyum borhidrür temel esaslı çalışmalar yapılmaktadır. Aşağıda belirtilen tepkimede çözelti halinde, sodyum borhidrür, sodyum metaborata dönüşmektedir.



Sodyum borhidrürde hidrojen depolamanın en önemli avantajı sodyum borhidrür çözelti halindeyken yanıcı olmaması, kullanılan katalizörün tekrar kullanılmaya elverişli olması, hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi, sodyum borhidrürün ağırlıkça % 20 hidrojen depolama özelliğinin olması kaynaklanmaktadır.

Sodyum borhidrürün en önemli dezavantajı metaboratın tekrar  $\text{NaBH}_4$  dönüştürülememesidir.

## 1.2. Katalizör

Katalizör; bir kimyasal tepkime esnasında tepkimenin hızını arttıran, tepkimenin hızını arttırırken kendisi tükenmeden kalan ve tepkimenin stokiyometrik eşitliğini etkilemeyen maddeler olarak tanımlanabilir. Katalizör bir kimyasal tepkimeyi kendiliğinden başlatamadığı gibi yürüyen bir kimyasal tepkimeyi de sonlandırma yeteneği yoktur.

Katalizörler kimya sanayisinde önemli bir yere sahiptir. Nitekim üretim verimliliği ve tasarruf amacıyla birçok alanda kullanılmaktadır. Bir katalizörün endüstriyel sektörde kullanışlı olması için katalizörün kararlı olması, seçici olması ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir.

Katalizörler kullandıkları prosesler göre sınıflandırılır. Katalizörler katı, sıvı veya gaz halinde olabilirler. Endüstride kullanılan katalizörlerin çoğu katı ya da sıvı halde bulunabilir. Katalizörler aşağıdaki gibi gruplara ayrılmıştır. (Hagen, 2006).

- Biyokatalizör (enzimler)
- Heterojen katalizör
- Heterojenleştirilmiş homojen katalizör
  - a) Külçe katalizör
  - b) Destekli katalizör
- Homojen katalizör



- a) Geçiş metal bileşikleri
- b) Asit-baz katalizörü

Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünlerin aynı fazda bulunduğu katalizörlerdir. Bu tür katalizörlerde faz farkı olmaksızın katalizör ile substrat aynı ortamda bulunurlar. Homojen katalizörler distilasyon, iyon değişimi sıvı- sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ayrılırlar. Bu yöntemler heterojen katalizörlere göre daha karmaşık yapıdadır.

Heterojen katalizörler; genelde katı haldedirler. Bunlar gaz veya sıvı fazla temas halindedirler ve yüzeye tutunmaları, ürün kalitesinin yüksek olması nedeniyle kullanım alanları fazladır. Heterojen katalizörler yüksek dağılma derecesinden dolayı yüzeye daha aktif tutunma özelliğine sahiptir. Heterojen katalizörler santrifüjleme, süzme ya da süreç esansında kendiliğinden ayrılma gibi yöntemlerle uzaklaşabilirler.

Enzimler olarak da ifade edilen biyolojik katalizörlerin ise çoğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Enzimler, canlı organizmaların katalizörleridir ve endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörlerden daha kompleks yapılara sahip, çok daha fazla etkin ve seçicidirler. Yaşamı sürdürmek ve bütün biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için biyokatalizörler yani enzimler çok önemlidir (Şenol, 2010).

Homojen ve heterojen katalizörler etkinlik, seçicilik, geri kazanım ve maliyet gibi birçok katalitik parametre açısından birbirlerinden farklı özellikler taşırlar (Hagen, 2006; Can, 2013; Şenol, 2010).

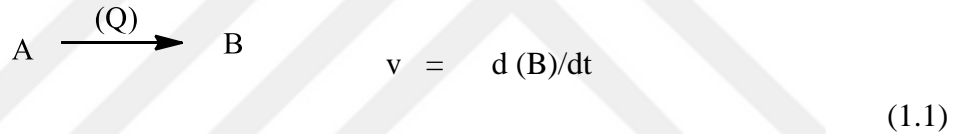
### **1.2.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler**

**Aktif bileşenler:** Genel olarak kimyasal reaksiyonları katalizleyen bileşenlerdir. Başka bir ifadeyle tepkimeleri gerçekleştiren etkenlerdir. Katalizörün etkinliğini arttırmak için ortama giren maddelerdir.

**Etkinlik:** Kararlılık, etkinlik ve seçimlik bir katalizörün performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Etkinlik tanım olarak belirli şartlar altında katalizörün hacim, birim ağırlık ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak belirtilir. Aktivite, reaksiyon için gerekli

olan yüzey alana, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Her bir katalizör için aktivite artma ya da azalmasının ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997).

Bir katalizörün katalitik aktivitesini tanımlamak için onun katalitik çevrim frekansını ifade eden TOF (Turnover Frequency) değeri hesaplanır. Katalitik çevrim frekansı, birim zamanda katalizörün molü başına ürünün mol sayısını belirtir. Yani TOF değeri bir mol katalizörün birim zamanda çevirdiği ürün miktarına eşittir. TOF değeri aşağıda verilen eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır. Eğer biz [Q] katalizörü ile N oranında A'nın B'ye dönüşümünü incelersek katalitik çevrim frekansı aşağıdaki eşitlikteki gibi verilebilir. Burada katalizörün mol sayısı [Q], katalitik hızı  $v$  ile belirtilmektedir. Bu eşitliğe göre (Eş. 1.1) yüksek hızın gözlemlendiği düşük katalizör derişimiyle gerçekleşen tepkimelerde daha yüksek bir TOF sayısı gözlenmektedir (Hagen, 2006; Shriver ve Atkins, 1999; Can 2013).



$$TOF = \frac{V}{(Q)} = \frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{katalizör mol miktarı} \times \text{zaman}}$$

Katalitik aktiviteyi tanımlamamıza yardımcı olan bir diğer önemli faktör ise katalitik çevrim sayısını ifade eden TON (turnover number) değeridir. Katalitik çevrim sayısı, katalizör molü başına ürünün mol sayısını ifade eder. Yani bu değer bize bir mol katalizör başına oluşan ürün miktarını vermektedir. Aynı zamanda bir katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilen değerdir. Bir mol katalizör zehirleninceye (deaktivasyonu) kadar dönüştürdüğü ürünün mol sayısı olarak da tanımlanabilir. Yukarıdaki A'nın B'ye dönüşüm reaksiyonunu düşünürsek çevrim sayısının denklemi (Eş. 1.2) aşağıdaki gibi olur (Hagen, 2006; Shriver ve Atkins, 1999; Can, 2013).

$$\text{TON} = \frac{(\text{B}) \text{ Ürünün mol miktarı}}{(\text{Q}) \text{ Katalizörün mol miktarı}} \quad (1.2)$$

**Seçicilik:** Katalizörün olası bir kaç tepkimeden olası birini gerçekleştirme olayıdır. Endüstride seçici katalizörler geliştirmek için ekonomik bir güdü vardır. Örneğin etilen oksit üretmek için etilenin oksijenle yükseltgenmesinde metalik gümüş katalizör olarak kullanıldığında tepkimeye, termodinamik açıdan şanslı, fakat oluşumu istenmeyen CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O eşlik eder. Katalizörün seçici olmayışı eten sarfiyatını arttırır. Dolayısıyla kimyacılar etilen oksit sentezinde daha seçici bir katalizörü bulmak için uğraşırlar. Seçicilik, termodinamik yönden tek ürünün tercih edildiği (H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>'den NH<sub>3</sub> oluşumu gibi) yalnız basit birkaç anorganik tepkime için göz ardı edilebilir (Shriver ve Atkins, 1999).

**Kararlılık:** Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel dayanıklılığı reaktördeki ömrünü belirler. Reaksiyonun kararlılığı ve ömrü bozunma, zehirlenme ve karbon çökmesi gibi birçok faktörden etkilenir (Hagen, 2006).

Katalizör seçiminde gözönünde bulundurulması gerekli nitelikler; (seçicilik > kararlılık > aktivite) olarak sıralaması tercih edilir (Hagen, 2006).

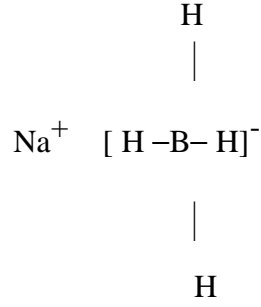
**Katalizör Ömrü:** Katalizörün çalışma ömrü katalizörün ekonomikliğini belirleyen en önemli faktördür. Ayrıca katalizörün tekrar tekrar kullanıldıktan sonra varlığını sürdürebilme yeteneğidir. Bazı katalizörler ilk hallerine kolayca dönüştürülebilir. Örneğin hidrokarbonları yüksek oktanlı yakıtlara çeviren yeniden oluşum tepkimelerinde kullanılan destekli metal katalizörleri zaman içinde karbonla örtülür. Çünkü bu katalitik tepkime küçük oranda dehidrojenlenmeyle birlikte yürür. Belirli zaman aralıklarında destekli bu metal parçacıkları, katalitik olayı keserek ve birikmiş karbonu yakarak temizlenir (Shriver ve Atkins, 1999).

### **1.3. Sodyum borhidrür ve özellikleri**

#### **1.3.1. Fiziksel özellikleri**

Alkali borhidrürler metal iyonlarının tetrahedral borhidrür iyonlarıyla çevrili olduğu kristal yapıda katılardır. LiBH<sub>4</sub> hariç NaCl tipi bir kafes yapısına sahiptir.

Titreşim spektrumu çalışmaları  $\text{CH}_4$  veya  $\text{NH}_4^+$ 'dan daha zayıf bağlanma olduğunu önermektedir. NMR spektrumu çalışmaları,  $\text{BH}_4^-$  iyonunun simetrik yapısına işaret etmektedir (Şekil 1.3). Sulu çözeltilerde  $\text{BH}_4^-$  iyonunun oluşum ısısı 12.4 kkal/mol olarak verilmiştir.



Şekil 1.3.  $\text{BH}_4^-$  yapısı.

Kuru havada kararlı olan ve nemle yavaş bir şekilde reaksiyona giren sodyum borhidrür (sodyum tetrahidroborat,  $\text{NaBH}_4$ ), kristal yapıda beyaz bir katıdır. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelge 1.2' de verilmektedir.

Çizelge 1.2. Sodyum Borhidrürün bazı fiziksel özellikleri (Adams, 1964)

Özellik	
Molekül ağırlığı, g/mol	37.89
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1.074
Na-B mesafesi, Å <sup>0</sup>	3.082
Lattice enerjisi, kkal/mol	168
	400 (bozunur)
Ergime noktası, °C	505 (1 MPa H <sub>2</sub> atmosferinde)
Kırılma indisi	1.547

### 1.3.2. Kimyasal özellikler

Sodyum borhidrürün reaksiyonları ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

#### Piroliz

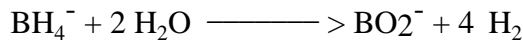
Sodyum borhidrürün farklı ortamlardaki pirolizi Çizelge 1.3’de verilmektedir. Moleküler hidrojenle değişim sadece yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Piroliz ortamına %1-2 borik asit ilavesi 400°C’deki bozunma üzerine ihmal edilebilir etki gösterirken, %50 bor oksit ilavesi hızı yavaşça artırır (Adams, 1964).

Çizelge 1.3. Sodyum borhidrürün pirolizi (Adams, 1964)

Ortam	Ağırlık değişimi sıcaklıkları, °C		Uçucu olmayan ürün
	İlk sıcaklık	Tamamlama	
Hava	294	420	NaBO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	503	-	Na, B*
H <sub>2</sub>	512	620	Na, B

#### Hidroliz

Sodyum borhidrür pH>9 olan sulu çözeltilerinde kararlıdır. Daha az alkali çözeltilerde hidrolizlenir (Eş 1.3). NaBH<sub>4</sub> normal sodyum borhidrüre göre daha hızlı hidrolizlenir (Adams, 1964).



pH = 3.8-14’de hidroliz hızı:

$$-d[\text{BH}_4^-]/dt = k_1 [\text{H}^+][\text{BH}_4^-] + k_2 [\text{BH}_4^-]$$

$$k_1 = 2,18 \times 10^{11} T [\exp(-4000/T)] \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$$

$$k_2 = 1,72 \times 10^7 T [\exp(-10380/T)] \text{ dak}^{-1} \quad (1.3)$$

Pek çok geçiş metali tozu (Ni, Co, Fe, Cu vb.) sodyum borhidrür hidrolizine katalizör etkisi gösterir. Schlesinger ve arkadaşları (Adams, 1964) bazı metal tuzlarının sodyum borhidrür hidrolizini katalizlediğini bulmuşlardır (Çizelge 1.4). Kobalt ve nikel tuzları özellikle önemlidir. Bu bileşiklerin borürlerinin (Co<sub>2</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B) oluşumunun etkili olduğu düşünülmektedir. Bor oksit, metal tuzlarına göre daha düşük hızda etkiler dolayısıyla köpürme daha azdır. Platin grubu metaller ince toz halinde hidrolizi hızlı bir şekilde katalizler.

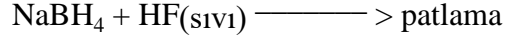
Çizelge 1.4. Sodyum borhidrür çözeltilerindeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzların etkisi

Bileşik	Yarılanma ömür, dakika
FeCl <sub>2</sub>	38
CoCl <sub>2</sub>	9
NiCl <sub>2</sub>	18
RuCl <sub>2</sub>	0,3
RhCl <sub>2</sub>	0,3
PdCl <sub>2</sub>	180
OsO <sub>4</sub>	18,5
IrCl <sub>4</sub>	28
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1

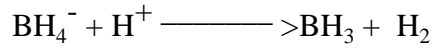
### Protoliz

Hidrojen halojenürlerle hidrojen halkojenürlerle (chalcogenides) bunların türevleriyle ve diğer proton donörlerle oluşur.

## Hidrojen halojenürlerle



Bilyeli değirmende kuru olarak veya diglim içinde HCl ile öğütülerek, klorbenzen süspansiyonundaki sodyum borhidrüre dikkatli sülfürik asit ilavesiyle, eteral çözücünde hidrojen klorür veya sülfürik asit işlemiyle diboran oluşur.



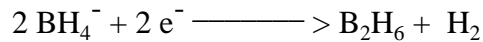
Asitlerle olan bu reaksiyon olefinler varlığında olefin hidroboranlanır ve trialkil boran oluşur. Kuvvetli asitlerle (derişik sülfürik asit, fosforik asit veya metasülfonik asit) veya Lewis asitleriyle çok toksik ve yanıcı olan diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) açığa çıkar.

## Alkol ve merkaptanlarla reaksiyonları

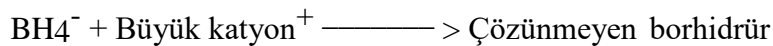
Alkollerle alkoksiborat (merkaptanlarla alkiltiyoborat) ve hidrojen verirler. Reaksiyon hızı borhidrüre bağlı ana katyonun yani sodyumun asitlik derecesine bağlıdır. Değiştirilen hidrojen sayısı alkolün ana gövdesine bağlıdır. Metanol ile sıcaklık artınca bozunur. Alkali ilavesi kararlılığı artırır.

## Oksidasyon

Alkali metal borhidrürün anodik oksidasyonu aşağıdaki bağıntı uyarınca diboran verir.



## Metatez



Bu özellikten yararlanılarak pek çok metal hidrür sodyum borhidrürden başlayarak hazırlanabilir.

### **Organik bileşiklerin indirgenmesi**

Sodyum borhidrür çok kuvvetli bir indirgendir ve redoks potansiyeli pH = 14'de 1.24 V'dur.

Çok sayıda katyon ve anyonu indirger, iyonun karakterine ve koşullara bağlı olarak çeşitli ürünler verir:

- Metal iyonunun değerliğini düşürür (Fe(III)-Fe(II)).
- Metal iyonunu metale indirger (platin grubu metallerin tamamı, kadmiyum, cıva, kurşun, gümüş ve altın).
- Metalik borür oluşturur (CrB<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>B, Ni<sub>2</sub>B).
- Hidrür oluşturur (GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>, BiH<sub>3</sub>).
- Kükürt dioksit veya sodyum hidrojen sülfiti ditiyonite dönüştürür.
- Aldehitleri, ketonları, asit klorürleri ve iminleri ester, epoksi, amid, nitril ve nitro grupları varlığında indirger (Çizelge 1.5).

Bu özelliğiyle, soy metallerin geri kazanılmasında, sudan toksik metallerin giderilmesinde, çok ince metal tozlarının hazırlanmasında, metal veya metal olmayan taşıyıcılara elektriksiz metal ve metal borür kaplamada ve ditiyonit oluşturarak kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılır. Çeşitli katkılarla indirgeme gücünün değiştirilmesiyle ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Sodyum borhidrür diğer borhidrürlerin üretiminde (Li, K, Ca, Zn, NR4 vb.) başlangıç maddesidir (Örs ve ark., 2006).



Çizelge 1.5. Değişik borhidrürlerin indirgeme güçleri (Adams, 1964)

Bileşik	NaBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> +AlCl <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub> +LiBr	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Asitler	-	++	-	++
Asit klorürler	++	++	++	-
Anhidritler		++		
Disülfürler		++		
Epoksiler	++	++		
Esterler	-	++	+	+
Ketonlar	++	++	++	++
Nitriller		++		++
Nitro bileşikleri	-	-	-	-
Olefinler	-	++		
Tuzlar	-	-	-	-
Sulfonil klorürler		++		

\* 25-75°C. ++ hızlı reaksiyon, + orta hızda reaksiyon, - çok yavaş veya ihmal edilebilir reaksiyon.

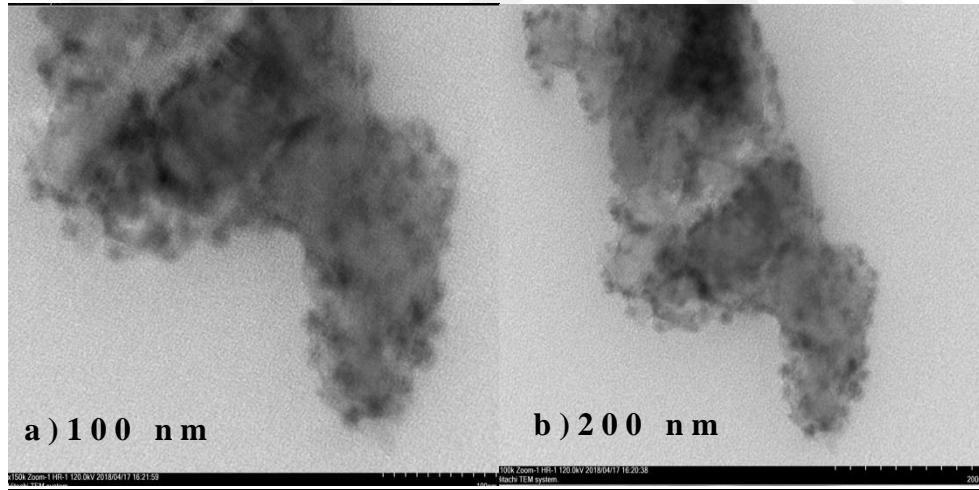
#### 1.4. Destekli metal nanopartikülleri

Metal nanopartiküller; zeolitler, karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, polimerler, mineraller ve metal organik kafes yapılar (MOF) gibi boşluklu yapılara hapsedilerek katalitik reaksiyonlarda topaklaşmayı engelleyerek kinetik olarak tepkimenin kontrolünü sağlar. Dahası son zamanlarda destekli metal nanopartikül yüzeyinden yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen yöntemler tanecik boyut kontrolü sağladığı için bilinen klasik destekli katalizörlere göre çok daha aktif katalizörler oldukları görülmüştür (Peng ve ark., 2010; Mazumder ve Sun, 2009).

Destekli metal nanopartiküllerin klasik sentez yöntemleri kimyasal indirgenme ve ardından iyon değişimi (Zahmakıran ve Özkar, 2009a; Zahmakıran ve Özkar, 2010) veya termal indirgenme (Kato ve ark., 2004; Su ve ark., 2007), emdirme (Choi ve ark., 2008), çöktürme (Barau ve ark., 2008), biriktirme-çöktürme (Haruta ve ark., 1993), ters misilleme emülsiyonlarından çöktürme (Martinez ve Prieto, 2007), fotokimyasal

yöntem (Zhang ve ark., 2004) ve elektrokimyasal indirgeme yöntemidir (Dominguez-Dominguez ve ark., 2007). Kimyasal buhar depolama (CVD: Chemical Vapour Deposition) ve atomik katman depolama (ALD: Atomic Layer Deposition) gibi gaz fazı tekniklerinde soy metal nanopartiküller gözenekli maddelere hapsedilerek kullanılabilir. Ancak, CVD'de reaksiyon emisyonunun kendiliğinden olmamasından dolayı kabuk içine hapsedilen bileşikler ve sıklığının kontrolü yeterince sağlanamamaktadır. CVD'nin aksine ALD daha yeni bir teknik ve koruyucu bir tabaka sağlayarak desteklenen katalizörün modifikasyon sonrası atomik olarak kontrol edilebilmesine olanak sağlar. Tabaka-tabaka bırakma özelliğiyle koruyucu tabaka kalınlığının kontrol edilebilmesi, ALD'nin hem metal hem de metal oksit katalitik malzemelerin sentezi ve uygulamalarında kullanımını arttırmıştır. (Jiang ve ark., 2008; Feng ve ark., 2010; Hsu ve ark., 2011).

Şekil 1.4'te kararlaştırılmış nikel nanopartiküllerinin taze hazırlanmış ve sodyum borhidrürün hidrolizinde beşinci kez kullanımı sonrasındaki TEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 1.4. Kararlaştırılmış Ni nanokümelerinin TEM görüntüleri.

Laboratuvar şartlarında reaksiyona girmeden hazırlanmış numunenin 100 nanometredeki TEM görüntüleri ile nikel nanokümelerinin reaksiyon sonucu 200 nanometredeki oluşan TEM görüntüleri göstermektedir. Başka bir ifadeyle nikel nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinde 5. kez kullanıldıktan

sonraki TEM görüntülerini göstermektedir. TEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere nikel nanoküpleri sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesinde 5. kez kullanıldıktan sonra kısmen kümeleştiği görülmektedir.





## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Hua ve ark. (2003), Schlesinger ve Brown'un hazırlama yöntemine benzer bir yöntem ile hazırladıkları Ni borür katalizörler ile çalışmışlardır. Hua ve arkadaşları, Ni(II)Cl<sub>2</sub>'nin sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile oluşan siyah çökeltilerin katalitik aktivitelerinin, uygulanan ısıl işleme bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. 80°C'de hava bulunan bir ortamda ısıl işleme tabi tutulan Nikel borür (Ni<sub>1.5</sub>-2B) ve taze hazırlanmış ve hiçbir ısıl işleme tabi tutulmamış olan Nikel borid (Ni<sub>1.8</sub>B) benzer bir kompozisyona sahip olmuştur. 150°C'de vakum altında ısıl işlem uygulandığında ise kompozisyon Ni<sub>4</sub>-5B olacak şekilde elementel nikel içeren kristal faza sahip olmuştur (Hua ve ark., 2003).

Metin ve Özkar (2006; 2007) sulu çözeltide nikel(II) asetilasetonatin sodyum borhidrür ile indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiş nikel(0) nanoküpleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanmışlar ve reaksiyonun katalizör derişimine göre birinci dereceden, substrat derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri katalizörlerin ilgili reaksiyon için saf nikel katalizörlere ( $E_{akt}=73$  kJ/mol) göre daha düşük aktivasyon enerjisine ( $E_{akt}=54$  kJ/mol) sahip olduğunu bulmuşlardır.

Bir başka çalışmada ise filament halindeki Ni, polimerik yapı ile karıştırılarak Ni köpük adı verilen katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin dayanıklılığı incelenmiş ve 200 döngü sonrasında katalizör yüzeyinde bazı birikmelerin olduğu ve H<sub>2</sub> üretim hızlarının düştüğü tespit edilmiştir. Yapılan XRD ve XPS analizlerinde bu yapıların Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O, potasyum borat bileşigi (KB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ve bor oksit olduğu görülmüştür (Kim ve ark., 2004a).

Kim ve ark. (2004b)'ye ait bir başka çalışmada ise polimerik yapılar ile Ni, filament halindeki nikel ve kobalt karıştırılmış ve elde edilen katalizörler birbirleri ile karşılaştırılmıştır. En yüksek H<sub>2</sub> üretim hızı kobalt ile hazırlanan katalizörde, daha sonra ise sırasıyla filament halindeki nikel ve nikelde elde edilmiştir. Bunun üzerine Filament

nikel ile kobalt karıştırılarak denemeler yapılmış ve %20 oranında filament nikelin kobalt ile karıştırılmasının hidrojen üretim hızını daha da arttırdığı tespit edilmiştir.

Liu ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada Ni ve Co bazlı katalizörlerin performanslarını incelemişlerdir. Ni katalizörler için dört farklı Ni kaynağı ile denemeler yapmışlar ve en yüksek hidrojen üretim hızına Raney Ni ile yapılan çalışmada ulaşmışlardır (Çizelge

2.1)

Çizelge 2.1. Farklı Ni kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin 293K'deki performans özellikleri (Liu ve ark., 2006)

Katalizör	Hidrojen üretim hızı (ml/dak/g katalizör)
NiCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	9.8
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	34.7
Ni <sub>2</sub> B	18.3
Raney Ni	228.5
NiCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	9.8

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Nikel(II) klorür hegzahidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2%), sodyum-borhidrür (SBH, 98 %), aktif karbon (AC) alındı. Deneylerde kullanılan kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich gibi firmalardan satın alındı. Bütün işlemlerde saf su kullanıldı. Saf su musluk suyundan cihazdan geçirilerek saflaştırma işlemi yapıldı. Deneylerde kullanılan cam malzemeler asetonla temizlenerek saf suyla yıkandı. Yıkama işleminin ardından cam malzemeler 100 °C'ye ayarlanmış fırında kurutuldu.

##### 3.1.2. Deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Nüve FN 300 marka etüv (0-2500C)
- Mido/2/AL marka etüv (0-2500C )
- Heidolph MR 3002 marka mağnetik ısıtıcılar

Nikel nanokümlerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

TEM analizleri, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- Hitachi TEM

XPS analizi, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- Specs-Flex

XRD analizi, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- PANalytical-Empyrean

ICP-OES analizi, DAYTAM merkezi araştırma laboratuvarında;

- Apilent7800 ICP-MS

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Metal nanokatalizörün hazırlanması ve tanımlanması

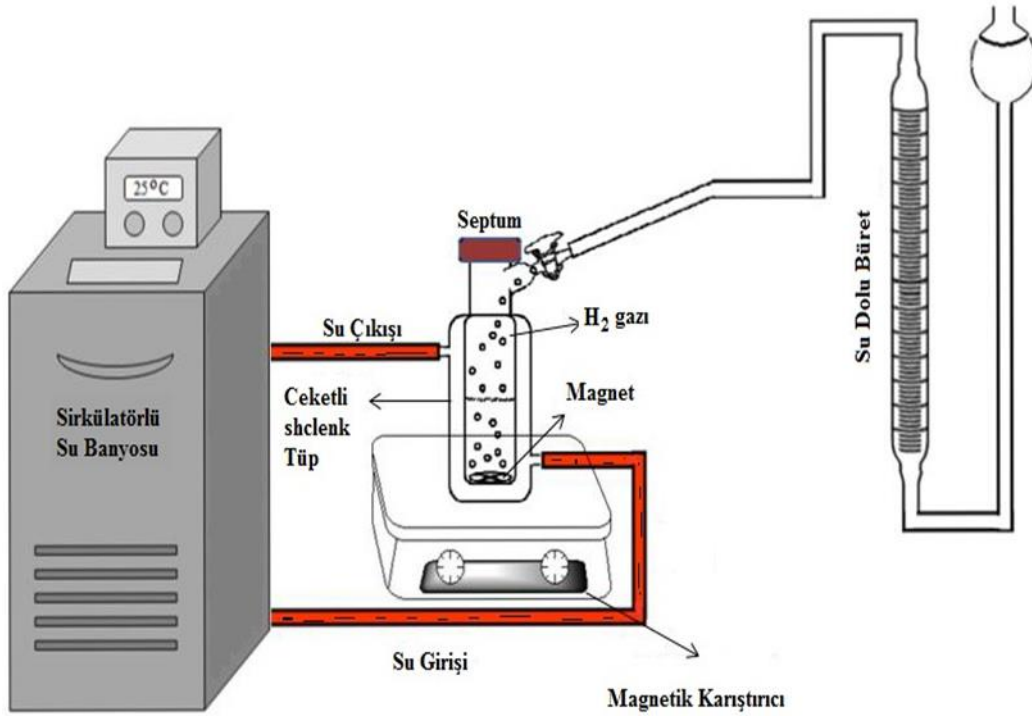
Çalışmada katı destek maddesi olan aktif karbon üzerine tutturulmuş nikel metal nano kümeleri çözelti fazında metal tuzunun destekleyici katı yüzeyine depolanması ve daha sonra  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak indirgenmesiyle oluşturuldu.

Oluşturulan katalizörün % 2 lik Ni(II) içermesi için  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan 11.57 mg alınarak 5 mL suda çözüldü. Daha sonra 140 mg Aktif karbon tartılarak hazırlanan sulu çözelti kabına eklendi. Kabın içine magnet konularak ağzı parafinle kapatıldı. Ağzı kapatılan kap karıştırma hızı 400 rpm 'e olan karıştırıcının üzerine konularak 2 saat süreyle karıştırıldı. Karıştırma işleminin ardından hazırlanan katalizör, reaksiyonlarda kullanılmak üzere uygun bir yerde muhafaz altına alındı.

Katalitik reaksiyonlar için Şekil 3.1' deki düzenek kullanıldı. Hazırlanan katalizör, sodyum borhidrürün tam dehidrojenlenme tepkimesinde kullanıldı. Açığa çıkan hidrojen gazının gaz çıkış hızları ve dönüşüm değerleri incelenerek katalitik etkinliğin en yüksek olduğu Nikel metali nanokümleri belirlendi.

Elde edilen katalitik malzemenin XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), XRD (X- Işınları Kırınımı), ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlandı. Bu analitiksel yöntemlerden XPS; metalin indirgenme sonrası yükseltgenme basamağının incelenmesi ve yüzey kompozisyonun belirlenmesi, TEM; metal nano kümelerinin parçaçık boyutu analizi, ICP-OES; katı destek yüzeyine tutturulan kütlece metal yüzdesinin belirlenmesi, XRD; metal nanokümlerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin Kristal yapısının incelenmesi amacıyla kullanıldı.





Şekil 3.1. SBH'nin hidroliz sonucunda açığa çıkan gaz ölçmek için kullanılan sistem.

### 3.2.2. Ni@nano -C katalizörünün Sodyum-borhidürürün hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Katalizör miktarı ve SBH miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit bir değerde alındı. Sadece katalizörün farklı sıcaklıklarda katalitik etkisi incelendi. 28.16 mg (100 mM)  $\text{NaBH}_4$  bir kaba alınarak 4 ml saf su eklendikten sonra gaz çıkışı bitene kadar 400 rpm karıştırıcıda karıştırıldı. Gaz çıkışı sonlandıktan sonra üç kez 10' ar ml saf suyla yıkanarak süzgeç kâğıdına süzüldü. Süzülükten sonra petri kabına alınarak sıcaklığı 100 °C ayarlanan vakumlu evaporatörde 1 saat kurutuldu. Kurutulan maddeden 100 mg tartım yapılarak schlenke konuldu. Schlenkin içine magnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk içerisine 4 mL saf su ilave edildi. Sistemin termal dengeye gelmesi için 15 dakika karıştırıldı. Termal dengeye gelen sisteme 1 ml saf su içerisinde çözülmüş 19.28 mg  $\text{NaBH}_4$  enjektör yardımıyla enjekte edilerek gaz çıkışı gözlenerek veriler kayıt edildi. Diğer sıcaklıklar için (35°C, 45°C ve 55°C) de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkülatörün sıcaklığı

belirlenen sıcaklığa ayarlanarak Ni@nano -C katalizörünün sıcaklığa bağlı olarak katalitik etkinliği incelendi.

### **3.2.3. Ni@nano-C katalizörünün sodyum-borhidrürün hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi**

Katalizör miktarının SBH hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; SBH miktarı ve sıcaklık değerleri sabit tutularak işlemler yapıldı. 50 mg (2,91 mM) Ni@nano -C, Şekil 3.1' deki sistemde ceketli Schlenk içerisine konuldu ve üzerine 4 mL saf su eklendi. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak 15 dakika boyunca termal dengeye gelmesi için beklendi. Termal dengeye ulaşan muhtevanın içerisine, 1 mL saf suda çözülmüş olan 19.28 mg NaBH<sub>4</sub> enjektör yardımıyla ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp açığa çıkan gazın tamamen büret içerisindeki suyu itmesiyle gaz hacmi zamana karşı açığa gaz sonlanana kadar kaydedildi. Diğer katalizör miktarları {75 mg(4,37 mM), 100 mg(5,82 mM) ve 125 mg(7,28 mM)} için de aynı işlemler yapılarak katalitik etkinlikleri incelendi.

### **3.2.4. Ni@nano-C katalizörünün sodyum-borhidrürün hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sodyum-borhidrür derişimlerine bağlı olarak incelenmesi**

SBH'ın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı ve sıcaklık sabit bir değerde tutuldu. 100 mg Ni@nano-C Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli Schlenk içerisine konuldu ve üzerine 4 mL saf su eklendi. Schlenk içerisine mağnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye gelmesi için 15 dakika beklendi. Termal dengeye ulaşan muhtevanın içerisine 1 mL saf suda çözülmüş olan 19.28 mg SBH enjektör yardımıyla ilave edildi ve Schlenkin ağzı septumla kapatılıp açığa çıkan gazın tamamen büret içerisindeki suyu itmesiyle gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar açığa çıkan gaz gözlenerek veriler kaydedildi. Diğer SBH derişimleri (50 mM, 150 mM ve 200 mM) için de aynı işlemler yapıldı.

### **3.2.5. Ni@nano -C katalizörünün sodyum-borhidrürün dehidrojenlenmesi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliği**

Şekil 3.1'deki ceketli Schlenke 200 mg Ni@nano -C konuldu ve üzerine 4 mL saf su ilave edilerek Schlenke magnet konulup sirkulator sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye ulaşması için beklendi. Termal dengeye ulaşan sistemin içerisine 1 mL saf suda çözülmüş olan 19.28 mg SBH (100 mM) ilave edildi ve Schlenkin ağızı septumla kapatılıp açığa çıkan gazın tamamen büret içerisindeki suyu itmesiyle gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar açığa çıkan gaz miktarı gözlenerek veriler kaydedildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra septum çıkarıldı ve Schlenkteki muhteva süzülerek katalizör üç defa 10'ar ml saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 100 °C'de vakumlu etüvde bir saat bekletildi. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra Şekil 3.1'deki sistemde görülen schlenke konularak daha önce uygulanan işlemin aynısı toplam katalitik çevrim sayısı 4 olacak şekilde uygulandı.

### **3.2.6. Ni@nano-C katalizörünün sodyum-borhidrürün hidrolizi tepkimesinde recycle deneyi**

Şekil 3.1'deki ceketli Schlenke 100 mg Ni@nano-C konuldu ve üzerine 4 mL saf su ilave edilerek Schlenke magnet konulup sirkulator sıcaklığı 25 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye ulaşması için 15 dakika bekletildi. Termal dengeye ulaşan muhtevanın içerisine 1 mL saf suda çözülmüş olan 19.28 mg SBH (100 mM) ilave edilerek Schlenkin ağızı septumla kapatılıp açığa çıkan gaz su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkış miktarı sonlanana kadar veriler not edildi. Gaz çıkışı sonladıktan sonra karıştırıcı durdurulup septum açılarak büretteki gaz boşaltıldıktan sonra 19.28 mg SBH (100 mM) ilave edilerek Schlenkin ağızı tekrar septumla kapatılıp karıştırıcı açılarak açığa çıkan gaz, su dolu büretteki ilerleyişine göre zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Aynı yöntemle 4 çevrim daha yapılarak toplamda çevrim sayısı 5 olacak şekilde katalizörün çevrimdeki katalitik etkinliği incelendi.

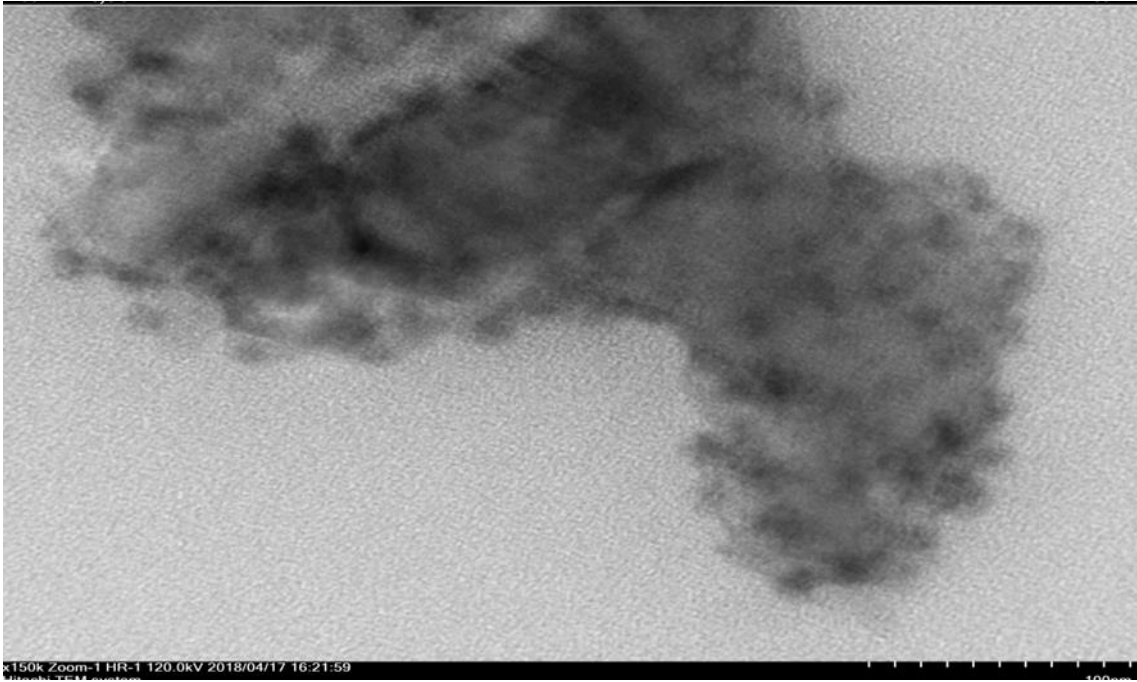


## 4. BULGULAR

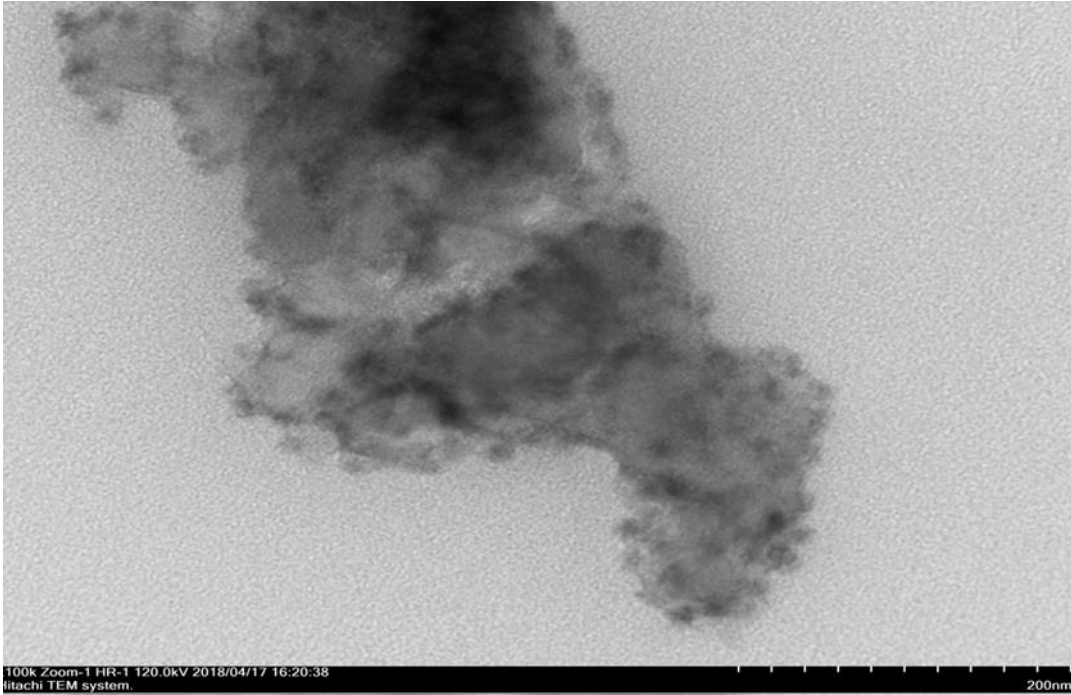
### 4.1. Nikel Nanokümellerinin sentezi ve tanımlanması

Aktif karbon (C) üzerine Nikel(0) nanokümelleri; sulu fazda Ni(II) tuzunun katı yüzeyine tuturularak indirgeme işlemi yapıldı. İndirgenme işlemi SBH çözletisi kullanılarak gerçekleştirildi. İndirgenme işleminden sonra Ni(0) nanopartiküllerin hazırlanmasında takip edilen metod sıcaklık, parçacık büyüklüğü ve dağılımı indirgeyeci (SBH )gibi parametreleri dikkate alınarak morfolojik tanımlamalar yapıldı. Yapılan işlemler sonucunda katalitik olarak elde edilen malzemeler XRD, XPS, ICP-OES ve TEM gibi analitik yöntemler kullanılarak gerekli tanımlamalar yapıldı.

Hidroliz tepkimesinden elde edilen TEM görüntüleri Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmektedir.

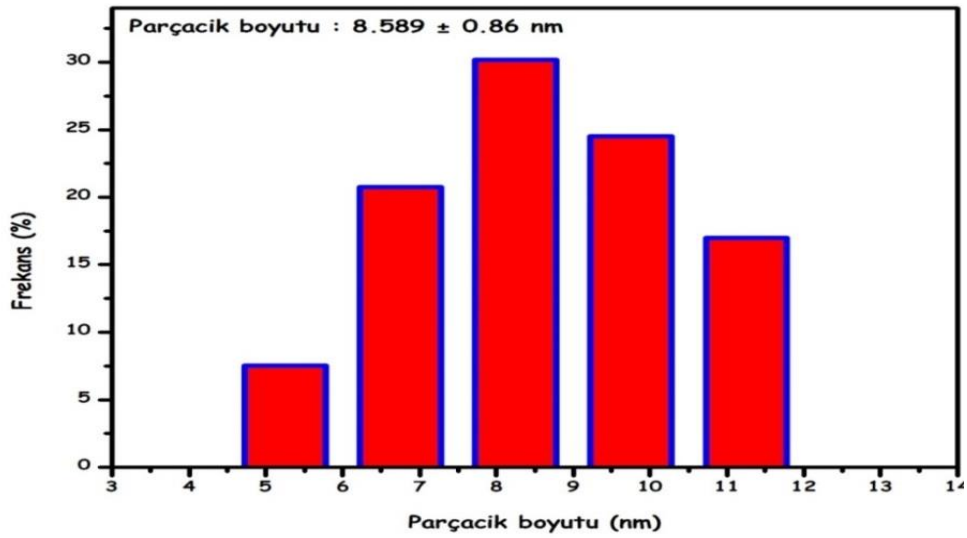


Şekil 4.1. Ni@-C nanokatalizörüne ait 100 nm ölçekli TEM görüntüsü.



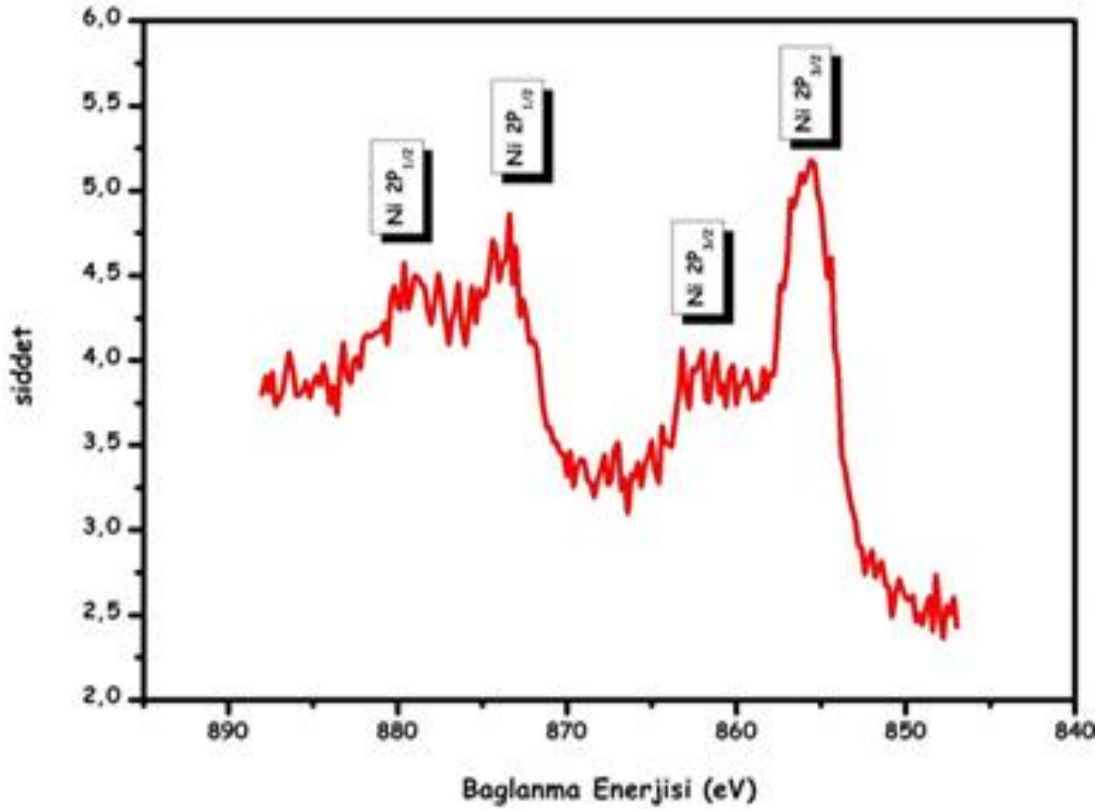
Şekil 4.2. Ni@- nanokatalizörüne ait 200 nm ölçekli TEM görüntüsü.

Şekilde verilen TEM görüntülerinde görülen Ni(0) nanopartiküllerinin boyutları yaklaşık 100 tane parçacık tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak Şekil 4.3’de verilen parçacık boyut histogramı oluşturulduğunda, Ni@-C için ortalama parçacık boyutu 8.59 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Ni@-C nanokatalizörüne ait parçacık boyut histogramı.

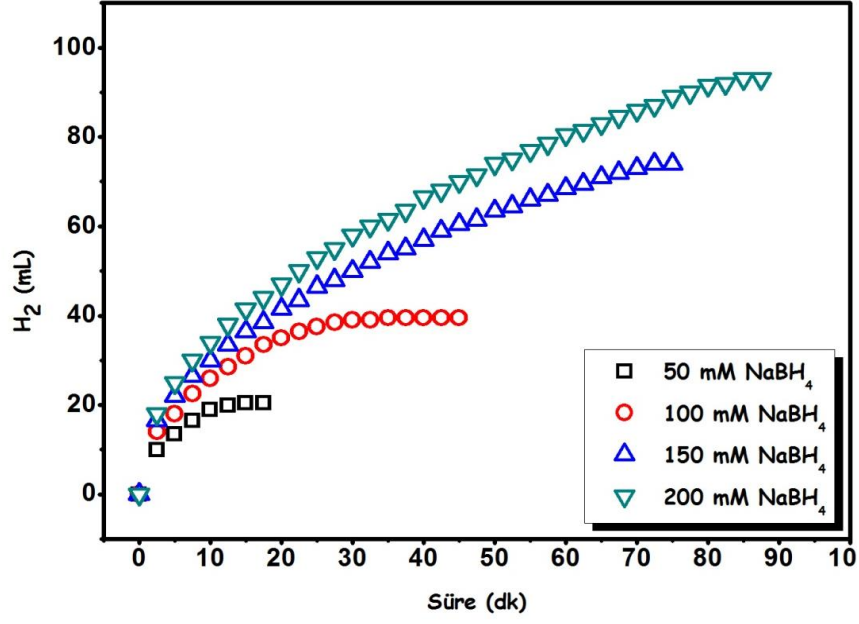
Ni@nano-C katalizöründeki Ni metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4’de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda yaklaşık olarak 853 eV’da belirgin bir pik görülmektedir.



Şekil 4.4. Ni@-C nanokatalizörüne ait XPS Spektrumu.

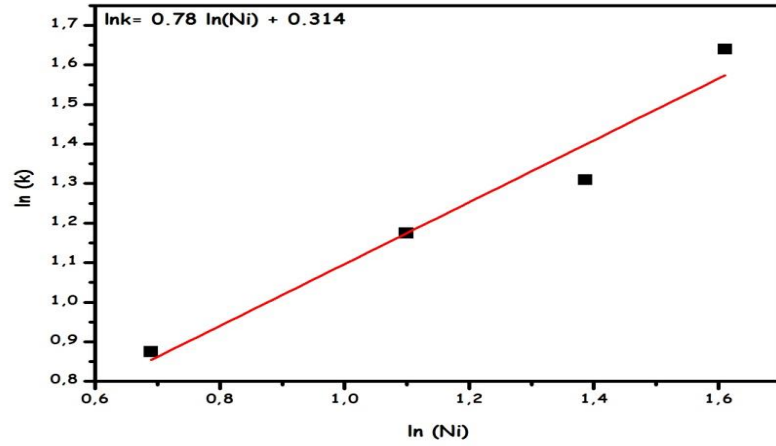
#### 4.2. Ni@nano -C katalizörlüğünde sodyum-borhidrürü hidrolizinin kinetik çalışmaları ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi

Katalizörün katalitik tepkimeye etkisini anlamak için farklı derişimlerdeki (50 mM, 100 mM, 150 mM ve 200 mM.) Ni@nano -C katalizörleri hazırlanarak her bir parameter için açığa çıkan hidrojen gaz hacminin zamana karşı grafiğı Şekil 4.5’ de belirtilmiştir.



Şekil 4.5. SBH'ın hidrolizinde zamana karşı açığa çıkan H<sub>2</sub> miktarı.

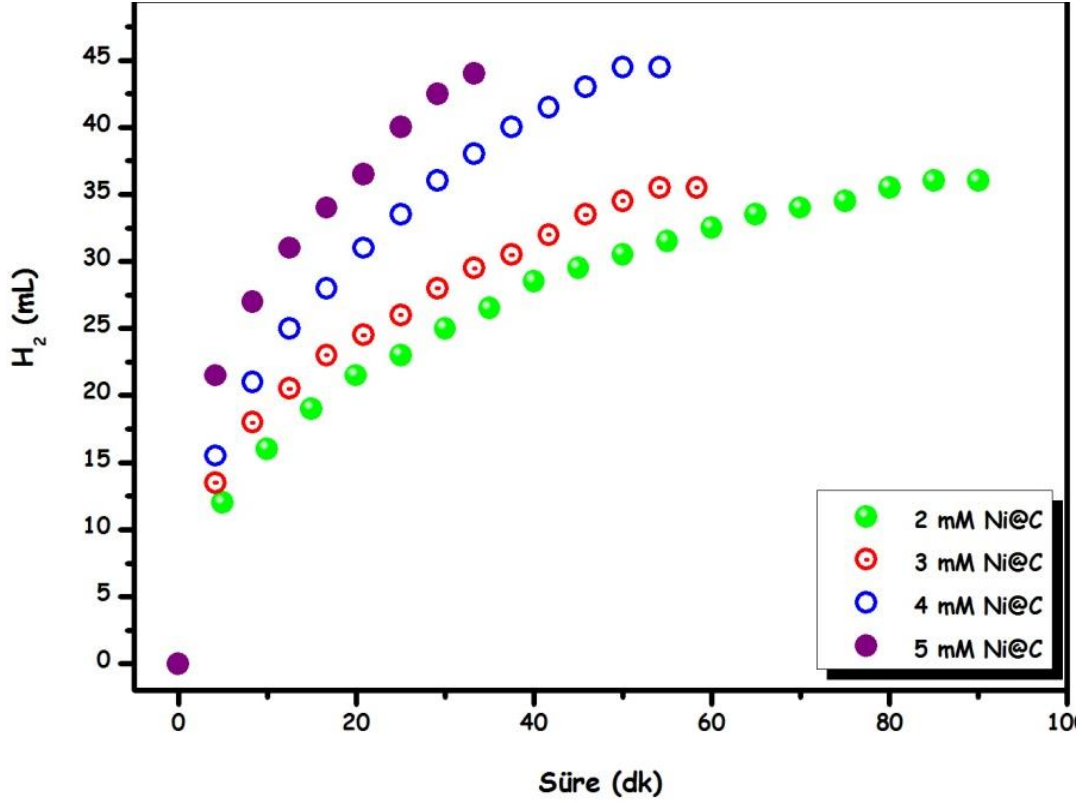
Şekil 4.6'daki grafikten her bir Ni@nano –C katalizör derişimi için hız değeri hesaplandı. Hesaplanan değerler  $\ln(k)$ 'ya karşı  $\ln(\text{Ni})$  eğrisi çizildi. Çizilen doğrusal eğrinin eğimi yaklaşık 0.78 olarak hesaplandı. Bu eğim değeri katalizör derişiminin kaçınıcı dereceden ilerlediğini göstermektedir. Eğimden de anlaşılacağı üzere katalizör derişim açışından 0.78 dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.6 Her bir Ni derişimi için hesaplanan hıza karşı Ni derişiminin logaritmik eğrisi.

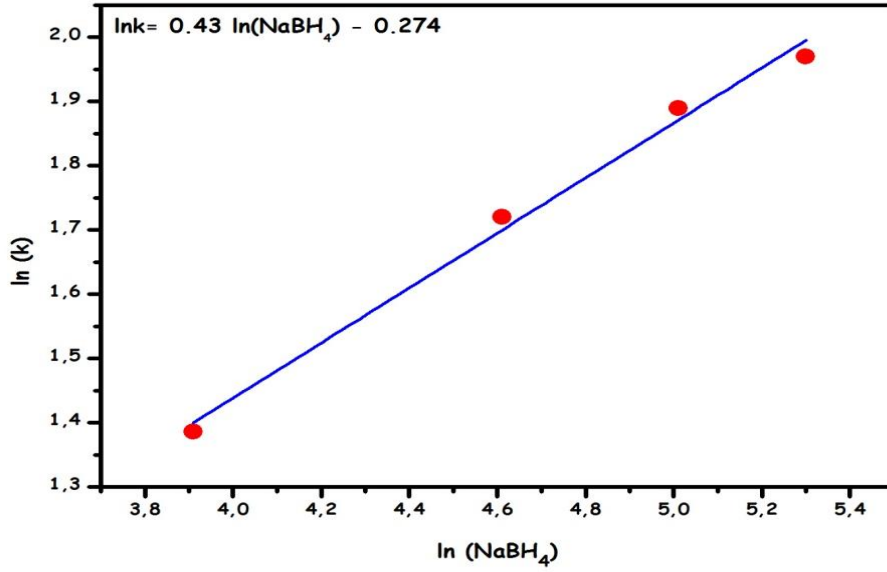


Sodyum borhidrür hidroliz tepkimesinde farklı miktarlarda SBH 'ın katalitik tepkimesinde etkisini anlamak için farklı derişimlerde SBH hazırlanarak açığa çıkan hidrojen gazın hacmi Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



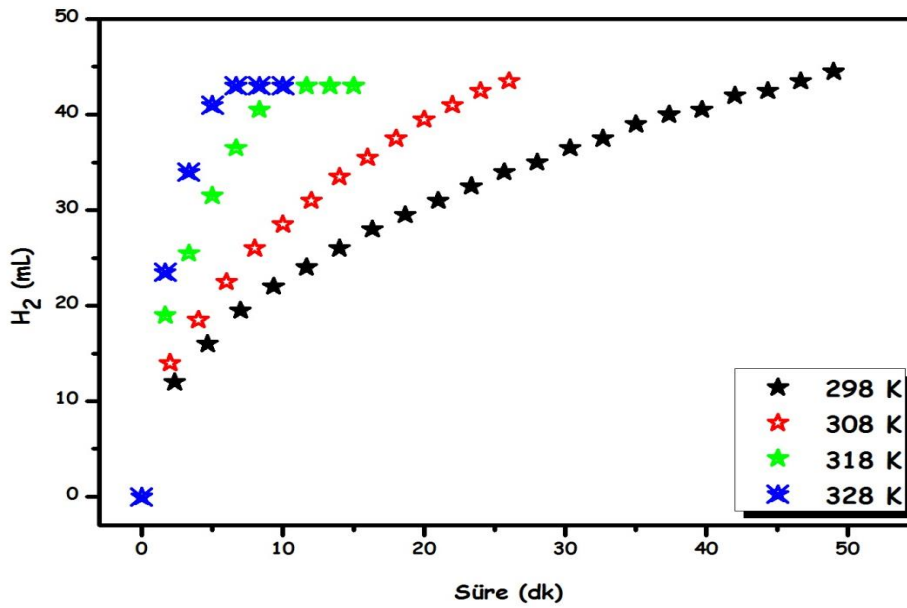
Şekil 4.7. SBH’ın farklı derişimleri için açığa çıkan gaz miktarı.

Her bir Ni@-C derişimi için hız değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler  $\ln(k)$ ’ya karşı  $\ln(\text{NaBH}_4)$  grafiğı çizildi. Çizilen grafiğın doğrusal olduğı Şekil 4.8’da görülmektedir. Eğrinin eğimi yaklaşık olarak 0.43 hesaplandı. Bu değer bize sodyum borhidrür tepkimesinin kaçınıcı dereceden ilerlediğini göstermektedir. Yani tepkime 0.43 ‘ncü dereceden ilerlemektedir.



Şekil 4.8. Farklı SBH derişimlerinden açığa çıkan gaz hacim grafiği.

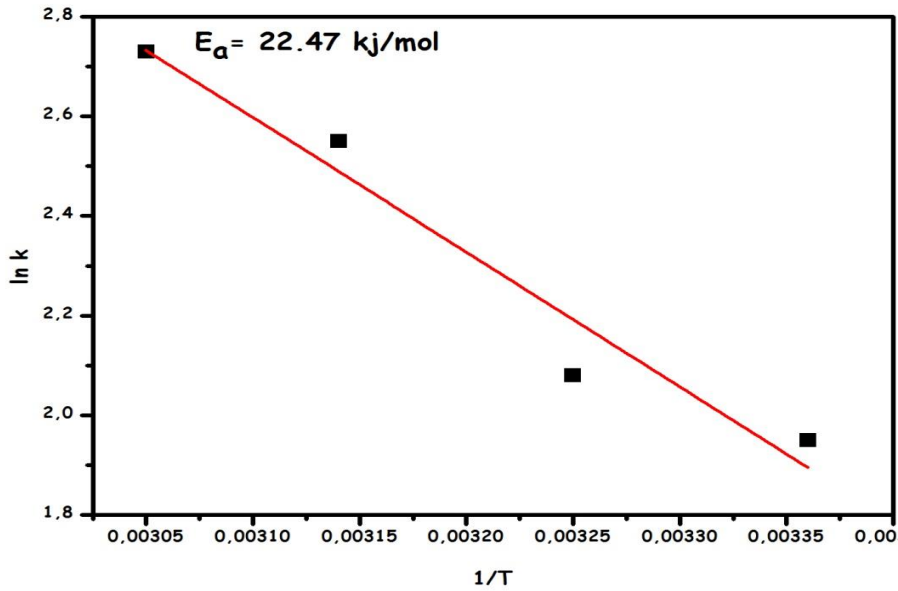
Katalizör ve SBH'ın derişim değerleri sabit tutularak farklı sıcaklıklarda değerler alındı. Alınan sıcaklık değerlerinin katalitik tepkime hızına etkisini anlamak amacıyla her bir sıcaklık değerı için açığa çıkan gaz miktarı not edildi. Not edilen değerler Şekil 4.9' daki grafiğe yerleştirildi.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda SBH hidrolizinden açığa çıkan H<sub>2</sub> gaz miktarının grafiği.

Şekildeki her bir sıcaklık değerine karşılık gelen noktasal değerler göz önünde bulundurularak hız sabiti (k) değeri hesaplandı. Farklı sıcaklık değerlerinden alınan sonuçlar gözönünde bulundurularak, Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ), aktivasyon enerjisi (Ea) ve aktivasyon entropi ( $\Delta S^\ddagger$ ) değerleri hesaplandı.

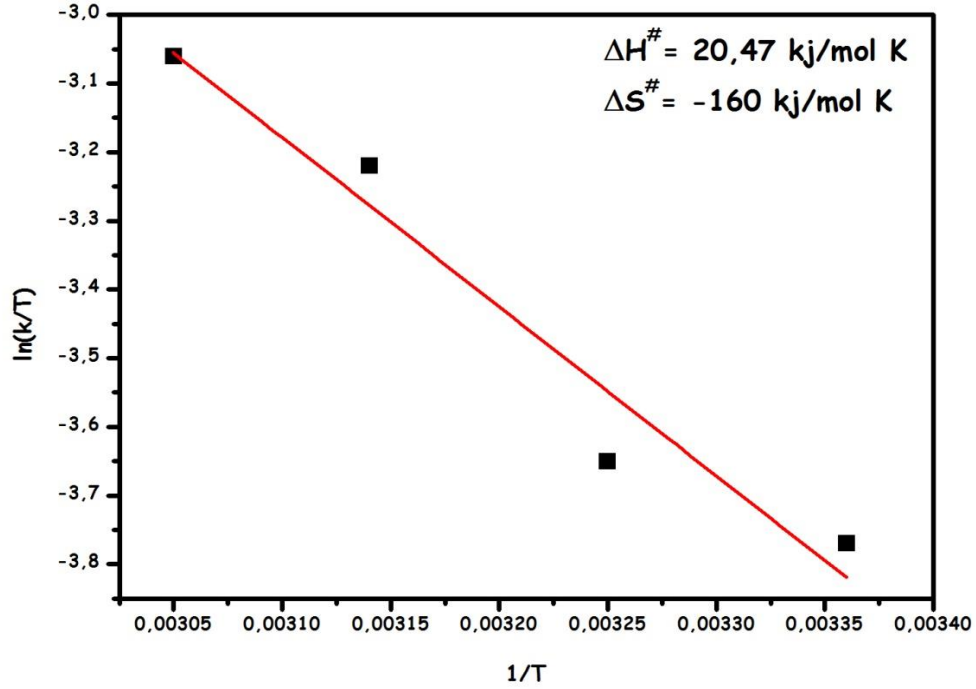
Arrhenius denkleminin logaritması alınarak  $\ln k$  'ya karşı  $1/T$  grafiği çizildi. Bu tepkimenin eğiminden ( $-E_a/RT$ ) katalitik tepkime için aktivasyon enerjisi (Ea): 22.47 kJ/mol olarak tespit edildi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Arrhenius Eğrisi ( $\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklığın tersi  $1/T$ ).

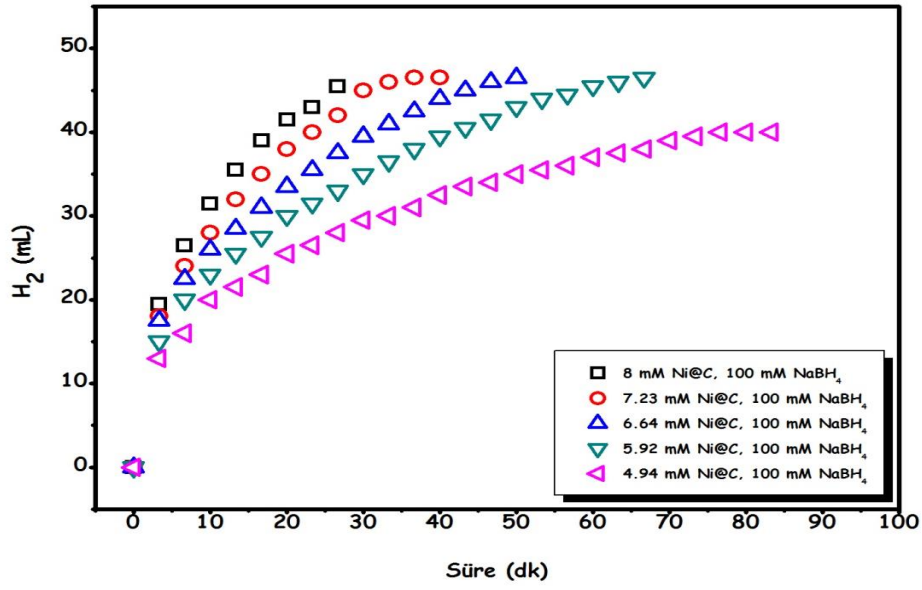
Ayrıca  $\ln(k/T) = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln(kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$  olarak bilinen Eyring-Polanyi denkleminden yola çıkarak  $\ln(k/T)$ 'ye karşı  $1/T$  değerleri kullanılarak çizilen, aşağıda Şekil 15'deki Eyring eğrisi denkleminden de diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) hesaplandı.  $\Delta S^\ddagger = -160$  J/mol. K olarak hesaplandı. Eğrinin eğimi  $-\Delta H^\ddagger/R$  ve kayma değeri  $\ln kb/h + \Delta S^\ddagger/R$  Eyring-Polanyi denklemine hareketle  $\ln(k/T)$ 'ye karşı  $1/T$  değerleri kullanılarak Şekil 4.11'deki denkleminden diğer parametreler hesaplandı. Başka bir ifadeyle aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropi ( $\Delta S^\ddagger$ ) değerleri hesaplandı. Eğrinin eğiminden  $\Delta H^\ddagger = 20.47$

Kj/mol ve eğrinin kayma değerinden  $\Delta S^\ddagger / R$  denklemleri gözönünde alınarak hesaplamalar yapıldı. Ayrıca denklemde görülen  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  ve  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$  sabitleri (Boltzman ve Plank sabiti) kullanıldı.



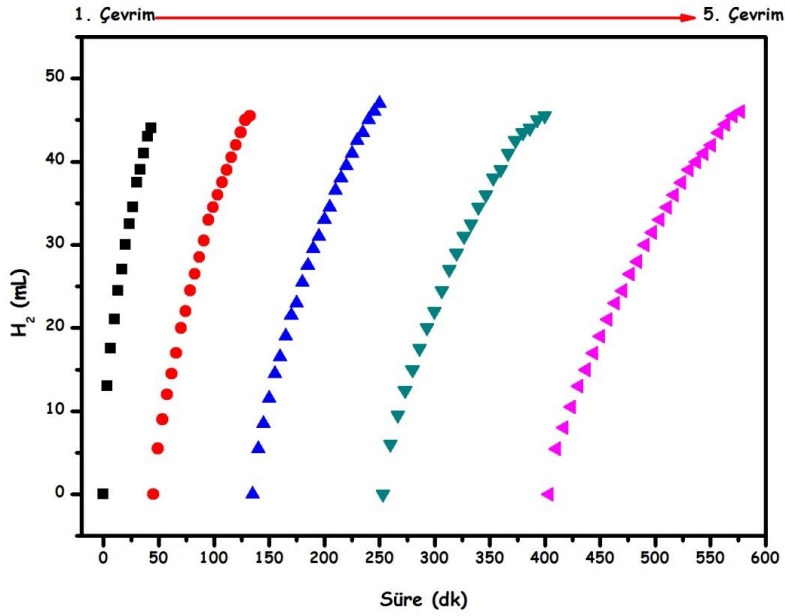
Şekil 4.11. Eyring Eğrisi ( $\ln(k/T)$  'ye karşı mutlak sıcaklığın tersi ( $1/T$ )).

Şekil 4.12'de katalizörün tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için Ni@C katalizörün SBH ' ın hidrolizi tepkimesinde 5 katalitik çevrim sonunda çıkan gaz miktarı gösterilmiştir. Şekildeki grafikten 1. Katalitik çevrim sonucunda başlangıç TOF değeri  $633.9 \text{ sa}^{-1}$  hesaplandı. Hesaplanan katalitik çevrimler neticesinde 5.katalitik çevrime kadar TOF değerinin gittikçe azaldığı görülmüştür. TOF değerinin giderek azalmasının nedeni katalizör etkinliğinin giderek azalması ve çevrim sayısı artıka gözeneklerin kapanmasından kaynaklanmaktadır.

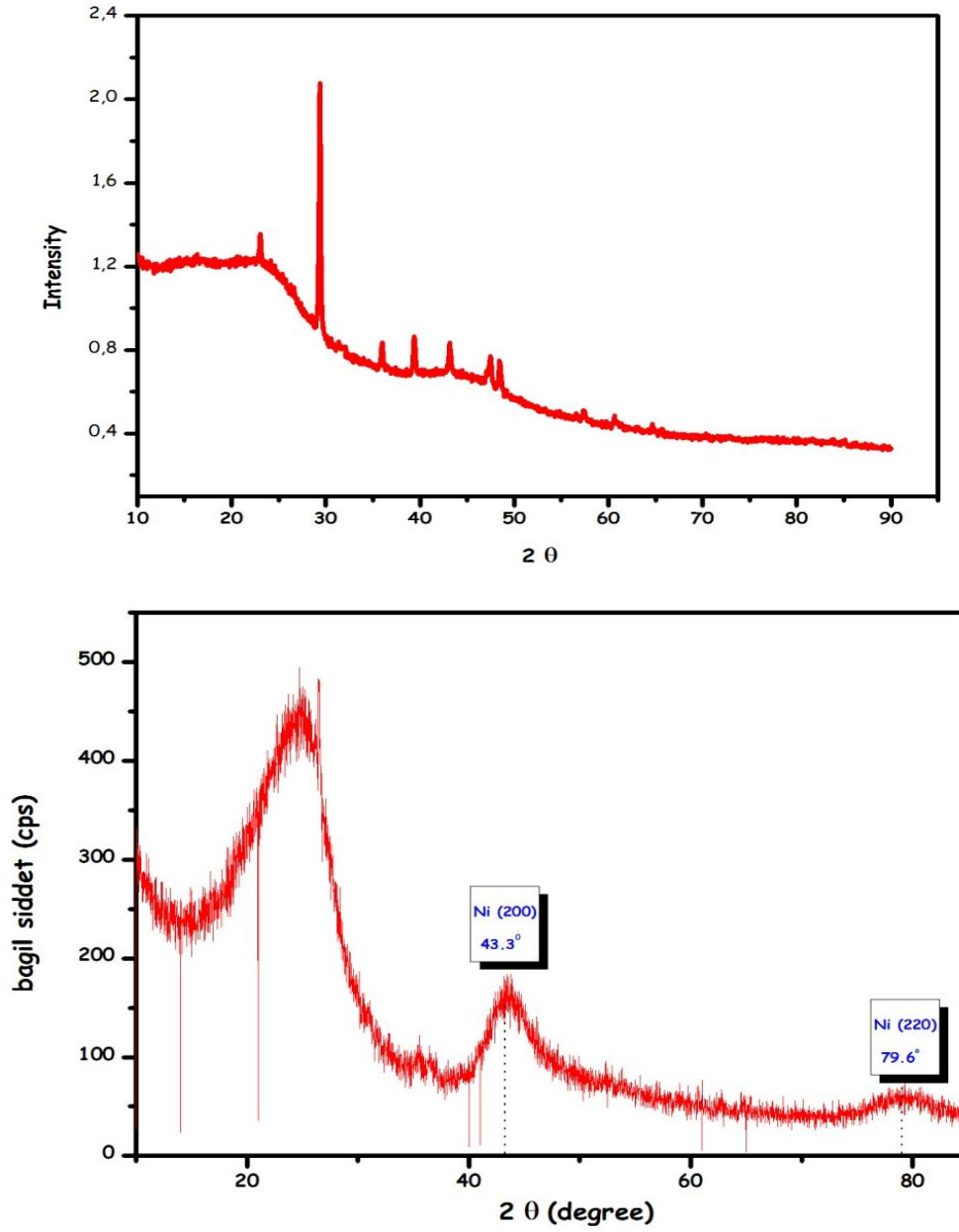


Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik deneyinde değerlerin zamana karşı gaz hacmi grafiği.

Recycle deneyinde Ni@C katalizörünün SBH hidrolizinde 5 kez SBH eklenmesi neticesinde zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazının hacmi Şekil 4.13’de belirtilmiştir.



Şekil 4.13. Recycle deneyinde elde edilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiği.



Şekil 4.14. (a) ve (b) Ni@-C nanokatalizörüne ait XRD Spektrumları.

Metal nanokümelere yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin Kristal yapısının incelenmesi için XRD analizi yapıldı. Şekil 4.14 (b) deki XRD deseninden anlaşılacağı üzere nikel metaline ilişkin sırasıyla  $43,3^\circ$  ve  $79,6^\circ$  sinyaller Ni(200) ve Ni(220) yüzeylerine yorumlanabilir(Chen ve Wu., 2000). Katı destek malzemesi aktif karbon olduğundan amorf bir malzemedir. Dolayısıyla aktif karbona ilişkin belirgin sinyaller görmek mümkün olmamıştır.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tezle yapılan çalışmada, karbon destek maddesi üzerine tutturulan nikel(0) nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinlik, katalitik çevrim sayısı, ömrü ve tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler dikkate alınarak analitik işlemler yapıldı.

Yapılan analitik işlemler sonucunda bilimsel olarak elde edilen veriler maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu sıvı fazda çözülerek aktif karbona tutturularak sodyum borhidrürün hidroliziyle hidrojen üretimi sağlandığı görülmüştür.
- Katı destek maddesi üzerine tutturulmuş nikel(0) nanokümeleri; XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ve ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tamamlanmıştır.
- Ni@-C metal nanokümelerinin parçaçık boyutu ve morfolojik analizini yapmak üzere farklı değerlerde TEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda TEM görüntüleri kullanılarak histogram oluşturulmuştur. Oluşturulan histogramda ortalama parçaçık büyüklüğü 8.59 nm olarak bulunmuştur.
- Ni@-C katalizindeki Ni(0) metaline ait yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla XPS analizi yapılmış ve Ni(0)'ye ilişkin Ni(0) 2p<sub>3/2</sub> sinyal yaklaşık olarak 853 ev olduğu görüşmüştür. Ayrıca XRD analizi ile metal nanokümelerinin yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin Kristal yapısının incelenmesi yapılmıştır. XRD deseninden de (Şekil 4.14 (b)) anlaşılacağı üzere nikel metaline ilişkin sırasıyla 43.3° ve 79.6° sinyaller Ni(200) ve Ni(220) yüzeylerine yorumlanabilir (Chen ve Wu., 2000)
- Elde edilen katalitik malzemenin sodyum borhidrür hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği; tekrar kullanılabilirlik ve katalitik çevrim sayısı (TOF) gibi parametreler yardımıyla incelenmiştir. Ni@-C yapısında karşılaştırılmış Ni(0)

nanokümelerin başlangıç TOF değeri  $633.9 \text{ sa}^{-1}$  Olarak bulunmuştur. Kararlı hale getirilen nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek için 5 katalitik çevrim yapılmıştır. Bu çevrimler sonucunda etkinliği azaldığı görülmüştür.

- Ni@-C katalizörüyle katalizlenen sodyum borhidrür tam dehidrojenlenmesi tepkimesinde, aktivasyon parametrelerinin ve hız ifadesinin belirlenmesi için farklı katalizör-substrat derişimlerde farklı sıcaklıklar kullanılarak kinetic çalışmaları yapılmıştır. Ni@-C ile katalizlenen sodyum borhidrür tam dehidrojenlenmesi katalizör derişimine göre 0.78 dereceden ilerlediği yapılan kinetic çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.
- Ni@-C katalizörüyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sodyum borhidrürün hidrolizinin aktivasyon enerjisi ( $E_a = 22.47 \text{ kJ/mol}$ ), aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger = 20.47 \text{ KJ/mol}$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger = -160 \text{ J/mol. K}$ ) olarak hesaplanmıştır. Eyring-Polanyi denkleminde hareketle hesaplanan  $\Delta H^\ddagger$  ve  $\Delta S^\ddagger$  değerleri, katalitik tepkimenin birleşmeli mekanizmayla oluştuğunu göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- Adıyaman, Ç., 2012. *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Politikaları* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Niğde Üniversitesi, Sosyal Bilimler Fakültesi, Niğde.
- Annual Energy Outlook 2005. With projections to 2025, Energy information administration, [www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2005\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2005).pdf) Erişim tarihi: 18.06.2018
- Adams, R.M., 1964. *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, John Wiley and Sons, New York.
- Aiello, R., Matthews, M. A., Reger, D. L. and Collins, J. E., 1998. Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**: 1103-1108.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power Sources*, **85**: 186–189.
- Aijaz, A., Karkamkar, A., Choi, Y. J., Tsumori, N., Rönnebro, E., Autrey, T., Shiokara, H., Xu, Q., 2012. Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal organic framework: A double solvents approach. *JACS*, **134**: 13926-13929.
- Aiken III, J. D., Finke, R. G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**: 1-44.
- Aksungur, M., Ak, O., Özdemir, A., 2011. Nehir tipi hidroelektrik santrallerinin sucul ekosisteme etkisi: Trabzon örneği, <http://www.fisheriessciences.com>. Erişim tarihi: 18.06.2018.
- Al-Kukhun A., Hwang H-T., Varma A., 2013. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *Int. J. Hydr. Energy.*, **38**: 169-179.
- Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao J., Duyne, RP. V., 2008. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, **7**: 442-453.
- Anonim, Basics on fuel cells, 2009. [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org), Erişim tarihi: 18.06.2018.
- Anonim, EMO, Enerji raporu, 2009. <http://www.emo.org.tr>, Erişim tarihi: 30.06.2018.
- Anonim, Türkiye'deki jeotermal kaynaklar. 2012. <http://jeotermal.balikesir.edu.tr>. Erişim tarihi: 30.06.2014.
- Anonim, Enerji. [http://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji\\_kaynaklar%C4%B1](http://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji_kaynaklar%C4%B1), Erişim tarihi: 30.06.2014.
- Anonim, Yenilenebilir enerji ve biyokütle. <http://www.marmore.com.tr/kutuphane-yenilenebilir-enerji-ve-biyokutle>, Erişim tarihi: 30.06.2014.
- Anonim, Elektroteknoloji. [http://elektroteknoloji.com/Elektrik\\_elektronik/Enerji\\_Uretimi/Gelgit\\_Med-Cezir\\_Enerjisi.html](http://elektroteknoloji.com/Elektrik_elektronik/Enerji_Uretimi/Gelgit_Med-Cezir_Enerjisi.html). Erişim tarihi: 30.06.2014.
- Antonietti, M., Göltner, C., 1997. Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**: 910-928.
- Armaroli, N., Balzani. V., 2011. The hydrogen issue. *Chem. Sus. Chem.*, **4**: 21–36.

- Astruc, D., Lu, F., Aranzaes, J. R., 2005. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem.Int.Ed.*, **44**: 7852-7872
- Archer M.D, Bolton JR, 1990. Requirements for ideal performance of photochemical and photovoltaic solar energy converters. *J. Phys. Chem.*, **94**: 8028-8036.
- Atagündüz, G., 2001. Dünya iklim modelleri ve iklim değişim hızını yavaşlatacak bazı tedbirle, *Türkiye III. Enerji Sempozyumu, 5-6-7 Aralık, 'Küreselleşmenin' Enerji Sektöründe Yapısal Değişim Programı ve Ulusal Enerji Politikaları*, TMMOB, EMO, Ankara.
- Ataman, A.R., 2007. *Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynakları* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Kamu Yönetimi ve Siyaset Anabilim Dalı, Ankara.
- Atkins, P.W., Shriver, D. F., 1999. *Inorganic Chemistry*, 485-508.
- Avcı, Ö., 2009. *Türkiye Avrupa Birliği Enerji Üretim ve Tüketiminin Karşılaştırılmalı Olarak Değerlendirilmesi*, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Adana.
- Avcı, İ., 2009. Türkiye'de hidroelektrik enerji yatırımları: Mevcut durum ve inşaat mühendisliğinin konumu, <http://www.imoistanbul.org.tr/gecmisEtkinlikler.html>. Erişim tarihi: 27.06.2014.
- Basic research needs for the hydrogen economy, 2003. Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, Storage and use, Office of Science, U. S. Department of Energy, [www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf](http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf). Erişim tarihi: 27.06.2014.
- Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., 2006, Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>, *Materials Letters*, **60**: 2236-2239.
- Bossel, U., Eliasson, B., Taylor, G., 2005. The future of the hydrogen economy: bright or bleak?, *Final Report*, 1-36.
- Barau, A., Budarin, V., Caragheorgheopol, A., Luque, R., Macquarrie, D. J., Prella, A., Teodorescu, V. S., Zaharescu, M., 2008. A simple and efficient route to active and dispersed silica supported palladium nanoparticles. *Catal. Lett.*, **124**: 204-214.
- Basics on Fuel Cells. [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org)., Erişim tarihi: 18.06.2014.
- Bayaroğlu, F., 2013. Sodyum hidrürün hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi, G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Blaser, H. U., Schmidt, E., 2004. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley, Weinheim.
- Bockris, O.M.J., Veziroğlu, T. N., Smith, D., 1998. *Güneş Enerjisi*, İletişim Yayınları, İstanbul.
- Bommarius, A. S., Riebel, B. R., 2004. *Biocatalysis*, Wiley, Weinheim, G. C. Bond, *Metal Catalyzed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York.
- Bönneman, H., Richards, R. M., 2001. Nanoscopic metal particles synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10**: 2455-2480.
- Crabtree, W. G., Dresselhaus, S. M., Buchanan, V. M., 2004. The hydrogen economy, *Physics Today*, 39-45.

- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J., 2004. Recent advances in the liquid phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.*, **104**: 3893- 3946.
- Chen, Y., Kim, H., 2008. Use of a nickel-boride-silica nanocomposite catalyst prepared by in-situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride, *Fuel Processing Technology*. **89**: 966-972.
- Cho, K. W., Kwon, H. S., 2007, Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Catalysis Today*, **120**: 298-304.
- Dai, H., Liang, Y., Wang, P., Cheng H., 2008a. Amorphous cobalt-boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, **177**: 17-23.
- Dai, H., Liang, Y., Wang, P., Yao, X.D., Rufford, T., Lu, M., Cheng H. M., 2008b. High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 4405-4412.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Miele, P., 2009. Ten year efforts and a no go recommendation for sodium borohydride for on board automotive hydrogen storage. *Int. J. of Hydr. Energy.*, **34**: 2638-2645.
- Demircioğlu, C., 2003. *Türkiye İçin Sürdürülebilir Enerji Politikaları*, (doktora tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Doyle, A., Shaikhutdinov, S. K., Jackson, S. D., Freund, H. J., 2003. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**: 5240-2543.
- Döner, A., 2008. *Nikel Bakır ve Nikel Kobalt Kaplı Bakır Elektrolarda Hidrojen Eldesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Çolak, İ., Bayındır, R., Sefa, İ., Demirbaş, Ş., Ergen, H., 2005. *Alternatif enerji kaynaklarının kullanımı*, III. Yenilenebilir enerji kaynakları sempozyumu ve sergisi, Mersin.
- Ersöz, Y., Yıldırım, R., Akın, A. N., 2006. Sodyum borhidür ( $\text{NaBH}_4$ )'den hidrojen üretimi, Eti Maden İşletmeleri-BOREN, **3. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildirileri**, Ankara.
- Ersöz, Y., Yıldırım, R., Akın, A. N., 2007. Development of an active platine-based catalyst for the reaction of  $\text{H}_2$  production from  $\text{NaBH}_4$ , *Chemical Engineering Journal*. **134**: 282-287.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schüth, F., 2009. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**: 6608 –6630.
- Eberle, U., Helmut, V. R., 2010. Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: A brief overview. *Energy Environ. Sci.*, **3**: 689-699.
- Elghanian, R., Storhoff, J. J., Mucic, R. C., Letsinger, R. L., Mirkin, C. A., 1997. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science*, **277**: 1078-1081.
- Ertaş, C., 2011, Fizik 9 Ders Kitabı, Ankara: Paşa Yayıncılık.
- Fakioğlu, E., Yürüm, Y., Veziroğlu, T. N., 2004. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*. **29**: 1371-1376.

- Fogler, S.H., 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> Edition*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 68-76.
- Feng, H., Elam, J. W., Libera, J. A., Setthapun, W., Stair, P. C., 2010. Palladium catalysts synthesized by atomic layer deposition for methanol decomposition. *Chem. Mater.*, **22**: 3133-3142.
- Ferrari, M., 2005. Cancer nanotechnology: Opportunities and challenges. *Nat. Rev. Cancer*, **5**: 161-171.
- Gallezot, P., 2008. Catalytic conversion of biomass: Challenges and issues. *Chem. Sus. Chem.*, **1**: 734-737.
- Gencoğlu, M. T., Cebeci, M., 2001. Büyük hidroelektrik santraller ile küçük hidroelektrik santrallerin karşılaştırılması, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İzmir.
- Germain, J., Frechet, J. M. J., Svec, F., 2009. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small*, **5**: 1098-1111.
- Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, F.T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J.F., 1988. Catalysis and catalysts, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A5, 313-362.
- Gevorkian, P., 2006. *Sustainable Energy Systems in Architectural Design*. U.S.A., 31.
- Goldemberg, J., 2008. The challenge of biofuels. *Energy Environ. Sci.*, **1**: 523-525.
- Graetz, Y., 2009. New approaches to hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 73-82.
- Günel, H., İlgin, H., 2008. *Bir Mimari Tasarım Kriteri Olarak Rüzgar Enerjisi Kullanımı*. EMO İzmir Şubesi Haber Bülteni, 220, 32.
- Gürsoy, U., 2004. *Enerjide Toplumsal Maliyet ve Temiz ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları*, Türk Tabipleri Birliği Yayınları, Ankara, 39.
- Gardiner, J.A., Collat, J.W., 1964. Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion, *Journal of the American Chemical Society*, **87**: 1692-1700.
- Hauserman, W.B., 1994. High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, **19**: 413-419.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. **28**: 1095-1100.
- Haes, A. J., Zou, S., Schatz, G. C., Duyne, R. P. V., 2004. A nanoscale optical biosensor: The short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of silver and gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 6961-6968.
- Hagen, J., 2006. **Industrial Catalysis: A practical approach**, second edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama T., Genet, M. J., Delmon, B., 1993. Low temperature oxidation of Co over gold supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Catal.*, **144**: 175-192.
- Haugan, T., Barnes, P. N., Wheeler, R., Meisenkothen, F., Sumption, M., 2004. Addition of Nanoparticle Dispersions to Enhance Flux Pinning of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Superconductor. *Nature*, **430**: 867-870.

- He, P., Zhang, M., Yang, D., Yang, J., 2006. Preparation of Au loaded TiO<sub>2</sub> by photochemical deposition and ozone photocatalytic decomposition. *Surf. Rev. Lett.*, **13**: 51.
- Heiz, U., Landman, U., 2007. *Nanocatalysis*, Springer, Heidelberg.
- Hiemenz, P. C., 1986. *In Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- Hornstein, B. J., Finke, R. G., 2003. Transition-metal nanocluster catalysts: Scaled-up synthesis, characterization, storage conditions, stability, and catalytic activity before and after storage of polyoxoanion and tetrabutylammonium-stabilized Ir(0) Nanoclusters. *Chem. Mater.*, **15**: 899-909.
- Hsu, I. J., Hansgen, D. A., McCandless, B. E., Willis, B. G., Chen, J. G., 2011. Atomic layer deposition of Pt on tungsten monocarbide (WC) for the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C*, **115**: 3709-3715.
- Hua, F., Shi, J., Lvov, Y., Cui, T., 2002. Patterning of layer by layer self-assembled multiple types of nanoparticle thin films by lithographic technique. *Nano letters*, **2**: 1219-1922.
- Hulteen, J. C., Treichel, D. A., Smith, M. T., Duval, M. L., Jensen, T. R., Van Duyne, R. P., 1999. Nanosphere lithography: Size tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *J. Phys. Chem. B*, **103**: 3854-3863.
- Hydrogen as a Future Energy Carrier, 2008. Eds.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Wiley- VCH, Weinheim.
- Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., Muthaiah A., 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst, *Journal of Power Sources*. **173**: 450-457.
- Inderwildi, O. R., King, D. A., 2009. Quo vadis biofuels?. *Energy Environ. Sci.*, **2**: 343-346
- İzgi, M.İ., 2006. *Sodyum Borhidrürden Hidrojen Eldesi*, Haran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (yüksek lisans tezi, basılmamış). Şanlıurfa.
- Jacoby, M., 2008. Bottling hydrogen in solids. *Chem. Eng. News*, **86**: 67- 70.
- Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., Hong, S. A., Kim, S. H., 2005. A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, **144**: 129-134.
- Jeong, S. U., Cho, E. A., Nam, S. W., Oh, I. H., Jung, U. H., Kim, S. H., 2007. Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 1749- 1754.
- Karamanav, M., 2007. *Güneş Enerjisi Ve Güneş Pilleri*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü (yüksek lisans tezi, basılmamış). Sakarya.
- Kalidindi, S. B., Indirani, M., Jagirdar, B. J., 2008. First row transition metal ion-assisted ammonia borane hydrolysis for hydrogen generation. *Inorg. Chem.*, **47**: 7424–7429
- Kapluhan, E., 2014. Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: Dalga enerjisinin dünyada'ki ve Türkiye'deki kullanım durumu, *Uluslararası Avrasya Sosyal Bilimler Dergisi*, **5**: 65-86

- Kang, X. D., Ma, L. P., Fang, Z., Gao, L., Luo, J., Wang, C., Wang, P., 2009. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: A new destabilizing approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 2507–2513.
- Kean, S., 2009. Eco-Alchemy in Alberta . *Science*, **326**: 1052-1055.
- Kılınç, N., 2008. *Hidrojen Enerjisinin ve Hidrojen Teknolojilerinin Ekonomideki Yeri, Pazar Gelişimi ve Pazar Payı Üzerine Bir Araştırma* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Sakarya Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sakarya.
- Kaufman C.M., Sen B., 1985. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **0**: 307-313
- Kim, J. H., Kim, K. T., Kang, Y. M., Kim, H. S., Song, M. S., Lee, Y. J., Lee, P. S., Lee J. Y., 2004a. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, **379**: 222-227.
- Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Song, M. S., Lee, J. Y., 2004b. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**: 263– 267.
- Kim, J. S., Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Min, I., Lee, S., Kim, H., Nam, S. W., Lim, T., 2007. Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400W418.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*. **27**: 1029–1034.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004a, Development of 10 kW–scale hydrogen generator using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, **125**: 22–26.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004b. Compressed hydrogen generation using chemical hydride, *Journal of Power Sources*. **135**: 36– 41.
- Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., 2005. PtRu-LiCoO<sub>2</sub>-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, **143**: 17-23.
- Krishnan, P., Hsueh, K., Yim, S., 2007. Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells. *Applied Catalysis*, **77**: 206 214.
- Koç, S.N., 1997. *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Köseoğlu, E., 2013. Suyun Elektrolizinde Hidrojen Gazı Üretim İçin Yöntem Geliştirilmesi (yüksek lisans tezi, basılmamış). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Cho, E., Yoon, S. P., Han, J., Lee, T., Nam, S. W., 2007. A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH<sub>4</sub> solution. *Catalysis Today*, **120**: 305-310.

- Liu, B. H., Li, Z. P., Suda, S., 2006. Nickel- and cobalt- based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, **415**: 288-293.
- Liu, Z., Guo, B., Chan, S. H., Tang, E. H., Hong, L., 2008. Pt and Ru dispersed on LiCoO<sub>2</sub> for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*. **176**: 306-311.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., 2004. Particle Technology Series, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers.
- Lavan, D. A., McGuire, T., Langer, R., 2003. Small scale systems for in vivo drug delivery. *Nat. Biotechnol.*, **21**: 1184-1191.
- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang, P., 2005. Nanowire dye sensitized solar cells. *Nat. Mater.*, **4**: 455-459.
- Lee, H., Habas, S. E., KweSkin, S., Butcher, D., Somorjai, G. A., Yang, P., 2006. Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**: 7988-7992.
- Li, J. J., Johnson, D. S., 2010. *Modern Drug Synthesis*, Wiley, New Jersey.
- Li, P.-Z., Aranishi, K., Xu, Q., 2012. Nickel nanoparticles: ZIF-8 immobilized highly effective catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Chem. Commun.*, **48**: 3173–3175.
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., 2008. Biofuels: A technological perspective. *Energy Environ. Sci.*, **1**: 542-564.
- Makowski, P., Thomas, A., Kuhn, P., Goettmann, F., 2009. Organic materials for Hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy Environ. Sci.* **2**: 480-490.
- Martinez, A., Prieto, G., 2007. The key role of support surface tuning during the preparation of catalysts from reverse micellar synthesized metal nanoparticles. *Catal. Commun.*, **8**: 1479-1486.
- Mazumder, V., Sun, S., 2009. Oleylamine mediated synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 4588-4589.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2006. *Sodyum Borhidrürün Hidrolizinde Katalizör Olarak Hidrojen Fosfat Anyone ile Kararlı Hale Getirilmiş Nikel(0) Nanokümleri*, Eti Maden İşletmeleri-BOREN, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildirileri, 3-5 Kasım 2006, Ankara.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. **32**: 1707-1715.
- Miheeva, V.I. ve Breitsis, V.B., 1960. Farklı sıcaklıklarda NaBH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O ikili sistemi ve NaBH<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerinde 0, 18, 30 ve 50°C’de çözünürlük İzotermelerinin İncelenmesi. *İnorganik Kimya Dergisi*, **5**, 11-17.
- Meziani, M. J., Rollins, H. W., Allard, L. F., Sun, Y.-P., 2002. Protein protected nanoparticles from rapid expansion of supercritical solution into aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, **106**: 11178-11182.



- Michler, P., Kiraz, A., Becher, C., Schoenfeld, W. V., Petroff, P. M., Zhang, L. D., Hu, E., Imamoglu, A., 2000. A quantum dot single photon turnstile device. *Science*, **290**: 2282-2285.
- Mirkin, C. A., 2005. The beginning of a small revolution. *Small*, **1**: 14-16.
- Morales, A. M., Lieber, C. M., 1998. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, **279**: 208-211.
- Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G., 1995. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three dimensional quantum dot superlattices. *Science*, **270**: 1335-1338.
- Murray, L. J., Dinca, M., Long, J. R., 2009. Hydrogen storage in metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 1294-1314.
- Narayanan, R. El-Sayed, M. A., 2003. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP palladium nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 8340-8347.
- Narayanan, R. El-Sayed, M. A., 2005. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 12663-12676.
- Narayanan, R., El-Sayed, M. A., 2008. Some aspects of colloidal nanoparticle stability catalytic activity and recycling potential. *Top. Catal.*, **47**: 15-21.
- Navarro, R. M., Pena, M. A., Fierro, J. L., 2007. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem. Rev.*, **107**: 3952-3991.
- Nath, K., Das, D., 2003. Hydrogen from biomass, *Current Science*. **85**: 265- 271.
- Schlapbach, L.; Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414**: 353-358.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Sloan, M. E., Manners, I., 2010. Amine- and phosphine-borane adducts: New interest in old molecules. *Chem. Rev.* **110**: 4023-4078.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Sloan, M. E., Manners, I., 2010. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chem. Rev.* **110**: 4079-4124.
- Stephens, F. H., Pons, V., Baker, R. T., 2005. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence?. *Dalton Trans.* **25**: 2613-2626.
- Olah, G. A., Goepfert, A., Prakash, G. K. S., 2006. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Olgun, E., 2008. *Alkali Çözeltilerden Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Zuttel, A., Jensen, C. M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, **107**: 4111-4132.
- Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J.R., Züttel, A., Jensen, C.M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, **107**: 4111-4132.
- Ott, L. S., Finke, R. G., 2007. Transition metal nanocluster stabilization: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coord. Chem. Rev.*, **251**: 1075-1100.
- Örs, N., Bahar, T., Kalafatoğlu, E., Baloğlu, H., Koral, M., Köroğlu, H.J., Öz, P.H., Sarioğlu, Ş. ve Türdü, S., 2006. *Sodyum Borhidrür Sentezi ve Üretimi; Proje I. Ara raporu.*



- Öztaşkan, G., 2011. *Avrupa Birliği Sürdürülebilir Kalkınma Politikaları Kapsamında Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Yönelim ve Türkiye'nin Durumunun Değerlendirilmesi* (yüksek lisans tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova, İzmir.
- Öz, P.H., 2010. *Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Özger, M., 2007. *Dalga Enerjisi Tahmini Ve Stokastik Modelleme*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Pan, W., Dai, Z. R., Wang, Z. L., 2001. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, **291**; 1947-1949.
- Panyam, J., Labhasetwar, J., 2003. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **55**: 329-347.
- Patel, N., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B., Zanchetta, C., Mirengi, L., Peng, B., Chen, J., 2008. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy Environ. Sci.*, **1**: 479-483
- Peng, Z., Wu, J., Yang, H., 2010. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of platinum hollow and platinum on silver nanoparticles. *Chem. Mater.*, **22**: 1098-1106.
- Petroff, P. M., Gossard, A. C., Logan, R. A., Wiegmann, W., 1982. Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties. *Appl. Phys. Lett.*, **41**: 635-638.
- Poliakoff, M., Fitzpatrick, J. M., Farren, T. R., Anastas, P. T., 2002. Green chemistry: science and politics of change. *Science*, **297**: 807-810.
- Pool, R., 1990. Clusters: Strange morsels of matter. *Science*, **248**: 1186-1188.
- Rabinow, B. E., 2004. Nanosuspensions in drug delivery. *Nat. Rev. Drug Discovery*, **3**: 785-795.
- Ramachandran, P.V., Gagare, P. D., 2007. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis and regeneration. *Inorg. Chem.*, **46**: 7810-7817.
- Rotolo, P., 2007. Thin films of Co-B prepared by pulsed laser deposition as efficient catalysts in hydrogen producing reactions, *Applied Catalysis A: General*. **323**: 18-24.
- Richardson, B. S., Birdwell, J. F., Pin, F. G., Jansen, J. F., Lind, R. F., 2005. Sodium borohydride based hybrid power system, *Journal of Power Sources*, **145**: 21-29.
- Rittmeyer, P., Wietelmann, U., 1989. Hydrides, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, VolA13,333-441.
- Reetz, M. T., Winter, M., Dumpich, G., Lohau, J., Friedrichowski, S., 1997. Fabrication of metallic and bimetallic nanostructures by electron beam induced metallization of surfactant stabilized Pd and Pd/Pt Clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**: 4539- 4540.
- Rogach, A. L., Gaponik, N., Lupton, J. M., Bertoni, C., Gallardo, D. E., Dunn, S., Pira, Eychmüller, A., 2008. Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**: 6538-6549.
- Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?. *Chem. Rev.*, **102**: 3757-3778.

- Ross, D.K., 2006. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum*, **80**: 1084-1089.
- Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2003. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, **300**: 1127-1129
- Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F., Peschel, S., 1996. Ligand Stabilized metal clusters and colloids: properties and applications. *Dalton Trans.*, 589-595.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., Hyde, E. K., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing Agent and in the generation of hydrogen, *American Chemical Society Journal*, **75**: 215-219.
- Simagina, V. I., Netskina O. V., Komova O. V., Stoyanova I. V., Gentsler A. G., Veniaminov S. A., 2005. Catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, 13-15 July, 2005, İstanbul, Turkey.
- Simagina, V.I., Storozhenko, P.A., Netskina, O. V., Komova, O.V., Odegova, G. V., Larichev, Y.V., Ishchenko, A.V., Ozerova, A. M., 2008. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. *Catalysis Today*. **138**: 253-259.
- Sarıtaş, F., 2004. *Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki Önemi, Uygulama Alanları ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı* (yüksek lisans tezi). Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Selman, J. R., 2009. Poison tolerant fuel cells. *Science*. **326**: 52-53.
- Shwarz, J., Contescu, C., Putyera, K., 2004. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd Edition, Marcel-Dekker, New York.
- Solmaz, R., 2009. *Hidrojen Gazı Eldesi Ve Metanol Elektrokimyasal Üretimi İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.
- Somorjai, G. A., Frei, H., Park, J. Y., 2009. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces, and renewable energy conversion by innovations of surface techniques. *JACS*, **131**: 16589-17032.
- Sowa, J. R., 2005. *Catalysis of Organic Reactions*, Taylor & Francis, New York.
- Staubits, A., Robertson, A. P. M., Manners I., 2010. Ammonia borane and related compounds as hydrogen donors. *Chem. Rev.*, **11**: 4079-4124.
- Şahin, Ö., Kılınç, D., Baytar, O., 2008. Sodyum Bor Hidrolizinde Nikel Paladyum Metal ve Komplekslerinin Katalizör Olarak Kullanılması, *VII. Ulusal Enerji Sempozyumu*, İstanbul.
- Şenol, N., 2010. *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H. J., Thess, A., Smalley, R. E., Geerligs, L. J., Dekker, C., 1997. Individual single wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, **386**: 474-477.
- Tao, A. R., Habas, S., Yang, P. D., 2008. Shape control of colloidal metal nanocrystals *Small*, **4**: 310-325.

- Toshima, N., Yonezawa, T., 1998. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, **2**: 1179-1201.
- Türkiye Çevre Vakfı, 2006. *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları*, Ankara: Türkiye Çevre Vakfı Yayınları.
- Toprak, K., 2006. *Rüzgar Enerji Santralleri Yardımıyla Hidrojen Eldesinin Ekonomik Analizi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Türe, E., *Fotoelektroliz yoluyla Hidrojen Üretimi*, 10. Enerji Kongresi, İstanbul.
- Uhrig, R.E., 2004. *Engineering challenges of the hydrogen economy*, The Bent of Tau Beta PI, 10-19.
- Uğurlu, Ö., 2006. *Türkiye'de Çevresel Güvenlik Bağlamında Sürdürülebilir Enerji Politikaları* (doktora tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Uslusoy, S., 2012. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kullanan Enerji Etkin Binaların Yapı Bileşeni Açısından İrdelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Van den Berg, A.W.C. Areal, C.O., 2008. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chem. Comm.*, **0**: 668-681
- Vielstich, W., Gasteiger, H. A., Yokokawa, H., 2009. *Handbook of Fuel Cells; Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 5, Wiley, UK.
- Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J. M., Haddon, R. C., Yan, Y., 2004. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes. *Nano Lett.*, **4**: 345- 348.
- Walter, J.C., 2007. *Kinetics of Catalyzed Sodium Borohydride Hydrolysis and Fuel Cell Applicability* (doktora tezi), Purdue University, West Lafayette, Indiana, 125s.
- Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revakar, S., 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *Journal of Power Sources*. **179**: 335-339.
- Waggoner, P. S., Craighead, H. G., 2007. Micro and nanomechanical sensors for environmental, *Chemical and Biological Detection. Lab Chip*, **7**: 1238-1255.
- Wagner, C., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Muilenberg, G.E., 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer.
- Wieckowski, A., Savinova, E. R., Vayenas, C. G., 2003. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surface*, Marcel-Dekker, New York.
- Wilson. J. R., Burgh. G., 2008. *Energizing our Future*, John Wiley and Sons, Hoboken.
- YEKS, 2005. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları-Enerji Yönetimi Sempozyumu Sonuç Bildirgesi*, 3-4 Haziran 2005, Kayseri.
- Wu, C., Zhang, H., Yi, B., 2004. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells. *Catalysis Today*, **93- 95**: 477-483.
- Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution. *Materials Letters*, **59**: 1748- 1751.

- Xu, D., Zhang, H., Ye, W., 2007. Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst, *Catalysis Communications*, **8**: 1767-1771.
- Xu, Q., Chandra, M., 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature. *Journal of Power Sources*, **163**: 364-370.
- Xu, Q., Chandra, M., 2006. Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system. *Journal of Power Sources*, **159**: 855-860.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2007. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst, *Journal of Power Sources*, **164**: 544-548.
- Zahmakiran, M., Ozkar, S., 2010. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, **3**:3462.
- Zarur, A. J., Ying, J.Y., 2000. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature*, **403**: 65–67.
- Zhang, Z., Wang, Z., 2006. Diatomite supported Pd nanoparticles: An efficient catalyst for heck and suzuki reactions. *J. Org. Chem.*, **71**: 7485–7487.
- Zhou, B., Han, S., Raja, R., Somorjai, G. A., 2007. *Nanotechnology in Catalysis, Vol 3*, Springer, New York.
- Zhang, J.S., 2006. *Thermal Processes in Sodium Borohydride Hydrogen Storage Systems* (doctor of philosophy thesis), Purdue University, West Lafayette, Indiana, 216.
- Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S., Gore, J. P., 2007. Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*. **164**: 772-781.
- Züttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 24-33.

## ÖZ GEÇMİŞ

1978 yılında Siirt'in Eruh ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eruhta tamamladı. 1998 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne yerleşti ve 2002 yılında mezun oldu. 2007 yılında Denetimli Serbestlik Müdürlüğünde Öğretmen olarak başladı ve hala idari departmanda görevine devam etmektedir. Ayrıca 2012 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.



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

Tarih: 31/07/2018

Tez Başlığı / Konusu:

**“Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve tepkime kinetiğinin İncelenmesi”**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 12 sayfalık kısmına ilişkin, 31/07/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından **Turnitin** intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2 (iki) dir.

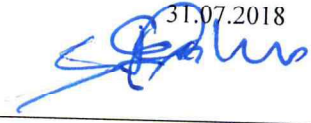
Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- 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 kelimedenden 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.

31.07.2018



Adı Soyadı: Serdar ERDOĞAN

Öğrenci No: 12911210226

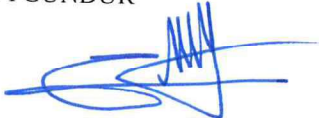
Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR



Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

