

T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEŞİL SENTEZLE (HİDROTHERMAL/SOLVOTERMAL) KARBON
KUANTUM NOKTALARI SENTEZİ; DİMETİL AMİNBORAN VE SODYUM
BORHİDRÜRDE HİDROLİZ TEPKİMLERİNDEKİ KATALİTİK
PERFORMANSLARININ TEORİK ve DENEYSEL İNCELEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sultan FAAL
(213102004)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Ocak-2024
SİİRT

TEZ KABUL VE ONAYI

Sultan FAAL tarafından hazırlanan “Yeşil Sentezle (Hidrotermal/Solvotermal) Karbon Kuantum Noktaları Sentezi; Dimetil Aminboran ve Sodyum Borhidrürde Hidroliz Tepkimelerindeki Katalitik Performanslarının Teorik ve Deneysel İncelemesi.” adlı tez çalışması 24/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Orhan BAYTAR

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Erhan ONAT

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Harun BEKTAŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışmasının bir bölümü Siirt Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 2024-SİÜFEB-003 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Bu tez çalışması boyunca sağladığı destekten dolayı danışmanım Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ'ye içten şükranlarımı sunmak isterim. Varlığınız sadece bir danışmanın ötesinde, samimi bir rehber olarak hissedildi. Kıymetli görüşleriniz ve sabrınız, projemin başarısında kritik bir rol oynadı ve bu çalışmayı tamamlamama yardımcı oldu. Bu projedeki katkılarınızdan dolayı akademik kariyerim boyunca size teşekkür etmek benim için bir gurur kaynağı olacaktır. Ayrıca, bu projedeki laboratuvar ve teorik çalışmalarımdayki tüm tavsiye, motivasyon ve destek için; Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, Dr. Öğretim Üyesi Erhan ONAT'a Prof. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK'e ve Doç. Dr. Ezman KARABULUT'a ve projenin gereksinimlerini karşılamada sağladıkları yardım için Batman Bilim Sanat merkezine teşekkür etmek isterim. Son olarak, aileme ve arkadaşlarıma verdikleri tam destek ve sevgi için minnettarım.

Sultan FAAL
SİİRT-2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Genel Bakışı.....	1
1.2. Tezin Amacı.....	2
1.3. Tez Çalışmasının Yapısı	3
2. LİTERATÜR TARAMASI VE TEORİ.....	4
2.1. Yenilenebilir Enerji Sistemleri.....	6
2.2. Yenilenebilir Enerji.....	8
2.2.1. Fosil yakıt (Yenilenemez Enerji Kaynakları)	9
2.2.2. Fosil yakıt (Yenilenemez Enerji Kaynakları) çeşitleri	10
2.2.2.1. Petrol.....	11
2.2.2.2. Doğalgaz.....	13
2.2.2.3. Kömür.....	14
2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	15
2.3.1. Güneş enerjisi	15
2.3.2. Rüzgar enerjisi	16
2.3.3. Biyokütle enerjisi.....	17
2.3.4. Jeotermal enerji.....	18
2.3.5. Hidroelektrik enerji.....	19
2.3.6. Dalga/Okyanus enerjisi.....	19
2.3.7. Hidrojen enerjisi	20
2.3.7.1. Hidrojen enerjisi yapısı.....	21
2.3.7.2. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları.....	21
2.3.7.3. Hidrojen enerjisinin özellikleri ve avantajları	22
2.3.7.4. Hidrojen enerjisinin dezavantajları.....	23
2.3.7.7. Depolama ve taşıma	26
2.4. Kimyasal Bileşenler	29
2.4.1. Sodyum borhidrür ve özellikleri	29
2.4.2. Nikel elementi ve özellikleri.....	30

2.4.3. Üre bileşigi ve özellikleri.....	32
2.5. Katalizör.....	33
2.5.1. Katalizör çalışma prensibi	34
2.5.2. Katalizör çeşitleri.....	34
2.5.3. Kataliz.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kimyasallar	39
3.2. Kullanılan cihazlar	39
3.3. Katalizörlerin karakterizasyonu	39
3.3.1. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)	39
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	40
3.3.3. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX)	40
3.3.4. X- ışınları kırınım deseni (XRD).....	41
3.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	41
3.4. Yöntem.....	42
3.4.1. Karbon kuantum noktacık sentezi.....	42
3.4.2. Destek yükleme türü	42
3.4.3. Hidrotermal şartlar katalizör etkinliğinin belirlenmesi.....	43
3.4.4. Heterojen katalizör sentezi.....	43
4. YÖNTEM	45
4.1. BET	45
4.2. ICP OES Analizi	48
4.3. XRD Analizi	49
4.4. XPS Analizi	51
4.5. TEM Analizi	53
4.6. IR Analizi.....	54
4.7. Hidroliz Deneyleri	56
4.7.1. Yükleme türü	56
4.7.2. NaOH hidrolizi	57
4.8. Kinetik Verileri	61
4.9. Solvotermal Yöntemle Katalizör Sentezi	64
5. SOLVOTERMAL ÜRETİM YÖNTEMİ.....	66
5.1. TEM Analizi	71
5.2. IR Analizi.....	71
6. SOLVOTERMAL HİDROLİZ ŞARTLARIN BELİRLENMESİ.....	73
7. TEKRARLANILABİLİRLİK	79
8. TEORİK SONUÇLAR.....	81
9. SONUÇLAR.....	83
10. KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	88

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. 2035 Yılında planlanan yenilenebilir enerji kaynakları	8
Tablo 2.2. Ülkelerin rüzgâr enerjisi santrali kurulu güçleri	17
Tablo 2.3. Biyo-enerji avantaj ve dezavantajları	18
Tablo 4.1. Üre KKN destekli Ni katalizör yapılarının BET analiz değerleri.....	46
Tablo 4.2. Ni ve Ni _(o) için XRD pik zirveleri	49
Tablo 5.1. Solvotermal yöntem ile elde edilen üre KKN destekli Ni katalizör yapılarının BET analiz değerleri	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Enerji türlerinin sınıflandırılmasının şematik görünümü.....	15
Şekil 2.1. Dünyadaki enerji tüketimi açısından yenilenebilir enerji kullanım oranları....	6
Şekil 2.2. Enerji sistem yeniliklerinin yayıldığı	7
Şekil 2.3. Türkiye’de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı	9
Şekil 2.4. Dünya enerji karışımı, geçmişi, bugünü ve geleceği.....	10
Şekil 2.5. Petrol üretim kuyusu	12
Şekil 2.6. Doğalgaz boru hattı	14
Şekil 2.7. Kömür için dışarıya 4 milyar dolar veriyoruz	15
Şekil 2.8. Güneş enerjisi panelleri	16
Şekil 2.9. Perde salınımı gerçekleştiren hidroelektrik enerji silindir seti	20
Şekil 2.10. Hidrojen enerjisi	21
Şekil 2.11. Su elektroliz prensibine dayalı hidrojen üretim şeması.....	25
Şekil 2.12. Birincil enerji kaynaklarına dayalı hidrojen üretimi akış şeması	26
Şekil 2.13. Hibrit araçlar için grafen yakıt pili	27
Şekil 2.14. Sodyum borhidrürün kimyasal formülü beyaz renkte kristal yapılı görüntü	29
Şekil 2.15. Nikel metal cevheri parçası	31
Şekil 2.16. Ürenin yapısal formülü.....	32
Şekil 2.17. Üre örneği.....	33
Şekil 2.18. Katalizör türleri	35
Şekil 2.19. Bir reaksiyonun hem katalize edilmiş hem de katalize edilmemiş fazlarındaki olası enerji değişimi	36
Şekil 4.1. Hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek	45
Şekil 4.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri (a). Histerezis döngüleri b) Gözenek türleri.....	46
Şekil 4.3. Ni(0) katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	47
Şekil 4.4. Ni@üre katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	47
Şekil 4.5. Ni@CQD katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.6. Ni@MOF katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.7. a) Ni (0) ve b) Üre katı desteği ile Ni@Üre katalizörüne ait toz XRD desenleri.....	50
Şekil 4.8. Üreden elde edilen KKN a)Ni@DOT ve b)Ni@MOF katalizörlerine ait toz XRD desenleri.....	51
Şekil 4.9. Ni@Üre katalizörünün tam tarama XPS spektrumu	52
Şekil 4.10. Ni@üremof katalizörünün tam tarama XPS spektrumu.....	52
Şekil 4.11. Ni@Üre katalizörünün 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu	53
Şekil 4.12. (a) Ni(0), b)Ni@Üre, c) Ni@DOT d) Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.13. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı yükleme türleri a) SBH varlığında (40 mg katalizör 250 °C, 0,2 g SBH, %5 NaOH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 250 °C, 2 mmol DMAB, % 1 NaOH)	56
Şekil 4.14. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı NaOH konsantrasyonları a)SBH varlığında (40 mg katalizör 250 °C, 0,2 g SBH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 250 °C, 2 mmol DMAB).....	57
Şekil 4.15. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı katalizör derişimlerinin a) SBH varlığında (25 ⁰ C, %7.5 NaOH, 0,2 g SBH, 10 ml çözelti), b)DMAB varlığında (25 ⁰ C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 10 ml çözelti).....	58

Şekil 4.16. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı hidrojen kaynaklarının derişimler a)SBH varlığında (250 °C, %7.5 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti) b)DMAB varlığında (250 °C, %1 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti) ..60	60
Şekil 4.17. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen Sodyum borhidrür (SBH) hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıkların etkisi. SBH varlığında (%2 SBH %7.5 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti) 60	60
Şekil 4.18. a). Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıklardaki $n[H_2]/n[(CH_3)_2NH-BH_3]$ molar oran zamana (dak.) karşı grafiği b) Hidrojen üretim hızının sıcaklığa bağlı grafiği (2mmol DMAB, %1 NaOH, 50 mg katalizör, 10 ml çözelti) 61	61
Şekil 4.19. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'ün hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri. 62	62
Şekil 4.20. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesi ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri. 62	62
Şekil 4.21. Ni@DOTMOF katalizörünün SBH'ün hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı 63	63
Şekil 4.22. Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı 64	64
Şekil 5.1. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni(0) katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi..... 66	66
Şekil 5.2. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@Üre katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 67	67
Şekil 5.3. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@DOT katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 67	67
Şekil 5.4. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@DOTMOF katalizörünün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 68	68
Şekil 5.5. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni bazlı katalizörlerin XRD görüntüleri. .69	69
Şekil 5.6. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni@Üre bazlı katalizörün XRD görüntüsü 70	70
Şekil 5.7. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni@DOTMOF bazlı katalizörün XRD görüntüsü 70	70
Şekil 5.8. Solvotermal yöntem ile elde edilen (a) Ni(0), b)Ni@Üre, c) Ni@DOT d) Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri..... 71	71
Şekil 6.1. Solvotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı yükleme türleri a) SBH varlığında (40 mg katalizör 250C, 0,2 g SBH, %5 NaOH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 250C, 2 mmol DMAB, % 1 NaOH) 73	73
Şekil 6.2. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı NaOH konsantrasyonları a) SBH varlığında (40 mg katalizör 250C, 0,2 g SBH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 250C, 2 mmol DMAB) 74	74
Şekil 6.3. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı katalizör derişimlerinin a) SBH varlığında (250C, %7.5 NaOH, 0,2 g SBH, 10 ml çözelti), b)DMAB varlığında (250C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 10 ml çözelti)..... 75	75
Şekil 6.4. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen Sodyum borhidrür (SBH) hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıkların etkisi. a) SBH varlığında (% 2 SBH, %7.5 NaOH, 30 mg katalizör, 10 ml çözelti) b)DMAB varlığında (250C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 30 mg katalizör, 10 ml çözelti) 76	76
Şekil 6.5. Solvotermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'ün hidroliz tepkimesine ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri.... 77	77

Şekil 6.6. Solvothermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'ün hidroliz tepkimesine ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri...	77
Şekil 7.1. Ni@DOTMOF katalizörünün SBH'ün hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı	79
Şekil 7.2. Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı	80
Şekil 8.1. NaBH ₄ varlığında sıcaklık artışına bağlı olarak sistemdeki H ₂ üretim miktarının moleküler dinamik simülasyonu.....	95
Şekil 8.2. DMAB varlığında sıcaklık artışına bağlı olarak sistemdeki H ₂ üretim miktarının moleküler dinamik simülasyonu	96



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
BET	:Yüzey alanı ölçüm cihazı
Ea	:Aktivasyon enerjisi
EDX	:Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	:Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi
k	:Reaksiyon hız sabiti
kat.	:Katalizör
MJ	:Megajoule
Mpa	:Megapaskal
MTEP	:Milyon ton eşdeğer petrol
n	:Reaksiyon hız derecesi
R	:Evrensel gaz sabiti
TEP	:Ton eşdeğer petrol
Plz	:Plazma
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:X-ışını kırınımı yöntemi
XPS	:X-ışını fotoelektron spektroskopisi
ICP-OES	:İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YEŞİL SENTEZLE (HİDROTHERMAL/SOLVOTERMAL) KARBON KUANTUM NOKTALARI SENTEZİ; DİMETİL AMİNBORAN VE SODYUM BORHİDRÜRDE HİDROLİZ TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ TEORİK ve DENEYSEL İNCELEMESİ

Sultan FAAL

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

2024, 88+XII Sayfa

Hidrojen depolama olarak kullanılan kimyasal hidritler, hidrojenin kimyasal bileşiklerde güvenli olarak depolanması, verimli bir şekilde taşınması ve istenildiğinde hidrojeni serbest bırakılmasının en etkili yollarından biri olarak görülmektedir. Bu tez çalışmasında; Şuana kadar kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden olan ve en fazla kullanılan Sodyum borhidrür (SBH)'ün yanında hidrojen depolama kapasitesi yüksek ve hidrojen depolama malzemeleri arasında en umut verici olan Dimetil aminboran (DMAB) kullanıldı. Bununla birlikte üreden, hidrotermal ve solvotermal şartlar altında elde edilen karbon kuantum noktaları (CQD) üzerine Ni metali doplanarak, elde edilen katalizörlerin (farklı yükleme türü, farklı NaOH etkisi, farklı katalizör miktarı, farklı borhidrür konsantrasyonu, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik) hidrolizleri yapılarak SBH ve DMAB'ın hidrojen üretimi üzerine katalitik performansları incelenmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında moleküler dinamik programı ile teorik farklı sıcaklıklarda hidroliz gerçekleştirilerek hem NaBH_4 hem de DMAB için teorik hesaplama yapıldı. Bunun da deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen hidroliz sonuçlarıyla bire bir örtüştüğü görülmüştür. Son olarak hazırlanmış metal nanokümlerin ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi), XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopu), TEM/EDX (Geçirimli Elektron Mikroskopu/Enerji Dağılımlı XIşını Spektroskopisi), ve ATR-IR (Fourier Dönüşümlü-İnfrared Spektroskopisi) gibi ileri analitik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin hidrazin-boranın tam bozunma tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansları da incelendikten sonra farklı sıcaklıklarda katalitik tepkimeler gerçekleştirilerek en etkin metal nanoküme için aktivasyon parametreleri (E_a : Aktivasyon Enerjisi; ΔH^* : Aktivasyon Entalpisi; ΔS^* : Aktivasyon Entropisi) hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dimetil aminboran, GFN1xTB model, hidrotermal, karbon kuantum noktaları, Ni katalizör, solvotermal

ABSTRACT

MS THESIS

GREEN SYNTHESIS (HYDROTHERMAL/SOLVOTHERMAL) SYNTHESIS OF CARBON QUANTUM DOTS; CATALYTIC PERFORMANCE OF CARBON QUANTUM DOTS IN HYDROLYSIS REACTIONS IN DIMETHYL AMINBORANE AND SODIUM BORON HYDRIDE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION

Sultan FAAL

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
In Chemical-Electronics Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

2024, 88+XII Pages

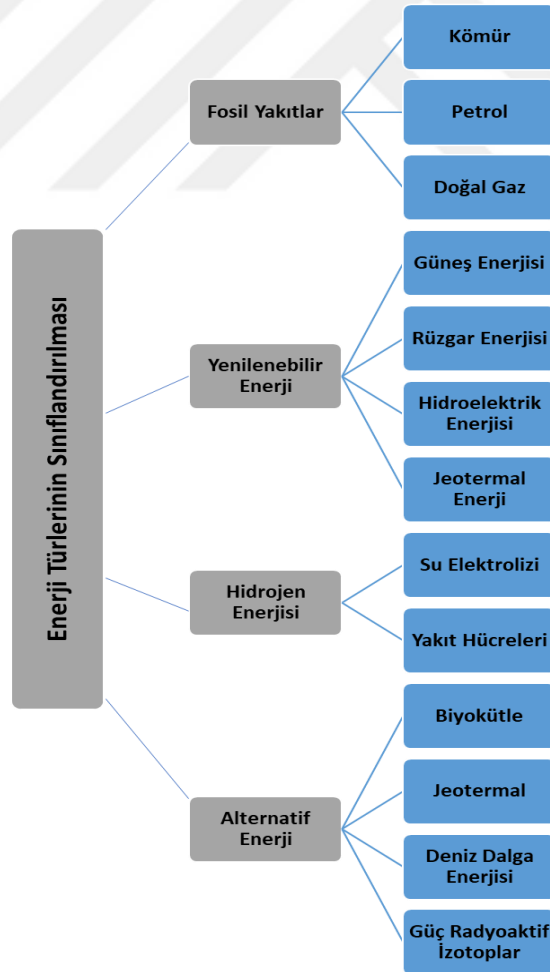
Chemical hydrides used as hydrogen storage are seen as one of the most effective ways of safely storing hydrogen in chemical compounds, transporting it efficiently and releasing hydrogen when desired. In this thesis study; Dimethyl aminborane (DMAB), which has a high hydrogen storage capacity and is the most promising among hydrogen storage materials, was used in addition to sodium borohydride (SBH), which is the most widely used chemical hydrogen storage material so far. In addition, the catalytic performances of SBH and DMAB on hydrogen production were investigated by doping Ni metal on carbon quantum dots (CQD) obtained from urea under hydrothermal and solvothermal conditions and hydrolysis of the obtained catalysts (different loading type, different NaOH effect, different catalyst amount, different borohydride concentration, temperature and reusability). In addition, in this thesis, the theoretical hydrolysis was carried out at different temperatures with molecular dynamics programme and teric calculation was performed for both NaBH₄ and DMAB. It has been observed that this is in agreement with the hydrolysis results obtained in experimental studies. Finally, the prepared metal nanoclusters were analysed by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), XRD (X-Ray Diffraction), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), The catalysts were characterised using advanced analytical and spectroscopic methods such as TEM/EDX (Transmission Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) and ATR-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). After examining the reusability performance of the prepared catalysts in the complete degradation reaction of hydrazine-borane, catalytic reactions were carried out at different temperatures and the activation parameters for the most efficient metal nanocluster (E_a: Activation Energy; ΔH^* : Activation Enthalpy; ΔS^* : Activation Entropy) were calculated.

Keywords: Dimethyl aminoborane, GFN1xTB model, hydrothermal, carbon quantum dots, Ni catalyst, solvothermal

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Genel Bakışı

Medeniyetin ilerlemesiyle birlikte şehirlerdeki nüfusun artması, barınma, beslenme, güvenlik ve enerji ihtiyaçlarının paralel olarak artmasına neden olmaktadır. Bu durum, üreticilerin müşterilerin bu artan ihtiyaçlarını karşılamakta zorlanmalarına ve üretimi geliştirmelerine yönelik bir ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır. Ancak, günümüzde bile bu taleplerle başa çıkmak her zaman kolay değildir. İnsanlık tarihinde ısınma ve enerji ihtiyacı her zaman var olmuştur ve bu ihtiyaç genellikle odun, hayvan dışkısı, fosil hayvan atıkları gibi ilkel yakıt türlerinin yakılması gibi basit yöntemlerle karşılanmıştır. Ancak, konfor ve ihtiyaç taleplerinin artması, sanayinin gelişimi ve şehirleşmenin artması, yeni enerji kaynaklarını ve modern enerji üretim tekniklerini geliştirmeyi zorunlu kılmıştır.



Şekil 1.1. Enerji türlerinin sınıflandırılmasının şematik görünümü

Enerji kelime kökeni olarak aslında felsefi bir terim olan "Energeia"dan gelir ve "etkinlik" anlamına gelir. Metafiziğin babası olarak kabul edebileceğimiz ünlü filozof Aristoteles, iyi davranışın da enerji gerektirdiğini ve mutluluk getirdiğini söyledi. Enerji, canlıların temel ihtiyaçlarından biridir ve tüm fiziksel, kimyasal olay ve tepkimelerin sonucunda meydana gelen mekanik, ısı, radyasyon, elektrik ve manyetik formların genel adıdır. Bu nedenle enerji, maddelerin değişmesi için gereklidir.

Enerji, yaşamımızın her alanında hayati önem taşır ve depolanabilir veya başka bir şekilde kullanılabilir bu termodinamik yasaları gereği enerjiyi incelediğimizde, enerji varken ortadan kaybolmaz; aynı şekilde enerji yokken de yaratılamaz. Ancak, enerji bir formdan diğerine dönüştürülebilir.

Enerji, insan yaşamının vazgeçilmez bir parçasıdır ve bu tez, enerjinin evrimi ve günümüzdeki rolü üzerine bir anlayış sunmayı hedeflemektedir. İlk olarak, tarih boyunca kullanılan temel enerji kaynaklarına odaklanılacak (enerji türlerinin sınıflandırılması temsili Şekil 1.1'de sunulmaktadır.) ve nasıl evrildikleri incelenecektir. Daha sonra, günümüzdeki enerji ihtiyacının nasıl karşılandığı, fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynak türlerini ve günümüzdeki değişim dönüşümleri üzerinde durulacaktır.

1.2. Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel hedefleri, hidrojen üretimi için sodyum borohidür (NaBH_4) kullanımında katalizörün performansını artırmak ve ideal reaksiyon koşullarını belirlemektir. Bu çalışma, yeşil sentezle elde edilen karbon kuantum noktalarına (CQD) metal yükleyerek oluşturulan katalizörler üzerinde platinyum, rutenyum ve paladyumun yanı sıra dimetilamin boranın (DMAB) etkilerini incelemektedir.

Araştırmanın ana vurgularından biri, CQD'nin küçük boyutlarından kaynaklanan özellikleri sayesinde metal yüklemeyle sentezlenen katalizörün katalitik aktivitesini önemli ölçüde artırmasıdır. Bu, elde edilen katalizörün hidrojen üretiminde etkinliğini değerlendirme amacına yönelik önemli bir stratejidir. Bu çalışmanın öne çıkan unsurları arasında, farklı metal bazlı katalizörlerin karşılaştırılması, CQD'nin bu katalizörler üzerindeki etkisi ve dimetilamin boranın hidrojen üretimi üzerindeki katkıları bulunmaktadır. Bu noktalar, araştırmanın ana hedeflerini ve potansiyel katkılarını vurgular.

1.3. Tez Çalışmasının Yapısı

Bu tez, beş ana bölümden oluşmaktadır ve her bölüm, çalışmanın genel yapısını ve içeriğini detaylı bir şekilde açıklar;

I. İlk bölüm, giriş, çalışmanın konusunu tanıtır, tezin genel amacını belirler, hedefini sunar ve tezin bölüm yapısını özetler.

II. İkinci bölüm, teori ve literatür incelemesi, enerjinin tanımı ve kökeni, enerji kaynakları ve türleri, enerjinin hayattaki rolü, küresel enerji tüketimi ve yenilenebilir enerji payı detaylı bir şekilde ele alır. Ayrıca, alternatif enerji kaynağında hidrojen enerjisinin diğer enerji türleri ile karşılaştırmalar bu bölümün temel unsurlarıdır.

III. Üçüncü bölüm, deneysel prosedürler, deneysel ekipmanı, kullanılan kimyasalları ve deneylerin nasıl gerçekleştirildiğini detaylı bir şekilde açıklar. Katalizörlerden hidrojen üretiminin düzenek tasarımı ve malzemelerin seçimi, karbon kuantum noktası sentezi, katalizörünün sentezi ve devamındaki deney prosedürleri ve analizler bu bölümde detaylı olarak açıklanır, tekniklerinin nasıl uygulandığına dair bilgiler bu bölümde yer alır.

IV. Dördüncü bölüm, sonuçlar ve tartışma, üç bölümdeki deneysel çalışmalardan elde edilen bulguları, çalışmanın tahminlerini, bunlardan türetilen etkili çıkarımları ve sentez sonuçlarını sunar. Bu bölüm aynı zamanda tezin hedefleri ile ilgili hipotezleri, ilgili grafikler, şekiller ve tablolar kullanarak tartışır, çalışma sonuçlarını karşılaştırır ve tezin literatüre katkılarını bu sonuçlar temelinde değerlendirir.

V. Beşinci bölüm, sonuç, çalışmanın özetini verir. Bu yapı, tezin bu detaylı planını takip eden bir okuyucuyu giriş, teorik literatür, deneysel prosedürler ve sonuçlar ve tartışma boyunca yönlendiren bir yapıdır.

2. LİTERATÜR TARAMASI VE TEORİ

Medeniyetin gelişmesiyle şehir yaşamındaki nüfus artmakta, bunun paralelindeki nüfusun barınma, beslenme, güvenlik ve enerji ihtiyaçları artmaktadır. Bu nedenle, üreticiler müşterilerin bu ihtiyaçlarını karşılamakta zorlanmakta ve üretim geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır. Bugün bile bu taleplerle başa çıkmakta zorlanmaktadırlar. Eski zamanlardan beri ısınma ve enerji gereksinimi vardı ve bu genel olarak odun, hayvan dışkısı, fosil hayvan atıkları vb. Yakıt türlerin yakılması gibi ilkel yöntemlerle sağlanmaktaydı. Fakat insanlığın konfor ve gereksinim taleplerinin gelişmesi, sanayinin gelişmesi, şehirleşmenin artmasıyla yeni enerji kaynakları ve modern enerji üretim teknikleri geliştirilmek zorunda kalındı (Goudsblom, 2012).

"Energeia" felsefi bir terimdir ve "etkinlik" anlamına gelir. Bu noktada Aristoteles, iyi davranışın da enerji gerektirdiğini ve bunun mutluluğu sağladığını vurgulamıştır. Doğada canlıların en temel ihtiyaçlarından biri olan enerji, meydana gelen tüm fiziksel, kimyasal olay ve tepkimelerin sonucunda elde edilen mekanik, ısı, radyasyon, elektrik ve manyetik formların genel adıdır. Bu nedenledir ki enerji maddelerin değişmesi için gereklidir. Bilim dünyası kısaca enerjiyi bir sistemin ya da cismin iş yapabilme kabiliyeti olarak tanım birincil veya primer enerji, enerji kaynaklarının doğal halini ifade eden henüz herhangi bir değişime uğramamış kaynak türüdür (Issawi, 1991).

Enerji kaynaklarına göre gruplandırıldığında: Fosil yakıtlar; çürüyen bitki ve hayvanlardan elde edilen, yer kabuğunda bulunan ve enerji doğal gaz verilebilir.

Yenilenebilir enerji; karbon nötr doğal kaynaklardan elde edilebilen, güneş ışığı, rüzgarın esintisi, yağmur damlaları, gelgitler devamlılığı, dalgaların kuvveti ve jeotermal suların sıcaklığı gibi doğal kaynaklardan elde edilebilen sürekli olarak yenilenebilen enerji biçimidir.

Alternatif enerji; fosil yakıtlardan elde edilmeyen, biyokütle, jeotermal, nükleer, güneş (Şekil 1.1'de sunulmaktadır), hidrojen, rüzgar gibi herhangi bir enerji kaynağını ifade eden terimdir.

Termodinamik açıdan enerjiyi incelediğimizde, enerji varken yok olmaz, yokken de var edilemez, ancak bir halden diğer bir hale dönüştürülebilir. Enerji, depolanabilir veya bir halden diğerine dönüşebilir, bu da hayatımızın her alanında varlığını sürdürmesini sağlar. Enerji depolanabilir ya da bir halden diğerine dönüşür ve bir şekilde

hayatımızın her alanında yer almayı başarır. Eğer enerji dönüşümlerine göre gruplandırılacak olursak;

Biyosindirim; biyogaz oluşturmak için oksijen yokluğunda organik maddenin bakteriler tarafından ayrıştırılmasıyla meydana gelen biyolojik bir süreçtir.

Kömür sıvılaştırma; kömürü sıvı yakıtlara dönüştürme işlemidir. Kömürün, enerji potansiyelini daha temiz ve etkili bir şekilde ortaya çıkararak, çeşitli endüstriyel ve enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek özgün bir dönüşüm süreci olan hidrojenasyon veya karbonizasyon gibi özel süreçler sayesinde, doğrudan benzine veya dizele eşdeğer olan sentetik yakıtlara dönüştürülebilir.

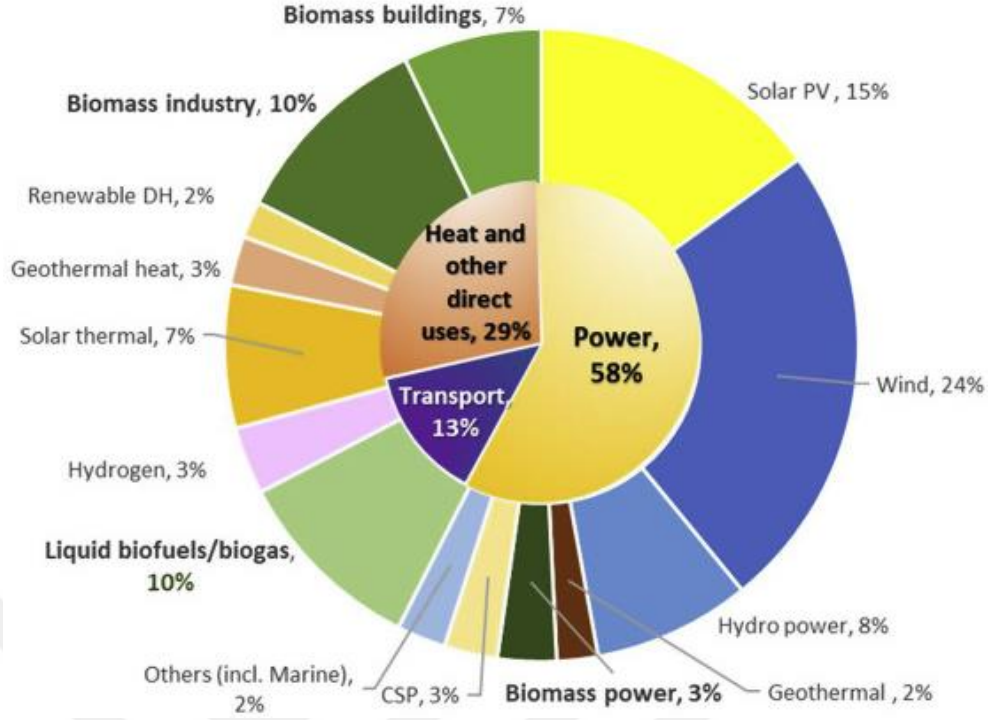
Nükleer fisyon; uranyum atomlarının parçalanmasıyla enerjinin açığa çıktığı bir süreçtir. Nükleer füzyon; iki veya daha fazla atom çekirdeğinin muazzam bir hızla çarpıştığı ve yeni bir tür atom çekirdeği oluşturduğu nükleer reaksiyon sürecidir.

Gazlaştırma; organik veya fosil yakıt bazlı materyali sentez gazı ve karbondioksit dönüştüren bir süreçtir. Eğer enerji üretim tekniklerine göre gruplandırılacak olursak;

Sondaj; petrol ve gaz içeren jeolojik rezervuarlara erişmek için toprakta ve kayada bir delik açma sürecini ifade eder. Elektroliz; bir elektrik akımının iyon içeren bir sıvı veya çözelti içinden geçirilmesiyle üretilen kimyasal ayrışmadır.

Hidrolik kırılma; kayaları kırmak ve hidrokarbonları serbest bırakmak için yüksek basınçlarda su, kum ve kimyasalların kullanılmasının yanı sıra kuyuların yatay yönlü sondajını içeren dar jeolojik oluşumlarda kullanılan bir petrol ve gaz üretim tekniğidir.

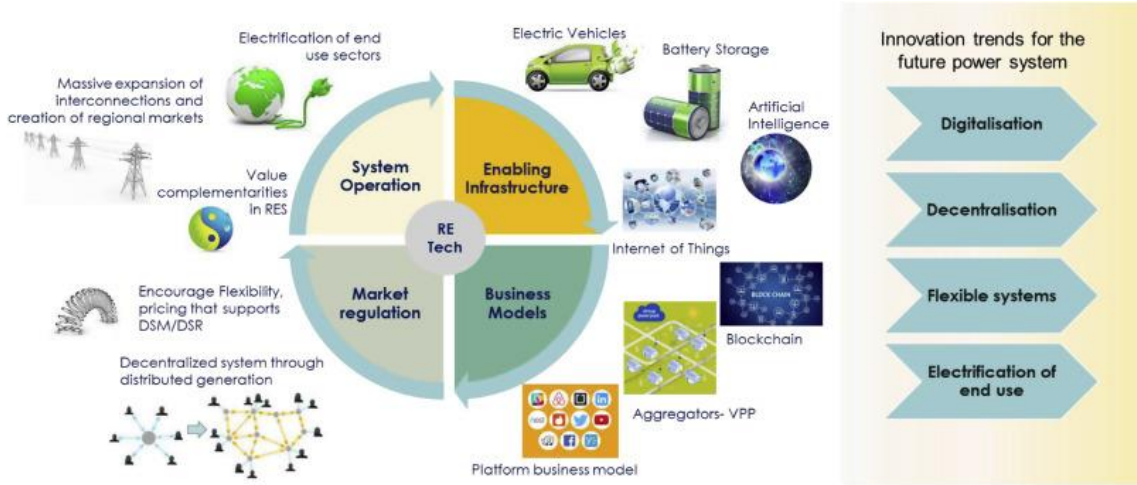
Yerinde kömür gazlaştırma; derine gömülü kömürün metan, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gibi gazlara kimyasal olarak dönüştürülmesidir.



Şekil 2.1. Dünyadaki enerji tüketimi açısından yenilenebilir enerji kullanım oranları (Anonymous, 2019)

Neredeyse tüm canlılar, ya doğrudan güneşten ya da dolaylı olarak güneşten enerji alırlar. Bitkilerin fotosentez yoluyla güneş enerjisini organik maddeye dönüştürmesi, tüm besin zincirini etkiler. Bu nedenle güneş enerjisi canlı yaşam için çok önemlidir. Enerji, tüm ülkelerin daha iyi yaşam standartları ve konforu için gereklidir. Bu sebeble ülkelerin enerji gereksinimi, ekonomik, politik ve çevresel faktörleri önemli ölçüde etkiler (Krautkraemer, 1998).

Son yüzyılın ilk çeyreğini tamamlamak üzere iken gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, enerji seçimlerini yaparken toplumun ihtiyacının yanı sıra çevre ve ekonomik boyutları da düşünmelidirler. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji talebi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Zaman içinde, etik açıdan temiz, güvenilir ve ekonomik enerji kaynaklarına yönelme eğilimi artmıştır. Gelişmekte olan ülkelerde uygun fiyatlı enerjiye erişim, hayat kurtarıcı veya değiştirici bir etki yaratabilir. Günlük hayatta ortalama 5 kişilik bir aile konutunun kullandığı ev aletleri için gerekli elektrik ihtiyacının 4 Kw olduğunu düşünürsek, enerjinin ne kadar geniş bir alana yayıldığını görebiliriz. Teknolojinin gelişmesiyle evlerde kullanılan elektrik miktarı son 15 yılda daha da artmıştır (Krautkraemer, 1998).



Şekil 2.2. Enerji sistem yeniliklerinin yayıldığı (Anonymous, 2018)

2.1. Yenilenebilir Enerji Sistemleri

Son yıllarda, hem Türkiye'nin hem de tüm dünyanın enerji kaynaklarına ilişkin çok sayıda araştırma çalışması yürütülüyor. Dünya çapında, özellikle "sürdürülebilir gelişme" kavramı, enerji kaynaklarının verimli üretimi ve tüketimi, çevresel etkilerin en aza indirilmesi yanında, temiz ve tükenmez enerji kaynaklarına (güneş, rüzgâr, biokütle ve yer altı ısısı gibi) geçişin önemini göstermiştir (Salim, 2014).

Fosil yakıtların, dünya çapında artan enerji talebinin önemli ölçüde karşılanmasından kaynaklanan küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi sorunların yanı sıra fosil yakıtların gelecekte tükenme olasılığı nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmaların önemi artmıştır. Bu konuda global çalışmalardan geri kalmamak, alanda uzmanlaşmış insan gücüne sahip olmak ve üniversitelerde bu konularda yapılan araştırmalara katkıda bulunmak, önemli bir hale gelmiştir.

Yenilenebilir Enerji Sistemleri üzerine master ve doktora programları ile, Türkiye'nin enerji politikalarına ışık tutacak noktaları belirlemeyi ve Türkiye'de enerji kullanımı, çevre kirliliği ve yenilenebilir enerji kaynakları konularında genel bir değerlendirme amacına yönelik, birden çok anabilim dalının katkısıyla yürütülen disiplinler arası program olarak açılmıştır.

Yenilenebilir enerjiye yapılan yatırımlar ve teknolojik gelişmeler, temiz enerji kategorisine dahil edilen yenilenebilir enerjinin tüketim oranlarını artırmaktadır. 2016 yılında küresel nihai enerji tüketimi içindeki yenilenebilir enerji payının yüzde 20-21 arasında olması öngörüldürken, bu oranın 2017 yılında artması beklenmektedir. Dünya genelinde tüketilen toplam yenilenebilir. Enerjinin yaklaşık yüzde 9'u geleneksel

biyokütle kaynaklarından, yüzde 10,3'ü ise modern yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Bu noktada, yenilenebilir enerjiye yönelik yapılan çalışmaların önemli olduğu ve bu alandaki gelişmelerin küresel enerji dengesini etkileyebileceği vurgulanmalıdır. Yenilenebilir enerjiye geçiş, sürdürülebilir bir enerji geleceği için kritik bir adım olarak değerlendirilmektedir.

2.2. Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir Enerji, doğal süreçlerden kaynaklanan sürekli enerji akışından elde edilen kaynaktır. Doğalgaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar, günümüz dünyasının enerjisinin %80'ini oluşturuyor. Bu fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynakları çok önemlidir. Bu kaynaklar, güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen ve okyanus enerjisinden oluşur. Bu yenilenebilir enerji türleri tükenmeden diğer enerji üretim yöntemlerinde kullanılabilir (Anonim, 2022).

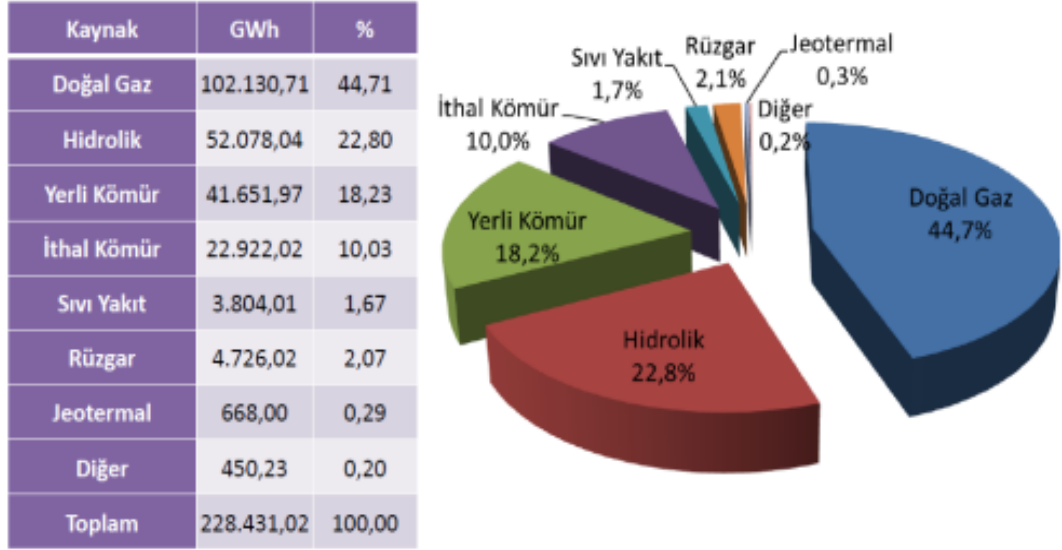
Tablo 2.1. 2035 Yılında planlanan yenilenebilir enerji kaynakları (Anonim, 2022)

Enerji Kaynağı	Kurulu Güç (GW)
Rüzgar Enerjisi (Toplam)	29,6 (Karada: 24,6, Denizde: 5)
Güneş Enerjisi	52,9
Hidroelektrik Santraller	35,1
Jeotermal ve Biyokütle Santralleri	5,1

Yenilenebilir enerji, doğal kaynaklardan elde edilebilen ve sürekli olarak kendini yenileyebilen bir enerji kaynağı olarak tanımlanabilir. En önemli özelliği, doğal bir şekilde kendini sürekli yenileyebilmesi ve tükenmemesi olarak öne çıkar. Ayrıca, yenilenebilir enerji çeşitleri, çevreye zarar veren karbon salınımını azaltma, yerel kaynaklar olmaları nedeniyle ithalata ihtiyaç duyulmaması ve bu sayede enerji konusundaki dışa bağımlılığın azaltılması gibi önemli avantajlar sağlar.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük potansiyeline rağmen küresel enerji raporlarına göre petrol dünya çapında en çok tüketilen enerji türüdür. Bu sıralamanın devamında doğalgaz ve kömür geliyor. Bu da enerji tüketiminin önemli bir kısmının hâlâ

fosil yakıtlardan geldiğini gösteriyor. Yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın kullanılmasını garanti altına almak için daha fazla çaba sarf edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.3. Türkiye’de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (Anonim, 2012)

Temiz enerji veya yenilenebilir enerji, sektördeki yatırımlar ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak artan oranda tüketilmektedir. Bu bağlamda, 2017 yılı sonu itibarıyla dünya nihai enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin payının %30 civarında olacağı öngörülmüyor; ancak 2020 yılına kadar bu oranın daha da yükselmesi muhtemel. Türkiye'nin 2020 yılındaki birincil enerji tüketimi 147,2 Mtpe olarak kaydedildi. Önümüzdeki 15 yıl içinde bu tüketimin 205,3 Mtpe'ye çıkması bekleniyor. 2000-2020 döneminde yıllık ortalama %3,1 artan birincil enerji tüketimi, 2020-2035 döneminde %2,2'ye düşecek. Kişi başına düşen birincil enerji tüketimi 2020'de 1,7 Mtpe iken, 2035'te 2,1 Mtpe'ye yükselecek. 2020'de %16,7 olan yenilenebilir enerji kaynaklarının birincil enerji tüketimindeki payı, 2035'te %23,7'ye çıkacak (Anonim, 2014).

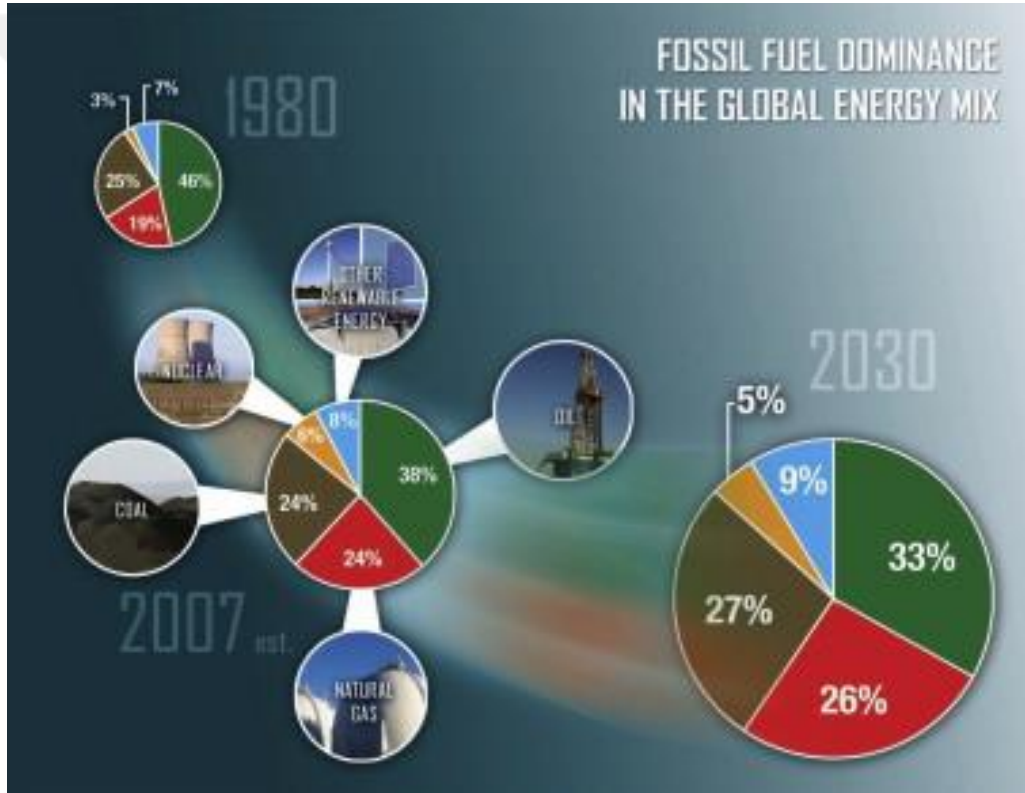
2.2.1. Fosil yakıt (yenilenemez enerji kaynakları)

Örneğin, sanayide kullanılan petrol veya ısınma amaçlı kullanılan kömür gibi fosil yakıtların yakılması enerji üretimine yol açsa da, bu sürecin çevreye olumsuz etkisi vardır. Ne yazık ki, yenilenemeyen enerji kaynaklarının çevreye verdiği zararlar ve sınırlı rezervi gibi dezavantajları, onları tercih edilemez kılıyor. Bu kaynaklar, atmosfere salınan sera gazları, hava ve su kirliliği gibi çevresel sorunlara neden olurken, aynı zamanda iklim değişikliği ve biyoçeşitlilik kaybı gibi uzun vadeli etkiler de yaratmaktadır. Bu nedenle,

sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına yönelme ihtiyacı gün geçtikçe daha da artmaktadır.

2.2.2. Fosil yakıt (yenilenemez enerji kaynakları) çeşitleri

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının başında kömür geliyor. Kömür genellikle hidrokarbon kayaya etki eden sıcaklık, basınç ve zaman gibi faktörlerin bir sonucu olarak hayvan fosillerinden oluşan siyah veya kahverenginin çeşitli tonlarında bulunabilen kaynak türüdür. Yüksek yanma derecesinden dolayı enerji üretiminde tercih edilen bir kaynaktır. Farklı kömür türleri farklı sıcaklıklara sahiptir; En yaygın türleri linyit ve taşkömürüdür.



Şekil 2.4. Dünya enerji karışımı, geçmişi, bugünü ve geleceği (Economides, 2009)

Ancak halihazırda planlanan sahaların rezerv geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan zorluklar ve sorunlar göz önüne alındığında, sistemin 2030 yılına kadar 1,7 GW yerli kömür santraline sahip olacağı öngörülmüyor. Yakın zamanda inşa edilen 1,3 GW kurulu güce sahip ithal kömür santrali devreye girecek.

Ülkemizde kıt olan bir diğer yenilenemez enerji kaynağı ise çoğunlukla Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan petroldür. Nadir bulunması nedeniyle büyük

bir değere sahiptir. Dizel, benzin ve petrol de dahil olmak üzere çok sayıda ürünün bir bileşenidir. Hidrokarbonların bir araya gelmesiyle oluşan petrolün yapısı farklılık gösterebilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında doğal gaz da bulunmaktadır. Doğalgaz için bir petrol türevi demek doğru olabilir. Doğalgazın büyük bir bölümü metan gazından oluşur. Doğalgazın büyük bir bölümü metan gazından oluşur.

Yenilenemeyen bir başka önemli enerji kaynağı da bordur. Türkiye dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkeleri arasında yer almaktadır. Bor yatakları Bursa, Eskişehir, Kütahya ve Balıkesir gibi bölgelerde bol miktarda bulunmaktadır. Borun çeşitli uygulamaları vardır; beyazlatıcı bir madde olarak temizlik solüsyonlarında sıklıkla kullanılır. Ayrıca birçok endüstriyel üründe ve ısı yalıtımında bordan yararlanılmaktadır (Çelik, 2012).

Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında nükleer enerji de bulunmaktadır. Atom çekirdeği birincil nükleer enerji kaynağıdır. Nükleer reaktörler sayesinde nükleer enerji üretilip kullanılabilmektedir. Fosil yakıtlar sıklıkla "yenilenemeyen enerji kaynakları" terimiyle ilişkilendirilirken, fosil yakıtlar aslında biyolojik olarak yer kabuğundan elde edilen hidrokarbonları içeren enerji kaynakları olarak tanımlanmaktadır.

Fosil yakıtlar arasında kömür, petrol, doğal gaz, bitümler, katran kumları ve ağır yağlar içermekte olup tümünün ortak içeriği karbondur. Tüm fosil yakıtlar oksijen aracılığıyla ısı enerjine dönüştürülebilir. Oluşturulan bu ısı enerjisi doğrudan kullanılabileceği gibi elektrik üreten bir jeneratör sisteminde buhar oluşturmak için de kullanılabilir. Organik tortuların derinliklerde gömülmesi sonucu ortaya çıkan fosil yakıtların oluşumunu içerir. Kömür, petrol ve doğalgaz, çökelme, diagenез ve katılaşma gibi jeolojik olaylar sonucu meydana gelen bu enerji kaynakları arasında yer alır. Toprak altındaki organik malzemenin zaman içinde basınç ve sıcaklık etkisiyle kimyasal dönüşümlere uğramasıyla bu fosil yakıtların oluşumu gerçekleşir (Kum, 2009).

2.2.2.1. Petrol

Yenilenemeyen bir kaynak olan ve genellikle ham petrol olarak bilinen, çoğunlukla karbon ve hidrojen atomlarının birleşimi olan hidrokarbonlardan oluşan sıvı bir fosil yakıttır. Yapısal olarak plankton, alg vb. deniz canlılarının eski denizlerin dibinde organik tortu malzemenin zaman içinde basınç ve sıcaklık etkisiyle kimyasal dönüşümlere uğramasıyla bu fosil yakıtların oluşumu gerçekleşir. Bu süre 252 ila 66 milyon yıl önce Mesozoik dönem olarak tespit edilmiştir. Bu değerli kaynak tortul

kayaçların çatlakları gibi yer altı rezervuarlarında bulunabilir. Ham petrol siyah bir renge sahip olmasına karşın işlenmesi sonucu çeşitli renk ve viskozitelerde ürüne dönüştürülür.

BP tahmini dikkate alındığında petrol rezervleri açısından dünya petrol üretimi zaten zirve yapmış olabilir. Fosil yakıtların kısıtlı olduğu düşünülürse, üretimin zirveyi görmesi durumunda üretim de yavaştan azalmaya başlayacak, bu durumda arz ve talep arasında bir farkın oluşacağı aşikardır. Bu farkın bir şekilde karşılanması için alternatif sistemlerden yararlanılması gerekecektir. Bu farkın karşılanmasının zor olduğu durumlarda ise artan maliyetler tabana yayılacak bu durum ise sosyal ve ekonomik bir krizin habercisi olacaktır.



Şekil 2.5. Petrol tüketim kuyusu (Anonymous, 2018)

Türkiye'nin mevcut petrol rezervi, 2018 itibariyle 366 milyon varil olarak belirlenmiştir. Ancak, yeni keşifler olmazsa bu rezervin sadece 18 yıl yeteceği öngörülmektedir. Bu durum, uzun vadeli enerji güvenliği açısından sürdürülebilir değildir ve enerji arz güvenliği konusunda zorluklara yol açabilir. 2018'de yerli ham petrol üretiminin ham petrol tüketimine oranı %11,9 iken, bu oranın 2020'de %8,8'e düşmesi, ülkenin petrol bağımlılığının arttığını göstermektedir. Bu durum, enerji çeşitlendirmesi ve sürdürülebilir enerji politikalarının daha fazla vurgulanması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Anonim, 2014).

Sonuç olarak, Türkiye'nin enerji sektöründe özellikle petrol ve doğal gaz konularında karşılaştığı sınırlamalar, enerji politikalarında çeşitlendirme ve sürdürülebilirlik önlemlerini daha da öne çıkarmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik yatırımların artırılması ve enerji verimliliği önlemlerinin hayata geçirilmesi, Türkiye'nin enerji bağımlılığını azaltabilir ve daha sürdürülebilir bir enerji geleceğine katkı sağlayabilir (Ahlbrandt, 2002).

2.2.2.2. Doğalgaz

Bu kaynak petrole kıyasla rezerv olarak bol ve daha temiz olan bir fosil kaynaktır. Petrole benzer bir şekilde doğal gaz da deniz mikroorganizmalarının kalıntılarından meydana gelir. Petrol ve kömürle kıyaslandığında daha yeni bir enerji kaynağıdır. 90'lı yılların sonuna kadar kömür doğal gaza göre daha çok kullanılan bir enerji kaynağıydı fakat gelişmiş ülkeler artık çevresel etkileri de bir miktar göz önünde bulundurarak enerji talebinde doğal gazı tercih eder konuma gelmişlerdir. Doğal gaz esasen metan gazından oluşmaktadır (CH_4). Bu kaynak aynı petrole olduğu gibi sondaj çalışmaları ile gün yüzüne çıkarılır. Doğalgaz yeryüzü altında küçük hacimlerde yüksek oranlarda sıkışmış olup rezervleri dünya çapında petrol kaynaklarına göre daha eşit dağılmıştır. Uzmanlar bu kaynağın rezervlerinin 21. Yüzyılın ortalarında veya sonunda tükenebileceğinden endişe etmektedirler.

2019 yılında karbon emisyonlarındaki büyüme, birincil enerji tüketiminin yavaşlaması ve yenilenebilir enerji kaynakları ile doğal gazın enerji karışımı kullanımının kömürün yerini daha da çok almasıyla önceki yıl görülen keskin artış bir şekilde yavaşladı. Bu durum geleceğimiz açısından umut verici bir gelişme olarak görülmektedir. Doğalgaz yatakları, petrol yatakları gibi benzer özellik gösteren organik maddelerin zamanla tortul kayaçlarda birikmesi, termal değişime uğraması ve daha sonra yüksek basınçta hidrokarbon gazlarına dönüşmesiyle ortaya çıkan bir enerji türüdür. Hidrokarbon kayaçlarda ortaya çıkan doğal gaz, jeolojik keşiflerle bulunan doğal gaz yataklarından, kaya gözenekleri aracılığıyla birikerek geri kazanılmaktadır. Bu süreçte milyonlarca yıllık kimyasal reaksiyonlar ve jeolojik dönüşümler söz konusudur (Economides, 2009).



Şekil 2.6. Doğalgaz boru hattı (Economides, 2009)

2.2.2.3. Kömür

Bitki ve hayvan atıklarından kaynaklanan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle oluşumu milyon yıl önce olan kullanım olarak kömürün eski dönemlerde ortaya çıktığı bilinmektedir. Kömürde ihtiva ettiği elementler olarak birincil element karbondur (C), eser miktarda nitrojen (N), kükürt (S), oksijen (O) ve hidrojen (H). Kömür, ham yakıt kaynağı olmasının yanı sıra kok kömürü ve kimyasalların üretimi de dahil olmak üzere birçok endüstride kullanılmaktadır (Longwell, 1995).

Bu fosil kaynağın rezervi diğer yenilenemez kaynaklara göre geniş alan mevcudiyeti vardır. Uzmanlar bir diğer fosil enerji kaynağı olan petrolün arzının giderek azalması sonucunda kömüre olan talebin daha da artabileceğini düşünmektedirler. 19. Yüzyılın sonlarından 20. Yüzyılın başlarına kadar kömür tercih edilen fosil yakıttı; ancak İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra yerini giderek artan bir şekilde petrol almaya başladı sonrasında doğalgaz önem arz eden yakıt konumuna geldi (Economides, 2009).

Günümüzde petrol ve doğalgaz kaynağı olmayan birçok ülke özellikle de gelişmekte olan dünya ülkeleri kömürü birinci kaynak olarak kullanmaktadır (Economides, 2009).



Şekil 2.7. Kömür için dışarıya 4 milyar dolar veriyoruz (Anonim, 2014)

Kömür siyah renkli ısı yayan bir elementtir. Kömürden enerji de üretilmekte, işte bu kömür enerjisidir. Peki, nasıl üretiliyor? Kömür yanıcı bir maddedir. Kömürü yakarak çok güçlü bir enerji ortaya çıkar ve bu enerji aşındırıcı güçte olur. Bu enerji kullanımı elektrik, ısınma, ulaşım gibi pek çok alanda aşırı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu yüzden insanlar petrol, su, rüzgar enerjisi kullanmaktadırlar (Longwell, 1995).

2.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Doğadan gelen, sürdürülebilir veya sonsuz olarak kullanılabilen enerji kaynaklarına yenilenebilir enerji kaynakları denir. Bu enerji kaynakları, olumsuz çevresel etkilerinin daha az olması nedeniyle iklim değişikliğiyle mücadelede hayati önem taşıyor.

2.3.1. Güneş enerjisi

Güneş sistemindeki tüm gezegenler, enerjilerini güneşten almaktadır. Bu durum özellikle dünyadaki tüm canlılar için hayati bir kaynaktır. Günümüzde, güneş panelleri öne çıkarak yaz aylarında elektrik faturalarını büyük ölçüde azaltma ve pratik olma avantajlarıyla en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmiştir. Özellikle kasaba ve köylerde evlerin çatılarına yaygın olarak monte edilen güneş panelleri, su ısıtma ve sıcak su ihtiyacını karşılama gibi kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca, ev ısıtma sistemlerine sıcak su sağlamak amacıyla da kullanılabilir. Güneş

enerjisi sistemleri, güneş ışığını toplayarak hem ısı hem de elektrik üretebilen sistemlerdir (Kannan, 2016).



Şekil 2.8. Güneş enerjisi panelleri (Anonymous, 2022)

Güneş enerjisinin üç farklı biçimi ölçülebilir: ışık, ısı ve elektrik. Bina çatılarına, otomobillere ve elektronik eşyalara entegre edilebilen güneş enerjisi sistemleri, topladıkları güneş ışığını anında elektriğe dönüştürme kapasitesine sahiptir. Konsantre güneş enerjisi santralleri, güneş ışınlarını küçük bir alana odaklamak için ayna ve mercek düzeneklerini kullanarak ısı veya enerji üretme amacını taşırlar. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) verilerine göre; Türkiye, güneş enerjisi açısından genel olarak bir "güneş ülkesi" olarak tanımlanabilir. Ancak, Doğu Karadeniz bölgesi dışında kalan bölgelerde güneşlenme süresi daha yüksektir. Ülkenin yıllık ortalama güneşlenme süresi 2.640 saat olarak belirtilmiştir ve bu, günlük toplamda 7,2 saatlik bir süreye denk gelmektedir. Türkiye'nin güneş enerjisi teknik kapasitesi 405 milyar kwh olarak tahmin edilmiştir. Ekonomik potansiyeli ise 380 milyar kwh/yıl olarak belirlenmiştir (Anonim, 2014).

2.3.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisinin oluşum kaynağı aslında güneş enerjisidir. Güneş, karaları ve denizleri aynı oranda ısıtmadığından meydana gelen basınç farkı rüzgarı oluşturur. Rüzgar türbinleri, kanatların dönmesiyle rüzgarın kinetik enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. Greenpeace, 2020 yılına kadar elektriğin yaklaşık %10'unun rüzgardan

sağlanabileceğini belirtiyor. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin diğer uygulamaları arasında bile rüzgar yoluyla enerji üretimi, teknolojik yetkinliği, iyi altyapısı nedeniyle avantajlıdır (Joselin, 2007).

Tablo 2.2. Ülkelerin rüzgâr enerjisi santrali kurulu güçleri (Anonymous, 2022)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Çin	1264	2588	5875	12121	25853	44781	62412	75372	91460	114609
ABD	9181	11635	16879	25237	35159	40274	47084	60208	61292	66146
Almanya	18390	20579	22194	23826	25703	27191	29071	31315	34316	40500
İspanya	10013	11595	15155	16699	19160	19715	21160	22722	22898	22987
Hindistan	4430	6270	7845	9655	10926	13065	16179	18420	20226	22465
Birleşik Krallık	1336	1955	2477	3406	4424	5378	6476	8889	10976	12809
İtalya	1713	2118	2721	3731	4845	5793	6733	7998	8448	8556
Fransa	775	1585	2471	3671	4775	5940	6770	7585	8120	9143
Kanada	683	1459	1845	2371	3321	4011	5278	6214	7813	9684
Danimarka	3087	3101	3088	3159	3408	3805	3927	4137	4747	4778
Türkiye	20	50	147	364	792	1320	1729	2261	2760	3762
Toplam	59186	74089	94091	121789	160139	197718	238967	284491	319907	372961

Tablo 2'de belirtilen ülkelerin rüzgar enerjisi santrali kurulu güçlerindeki kümülatif değişimlere dair bazı önemli bilgiler alınabilir. Türkiye'nin rüzgar enerjisi sektöründe önemli bir büyüme kaydettiğini ve diğer önde gelen ülkelerle karşılaştırıldığında dikkate değer bir konumda olduğunu göstermektedir (Joselin, 2007). Tablo 2, Gelişmiş ülkelerin rüzgar enerjisi santrali kurulu güçlerinin son on yıldaki değişimini göstermektedir. Çin, ABD ve Almanya'nın rüzgar santrali kurulu gücü açısından en yüksek ülkeler olduğu belirtilmiştir. Türkiye'nin rüzgar enerjisi kurulu gücü, son on yılda hızlı bir gelişim göstermiştir.

2.3.3. Biyokütle enerjisi

Bu tür enerji kaynakları, özellikle kırsal alanlarda sosyoekonomik büyümeyi teşvik ettiği için değerli ve pratik bir enerji kaynağı olarak kabul edilir. Her yerden erişilebilen bir kaynaktır. Biyokütlenin bulunabilirliği ve kullanımı, tarım, ormancılık, gıda işleme, kağıt ve kağıt hamuru, inşaat malzemeleri gibi ekonominin ana sektörleriyle iç içe geçmiştir. Bu durum, biyo-enerjinin birçok sektöre olumlu katkılarda bulunma potansiyelini ortaya koyar (Faaij, 2006). Tablo3'te, biyo-enerjinin getirdiği birçok avantajı ve aynı zamanda karşılaşılabileceği potansiyel zorlukları göstermektedir.

Tablo 2.3. Biyo-enerji avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Biyo-enerji, biyokütle gibi sürdürülebilir kaynaklardan elde edildiği için çevre dostudur.	Biyo-enerji kaynaklarının kullanımı, tarım, ormancılık ve gıda üretimi gibi sektörlerle çatışabilir.
Biyo-enerji üretim süreci, fosil yakıtlara kıyasla düşük karbon ayak izi bırakabilir.	Biyo-enerji üretimi için geniş alanlara ihtiyaç duyulabilir, bu da toprak kullanımı sorunlarına neden olabilir.
Biyo-enerji projeleri, yerel ekonomilere katkıda bulunabilir ve istihdam yaratabilir.	Biyo-enerji üretimi için büyük alanlar talep edebilir ve bu, biyo-çeşitliliğin azalmasına neden olabilir.
Biyo-enerji üretiminde kullanılan biyokütle, organik atıkların enerjiye dönüştürülmesini sağlayarak atık yönetimini iyileştirebilir.	Biyo-enerji, fosil yakıtlar kadar enerji yoğun olmayabilir, bu da bazı durumlarda verimlilik sorunlarına yol açabilir.

2.3.4. Jeotermal enerji

"Jeotermal" terimi, yer kabuğundaki ısının ifadesidir. Doğal yollarla veya yağış yoluyla yer kabuğundaki çatlaklardan magma tabakasına ulaşan su, burada magma tabakasında ısınır. Sonrasında, basınç etkisiyle yer kabuğundaki çatlaklardan yükselen sıcak su ve buhar, yeryüzüne çıkar. Türbinler, yüzeye çıkan bu su ve buharı çeşitli enerji formlarına dönüştürebilir. Genel olarak jeotermal enerji, yer kabuğunda depolanan termal enerjiden oluşur. Kurulan enerji santralleri, yer altından çekilen bu enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Birçok fizik tedavi merkezi ve turistik tesis, merkezi ısıtma ve soğutma sistemleri için jeotermal enerjiyi tercih etmektedir (Momahed, 2023).

Dünya içindeki jeotermal eğim, sıcaklığın derinlikle birlikte artmasına dayanır ve bu sürekli ısı iletimi, jeotermal enerji kaynağını oluşturur. Jeotermal enerji, dünyanın çekirdeğinden gelen bu ısı akışına dayalı, karbon içermeyen, büyük potansiyele sahip, güvenilir ve bol miktarda olan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır (Anonymous, 2022).

2.3.5. Hidroelektrik enerji

Akan suyun yükseklik farkı potansiyel enerjisini oluşturur. Elektrik enerjisine dönüştürmek ise hidroelektrik enerjinin temelini oluşturur. Hidroelektrik santralleri yenilenebilir çevreci enerji kaynaklarıdır. Doğaya temiz bir enerji kaynağı sağlarlar. Yüksek rakımlar daha yüksek su akış hızlarına yol açacağından bu enerji santralleri bu bölgelerde daha faydalı olacaktır. Hidroelektrik santraller akan suyun enerjisiyle çalıştığı için genellikle enerji üretiminde kullanılır ancak aynı zamanda ulaşım, sulama ve balıkçılığı geliştirmek için de kullanılabilir.

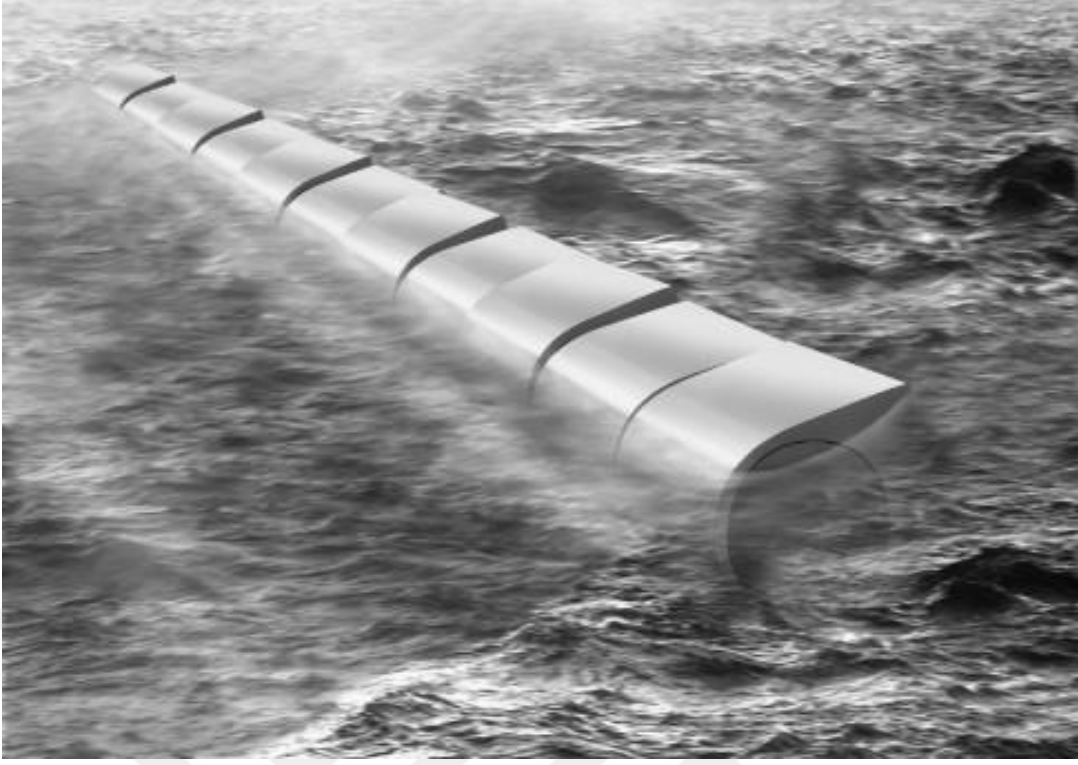
Türkiye'deki hidroelektrik enerji potansiyeli, enerji üretim portföyü içinde önemli bir role sahip ve ülkenin enerji bağımsızlığına katkı sağlamaktadır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) verilerine göre; Türkiye'nin brüt hidroelektrik enerji potansiyeli 433,000 gwh/yıl olarak belirlenmiştir. Bu, ülkenin teknik potansiyelinin %1,5'ine ve Avrupa ekonomik potansiyelinin %17,6'sına denk gelmektedir. Bu değerler, Türkiye'nin hidroelektrik enerji üretiminde geniş bir potansiyele sahip olduğunu ve bu potansiyelin enerji açısından önemli bir katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Türkiye, Avrupa'nın en yüksek hidrolik enerji potansiyeline sahip ülkelerden birisidir. Bu durum, Türkiye'nin hidroelektrik enerji üretimi açısından bölgesel lider konumda olduğunu göstermekte olup, enerji kaynaklarını etkin bir şekilde değerlendirmesiyle öne çıkmaktadır.

2.3.6. Dalga/Okyanus enerjisi

Okyanuslar aslında güneş ışınlamından kaynaklanan termal enerji ile gelgit ve dalgalardan kaynaklanan mekanik enerji olmak üzere iki ayrı enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Okyanuslar gezegen yüzeyinin %70'ini oluştururlar ve dünyanın en büyük güneş toplayıcılarıdır. Okyanusun serin derin suları ile sıcak yüzey suları arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanarak oluşan doğal termal enerjinin çok küçük bir kısmı bile doğru kullanıldığında dünyanın enerji ihtiyacının tamamını karşılayabilir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) verilerine göre; Ülkemizin Marmara dışındaki açık deniz kıyı uzunluğu 8210 km civarındadır. Ancak bu alanın turizm, balıkçılık ve kıyı tesisleri gibi nedenlerle sadece beşte biri kullanılabilir. Yine de bu kullanılabilir alan üzerinden yılda 18.5 twh/yıl seviyesinde bir enerji elde edilebilir.



Şekil 2.9. Perde salınımı gerçekleştiren hidroelektrik enerji silindir seti (Falnes, 2007)

2.3.7. Hidrojen enerjisi

Hidrojen enerjisi kullanımı, günümüzdeki teknoloji ve üretim zorlukları nedeniyle henüz yaygın olmasa da teknoloji geliştikçe temiz enerji sağlamak ve küresel enerji taleplerini karşılamak için en önemli seçeneklerden biri haline geliyor. Gelecekte ısınım, elektriğin, yakıt hücrelerinin ve sürdürülebilir enerjinin üretilmesinde hidrojen enerjisinin kullanılacağından bahsedebiliriz. Dünya genelinde birçok ülke, hidrojen teknolojilerine yönelik hedefler içeren yol haritaları oluşturmuş ve yakıt hücresi araçlarına yatırım yapmaktadır. Hidrojen, özellikle ulaştırma sektöründe önemli bir rol oynayarak sürdürülebilir enerji ekonomisine katkıda bulunabilir. Ayrıca, hidrojen, sürdürülebilir enerji sistemine geçişi hızlandırabilir ve bu alanda yapılan Ar-Ge faaliyetleri artmıştır. Hidrojen, kesintili yenilenebilir kaynaklardan üretilen elektriği depolamak ve taşımak için kullanılabilir, bu da enerji arzındaki kesintilere çözüm sunar. Fosil olmayan kaynaklardan üretildiği sürece, hidrojen "yeşil" bir yakıttır ve çevre dostu bir enerji depolama seçeneği sunar (Veziroğlu, 2008).



Şekil 2.10. Hidrojen enerjisi (Anonymous, 2018)

Doğadaki en yaygın element olan hidrojenin içerdiği hidrojen enerjisi, uzay yolculuğu ve otomobiller de dahil olmak üzere birçok farklı uygulamada kullanılıyor. Hidrojen, periyodik tablonun H harfiyle temsil edilen ve atom numarası 1 olan ilk elementidir. Hidrojen elementi evrenin her yerinde tatsız, renksiz ve kokusuzdur. Havayla karşılaştırıldığında 14,4 kat daha hafiftir. Aynı zamanda yıldızlarda füzyon reaksiyonları için de yakıttır. Hidrojen atmosferik basınca maruz kaldığında $-252,77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı hale gelebilir (Dawood, 2020).

2.3.7.1. Hidrojen enerjisi yapısı

Hidrojen en saf haliyle parçalandığında, hidrojen moleküllerinden hidrojen enerjisi olarak bilinen kimyasal enerji üretilir. Bu enerjiyi kullanmanın, elektriksel ve termal formlara dönüştürmek de dahil olmak üzere çeşitli yolları vardır. Ayrışma sırasında açığa çıkardığı su veya su buharı nedeniyle temiz enerji kaynağı olarak da adlandırılabilir.

2.3.7.2. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları

Hidrojen enerjisi, petrol üretimi, uzay roketçiliği ve ulaşım gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Genellikle;

- Atık ısı ve elektrik depolama,
- Isıtma ve soğutma sistemleri,
- Pompa veya basınçlandırma üniteleri,
- Hidrojen temizleme,
- Deterium ayrımı alanlarında kullanılmaktadır.

Ayrıca hidrojen, ulaşımda verimliliği artırmak ve kirliliği azaltmak için metanol, etanol ve benzinle karıştırılabilir. Hidrojen yakıt hücreleri elektrik enerjisine dönüştürüldükten sonra doğrudan otomobillerde yakıt olarak da kullanılabilir.

2.3.7.3. Hidrojen enerjisinin özellikleri ve avantajları

Atmosferdeki su buharı, yıldızlar ve Dünya'nın su kaynaklarının hepsinde hidrojen bulunmaktadır. Su aynı zamanda başlı başına yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak da kabul edilebilir. Özetle, hidrojen enerjisi doğal olarak yenilenebilir enerji kategorisine uygundur.

Hidrojen enerjisinin faydalarını tartışırken değerli bir kaynak olduğunu unutmamak çok önemlidir. Yakıt olarak kullanıldığında çevreye zararlı sera gazları yerine sadece su veya su buharı yaymasına rağmen muazzam bir enerji potansiyeline sahiptir. 1500'lerde keşfedilen hidrojenin 1700'lerde ise yanma yeteneği de keşfedilmiştir. Tüm yakıtlar arasında hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Yaklaşık 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün içerdiği enerji, 1 kg hidrojenden açığa çıkan enerjiye eşittir. Petrolden elde edilen diğer yakıtlara göre 1,33 kat daha verimlidir. Yakıldığında sera emisyonları yerine su buharı veya su açığa çıkar, bu da onu fosil yakıtların yerine geçecek ideal enerji kaynağı haline getirir (Dawood, 2020).

Hidrojen elektrik ile üretilebilir ve nispeten yüksek dönüşüm verimliliğiyle elektriğe dönüştürülebilir. Güneş enerjisinden yararlanarak doğrudan hidrojen üretme yöntemleri de geliştirilmiştir. Nihai enerji dönüşümü türü söz konusu olduğunda hidrojen maksimum verimliliği sergiler. Hidrojen fosil yakıtlardan %39 daha verimlidir. Kısaca ifade etmek gerekirse hidrojen, birincil enerji kaynaklarının korunmasını sağlar (Lubitz, 2007).

Hidrojenin üç olası depolama biçimi vardır: gaz halinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı (uzayda ve havacılıkta) ve hibrit metal (arabalarda ve diğer küçük ölçekli depolamada). Hidrojen, elektrik veya güneş enerjisi kullanılarak üretildiğinde, depolandığında, taşındığında ve son olarak kullanıldığında çevreyi kirlilemez veya

herhangi bir zarara neden olmaz. Sonuçta yakıt hücresinde hidrojenin yanması veya tüketilmesi sonucu yalnızca su oluşur (Edwards, 2007).

Hidrojen, yakıt hücreli araçlarda ve diğer endüstriyel işlemlerde emisyonuz enerji üretmek için kullanılır. Hidrojen hem enerji depolama hem de taşıma amacıyla kullanılarak enerji sistemlerine esneklik katmaktadır. Hidrojenin uygulamaları enerji depolama, ulaşım, sanayi ve elektrik üretimi dahil olmak üzere birçok alanda bulunabilir.

2.3.7.4. Hidrojen enerjisinin dezavantajları

Enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının, doğada çok miktarda bulunmasına rağmen çok saf olması gerekmektedir. Saflaştırma işlemi giderleri artıran önemli bir süreçtir. Bu sebeple saf hidrojen üretmek, petrol veya doğal gaz üretmekten kabaca dört kat daha pahalıdır. Ayrıca hidrojenle çalışan yakıt hücrelerinin maliyeti, içten yanmalı motorlara göre on kat daha fazladır. Hidrojen enerjisinin kullanım aşamasında uygulama esnasında bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Örneğin hidrojeni depolamak için kullanılan tanklar ve enerji üretmek için kullanılan yakıt hücreleri oldukça geniş alana ihtiyaç duymaktadır (Veziroğlu, 2008).

Hidrojen enerjisinin yaygın olarak kullanılabilmesi için mevcut enerji altyapısında önemli değişiklikler yapılması gerekebilir. Bu, büyük yatırımları ve zaman alıcı altyapı geliştirmelerini içerir.

Hidrojen gazının yüksek yanma potansiyeli ve geniş bir yanıcı aralığa sahip olması, güvenlik endişelerini beraberinde getirir. Bu nedenle, hidrojenle çalışan sistemlerin güvenliği büyük önem taşır.

2.3.7.5. Türkiye’de hidrojen enerjisi

Enerji Özel İhtisas Komisyonu'nun 1993 tarihli 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı için Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Raporu, Türkiye'nin resmi kalkınma planında hidrojen enerjisine kısa bir değinme yapılmasına rağmen, ülkenin resmi kalkınma planında hidrojen enerjisi hakkında hiçbir şey söylenmemiştir. Ülke çapında hidrojen, araştırma kuruluşları ve üniversiteler tarafından sınırlı bir şekilde ele alınmaktadır. Ancak Türkiye, Birleşmiş Milletler Endüstri Geliştirme Organizasyonu (UNIDO) tarafından desteklenen ve Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (ICHET) tarafından yürütülen bir proje kapsamında İstanbul'da bir Hidrojen Enstitüsü kurmak istiyor. Bu proje, Türkiye'nin enerji sektöründeki sürdürülebilirlik hedeflerine yönelik önemli bir adım olarak öne çıkıyor. Bu merkezin amacı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında

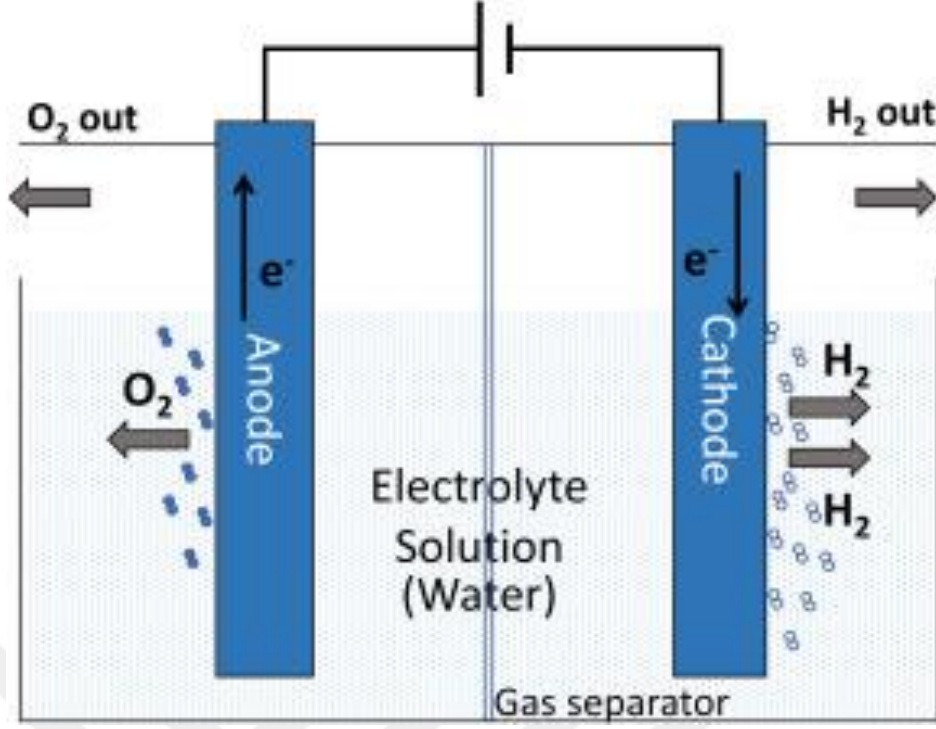
hidrojen teknolojileri köprüsü kurmak, hidrojen teknolojilerini geliştirmek ve uygulamalı AR-GE çalışmalarını yürütmektir (Dawood, 2020).

Aşırı kirlenme asıl oluşum sebebi ve karadeniz'in iç deniz olması nedeniyle, sadece İstanbul Boğazı ile az miktarda su sirkülasyonu nedeniyle H₂S düzeyinde herhangi bir azalma yoktur. Bu rezerv, Karadeniz'e doğrudan bakan kıyı şeridine sahip altı ülke ve nehirlerle birbirine bağlanan diğer 21 ülke bu rezervin çoğunluğunu oluşturuyor.

Ayrıca Karadeniz'de tuz oranının düşük olması ve toplu balık ölümleri, sudaki H₂S konsantrasyonunu artırıyor. Bu sıvı zehirli ve ağır bir kokuya sahip toksik bir madde içerir. Genel olarak denizin derin bölgelerinde yoğunlaşmasının etkin sebebi bu maddenin, oksijen eksikliği ve balık ve diğer canlı yaşam için uygun olmaması en büyük nedenidir. Türkiye, hidrolik, güneş, rüzgar, deniz-dalga, jeotermal ve nükleer enerji gibi hidrojen yakıtı üretiminde kullanabileceği potansiyel kaynaklara sahiptir. Karadeniz'in dip sularında kimyasal olarak depolanmış hidrojen sülfür bulunması nedeniyle, bölgenin enerji potansiyeli daha fazla olabilir (Veziroğlu, 2008). Yanıcı özellikleri ve özellikle otomobillerde ve termik santrallerde kullanılma potansiyeli, dikkat çekici olsa da, bu enerji kaynağının potansiyel kriz durumlarındaki olası zararları henüz belirsizliğini korumaktadır. Mevcut petrol rezervlerinin azalması ve geleneksel enerji kaynaklarının çevresel etkileri göz önüne alındığında, bu ucuz ve çevre dostu enerji kaynağının Türkiye'nin enerji ekonomisine sağlayabileceği fayda önemlidir (Kum, 2009).

2.3.7.6. Hidrojen enerjisinin üretimi

Dünya genelindeki hidrojenin büyük bir kısmı denizlerde bulunmaktadır. Fosil yakıtlardan hidrojen elde etmek için genellikle doğalgazın buharla reformasyonu veya kısmi oksidasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır (Edwards, 2007). Son dönemlerde yapılan araştırmalar neticesinde, hidrojenin üretiminden kaynaklanan emisyonların yanı sıra dağıtım aşamasındaki emisyonları da dikkate alındığında, hidrojenin karbon dioksit (CO₂) emisyonlarının içten yanmalı motorların emisyonlarından önemli ölçüde daha düşük olduğunu ortaya koymuştur (Lubitz, 2007).



Şekil 2.11. Su elektroliz prensibine dayalı hidrojen üretim şeması (Yue, 2021)

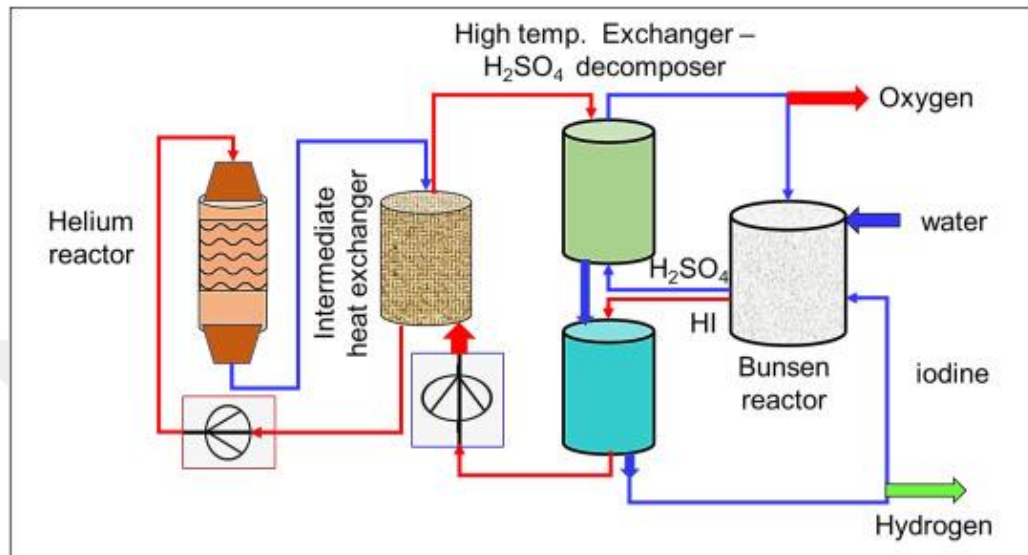
Gelecekte fotovoltaik güneş panelleri enerji üretiminde çok önemli bir yöntem olacaktır. Enerji üretiminde güneş enerjisi, fosil yakıtların kısıtlamalarını ve çevresel etkilerini azaltarak çığır açıcı bir rol oynayabilir. Hidrojenin üretimi için kullanılan yöntemlerden biride yüksek sıcaklıklar kullanılarak su buharı, hidrojen ve oksijen olarak ayrıştırılan ısı parçalanma yöntemidir.

Başka bir hidrojen üretim yöntemi, gaz ve doğal gaz hidrokarbonlarının buhar reformasyonudur. Yüksek sıcaklık ve su buharı kullanılarak, doğalgaz veya gaz hidrokarbonları hidrojen ve karbon dioksit gibi yan ürünlere dönüştürülür. Kömür gazifikasyonu, hidrojen üretimi için kullanılan diğer bir tekniktir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında kömür gazlara dönüştürülür ve daha sonra hidrojen elde etmek için kullanılır. Ancak karbon emisyonları ve çevresel etkileri nedeniyle kömür yanma süreci sürdürülebilir bir çözüm olarak görülmemektedir.

Fosil yakıtların bu yöntemle elektrik enerjisine dönüştürülmesi, suyun elektroliz edilmesi için gereken enerjinin önemli bir kısmını sağlarken, fosil yakıtların kullanılması doğal kaynakların tükenmesine ve CO₂ üretilmesine neden olur. Bu nedenle, hidrojen yakıtının fosil yakıtlardan tamamen bağımsız olduğunu veya hiçbir emisyonu neden olmadığını iddia etmek zordur (Edwards, 2007).

Eğer elektrik enerjisi üretimi kimyasal yöntemlere dayanıyorsa, hidrojen üretimi için en uygun yol doğrudan kimyasal prosedürlerin kullanılmasıdır. Ancak, elektrik

enerjisi üretimi hidroelektrik veya rüzgar jeneratörü gibi mekanik tekniklere bağlıysa, hidrojen üretimi uygun olabilir, bu durumda suyun elektrolize edilmesi yöntemi tercih edilebilir. Ayrıca, elektrik enerjisinin üretimi ısı enerjisine (nükleer veya güneş enerjisi) bağlıysa, hidrojen üretiminin en etkili yolu yüksek sıcaklıkta elektrolizdir (Yue, 2021).



Şekil 2.12. Birincil enerji kaynaklarına dayalı hidrojen üretimi akış şeması (Le, 2024)

Suyun yüksek sıcaklıkta elektrolizi (YSE), düşük sıcaklıktaki elektrolize kıyasla başlangıçtaki ısı enerjisini daha etkili bir şekilde kimyasal enerjiye (hidrojen) dönüştürebilir. Bu prosedürün %50 daha yüksek enerji verimliliğine sahip olma potansiyeli bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık, gerekli enerjinin bir kısmını temin eder, bu da kimyasal dönüşüm sırasında daha az elektrik enerjisi kullanılmasına olanak tanır. YSE, halihazırda laboratuvar ortamlarında kullanılmaktadır, ancak şu anda endüstriyel bir uygulaması bulunmamaktadır. Kullanılan elektriğin maliyeti genellikle üretilen hidrojenin maliyetinden daha yüksek olduğundan, elektroliz işleminin hidrojen üretimine çok az katkısı vardır.

2.3.7.7. Depolama ve taşıma

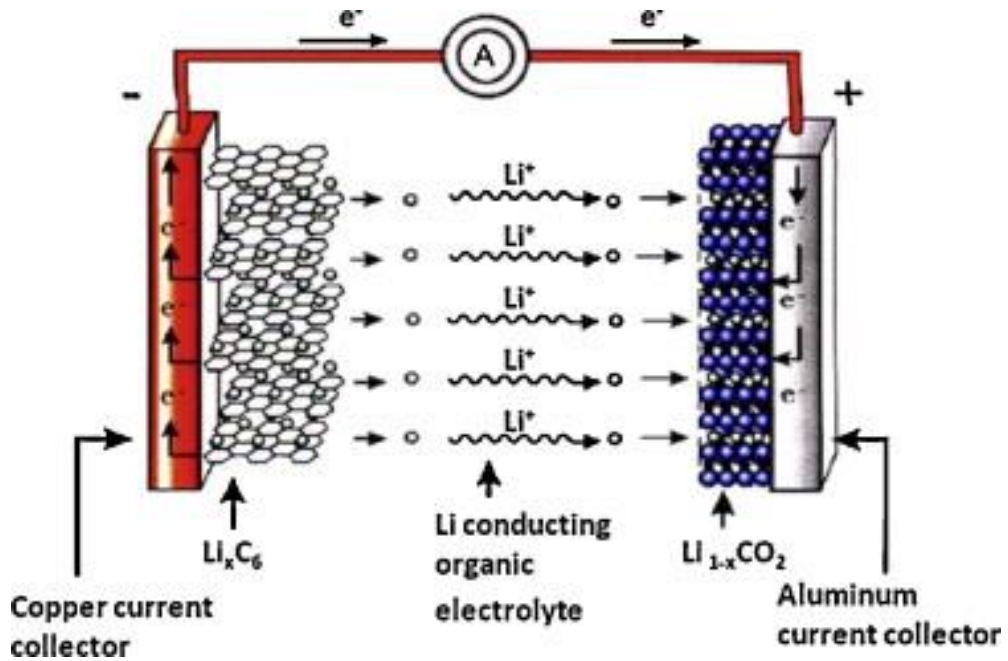
Üretilen hidrojen depolanabilir olup boru hatları veya tankerler aracılığıyla dağıtılabilir. Gelecekte hidrojen taşımak için doğalgaz borularının kullanılabileceği belirtiliyor. Hidrojen, düşük basınçlı gaz (12 bar) ve yüksek basınçlı gaz (150 bar) tüplenmesinin yanı sıra sıvılaştırılmış biçimde, kriyojenik (dondurulmuş) tanklarda veya metalik hidrit olarak depolanabilir. Hidrojen, boru hatları aracılığıyla gaz halinde taşınabilir, ancak tankerler onu sıvılaştırılmış ve yüksek basınçlı gaz halinde de

taşıyabilir. Zeolit ortamlarda gaz halindeki hidrojenin depolanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ancak yüksek enerji içeriğinden dolayı gazın yerine sıvı hidrojen depolama yöntemleri araştırılmaktadır. Hidrojenin depolanması ve hidritlerle taşınması diğer önemli hususlardır (Zhang, 2016).

Hidritler; magnezyum-nikel alaşımları, titanyum-zirkonyum-vanadyum-nikel alaşımları, titanyum-zirkonyum-demir-krom-manganez alaşımları ve paladyum-zirkonyum alaşımları (özellikle demir-titanyum alaşımları) gibi malzemelerden oluşturulmaktadır. Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık hidridleri vardır. Demir-titanyum alaşımı düşük sıcaklık hidridi iken, magnezyum-nikel alaşımı yüksek sıcaklık hidrididir.

Düşük ve yüksek sıcaklık hidridlerinin kombinasyonu da kullanılmaktadır. Hem yüksek hem de düşük sıcaklıkta hidritler mevcuttur. Magnezyum-nikel alaşımı bir yüksek sıcaklıkta bir hidridi; demir-titanyum alaşımı ise bir çeşit düşük sıcaklık hidrididir. Ayrıca, düşük ve yüksek sıcaklık hidridlerinin kombinasyonu da kullanılmaktadır.

Hidrojenin alevsiz yanmasını sağlamak amacıyla katalitik yakma düzenleri tasarlanmıştır. Hidrojen su ısıtıcılarında, fırınlarda, ocaklarda ve özel sobalarda katalitik yakma düzenleri uygulaması ile yakılmıştır. Bu tür beyaz eşyalar bazı firmalar tarafından sergi amaçlı da üretilmektedir. Böylece evlerin hidrojeni yakıt olarak kullanmalarının önü açılmıştır. Hidrojeni konutlara taşımak için doğalgaz hatlarının kullanılması yönünde de fikirler öne sürülmekte olup bu konuda projeler geliştirilmektedir. Birçok ülkenin işbirliği sonucunda hidrojen enerjisi alanında uluslararası programlar başlatılmıştır.



Şekil 2.13. Hibrit araçlar için grafen yakıt pili (Abdalla, 2023)

Örnekler arasında Avrupa Topluluğu ve Kanada'nın hidro-hidrojen EURO-QUEBEC projesi, Norveç ve Almanya'nın NHEG projesi, Almanya ve Suudi Arabistan'ın HY – SOLAR (güneş-hidrojen) projesi, İskandinav ülkeleri ve Yunanistan'ın işbirliği, Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) hidrojen enerjisi projeleri ve Birleşmiş Milletler UNIDO – ICHET'in yürüttüğü hidrojen çalışmaları vardır. Henüz tamamlanmamış UNIDO-ICHET Projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulması planlanmaktadır.

Çalışmalardan biri olan Euro-Quebec Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP) 100 MW'lık bir kapasiteye sahiptir. Bu proje ile Kanada'daki hidrolik kaynaktan elde edilen elektrik enerjisi, suyun elektrolizinde kullanılacak, üretilen gaz halindeki hidrojen ise Kanada'daki sıvı hidrojen (LH₂), amonyak (NH₃) ve metilsikloheksana (MCH) bağlanacak ve Atlantik'ten gemilerle Avrupa'ya taşınacaktır.

Enerji uygulamasıyla Avrupa'da gaz veya sıvı hidrojene dönüştürülecek ve burada evler, termik santraller, şehir içi otobüsler ve otomobiller, uçaklar için yakıt olarak ve kimya sektörü için toluen üretiminde kullanılacaktır.

Enerji ekonomisi hesaplamaları, Almanya'nın Hamburg kentinin Kanada'dan gelen 100 MW'lık hidrolik enerjiyi 74 MW'lık hidrojen enerjisine dönüştüreceğini öngörüyor. Bu güçle yıllık 614 GWh enerji temini mümkün olacak. Proje tesisi 514,4 milyon dolara mal olacaktır. Teknoloji belirli standartlar olmadan tanımlanamayacağı ve yaratılamayacağı için, hidrojen enerjisi uluslararası standart çalışmalarına konu olmaktadır.

Uluslararası Standartlar Organizasyonu'nun (ISO) ISO/TC-197 Komitesini kurmasından bu yana hidrojen enerjisine yönelik uluslararası standartlar üzerinde çalışılmaktadır. Tanımlar, ölçümler, ulaşım, güvenlik, otomobiller, uçaklar, elektrokimyasal ekipmanlar, hidritler, çevre ve uygulama alanlarının tümü standart çalışmasının kapsamındadır. Çeşitli senaryolar, 2025 yılında dünyanın enerji tüketiminin 12.000 ila 16.000 Mtep arasında değişeceğini öngörüyor.

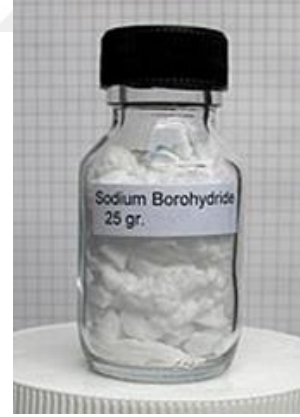
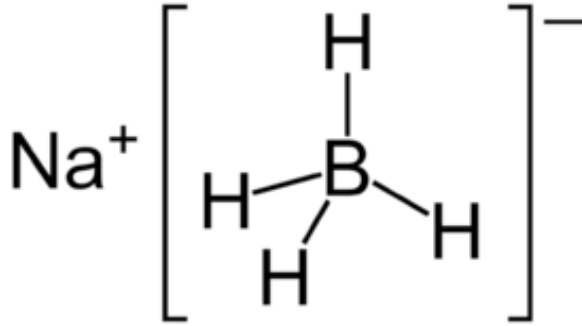
Aynı yıl dünyanın 1.500-2.600 Mtep hidrojen enerjisi kullanması bekleniyor. Sonuç olarak, bu raporda ele alınan çalışma döneminin (2000-2025) sonunda dünya çapında üretilen birincil enerjinin %9 ila %21'i hidrojene dönüştürülerek kullanılabilir. Bu oranın %10'a yakın olması öngörülmektedir. 2050 yılına kadar hidrojen ekonomisine geçme kararını veren tek ülke Kuzey Atlantik'te yer alan İzlanda'dır. Artık tüm otomobilleri ve balıkçılık filoları için gerekli olan petrolün

tamamını ithal eden İzlanda, jeotermal ve hidroelektrik kaynaklarıyla elektriği hidrokarbon enerji kaynaklarına göre daha ucuza üretebiliyor.

2.4. Kimyasal Bileşenler

2.4.1. Sodyum borhidrür ve özellikleri

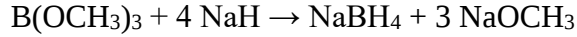
NaBH_4 formülüne sahip sodyum borohidrit, aynı zamanda sodyum tetrahidridoborat ve sodyum tetrahidridoborat olarak da adlandırılan inorganik bir bileşiktir. Tipik olarak beyaz bir toz halinde görünür. Kimyada hem teknik hem de laboratuvar ölçeklerinde esnek bir indirgeyici madde olarak kullanılır. Odun hamuru yapılmasında teste tabi tutulmuştur. Bununla birlikte, ticari giderleri son derece yüksek çıkmıştır. Bu madde alkol ve bazı eterlerde çözünür. Bazın yokluğunda su ile etkileşime girer (Istek, 2009).



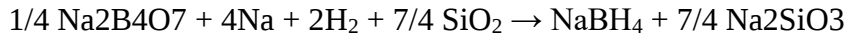
Şekil 2.14. Sodyum borhidrürün kimyasal formülü beyaz renkte kristal yapılı görüntüsü

1940'larda bileşik H.1. Schlesinger ve meslektaşları, savaş zamanı uygulamalarında kullanılmak üzere metal borohidrürler üzerine yapılan araştırmalar sayesinde keşifte bulundu. 1953 yılında bu eserini netleştirerek yayımladı. Sodyum borhidrür, kokusuz ve gri-beyaz renkli, mikrokristalin bir tozdur. Saf formda üretmek için ısıtılmış (50°C) diglim kullanılarak yeniden kristalleştirilebilir. Hidrojen gazı açığa çıkarır ve suda, düşük alkollerde ve yaygın çözücülerde çözünür. Bu tepkime yavaş yavaş gerçekleşir. Metanol ile reaksiyonunda 20°C 'de 90 dakikada çözünür. Nötr veya asidik sıvılarda çözüldüğünde pH'ı değişmez. Bu durumlarda, sodyum borohidrürün kararlı yapısı kullanılır ve reaksiyonun istekliliği artırılarak çözünme süresi hızlandırılır (Santos, 2011).

Schlesinger metoduyla sodyum borhidrür üretimi, sodyum hidrürün trimetilborat ile 250–270°C'de reaksiyona girmesiyle oluşur.



Bayer prosesi, susuz boraks, sodyum metali ve kuvarsın bir otoklavda bir karıştırıcı ile 500 °C'ye 2 ila 4 saat boyunca 3 ATM hidrojen basıncını korurken ısıtılmasını içerir. NaBH₄, reaksiyon ürününün amonyakla ekstraksiyonu ve amonyakın buharlaştırılmasının ardından büyük verimlerle üretilir. Yan ürün olarak sodyum metasilikat üretilir.



Sülfür dioksit ile birleştirildiğinde sodyum hidrosülfid oluşturmak için kullanılır. Boya endüstrisinde, odun hamuru için ağartma maddesi olarak sodyum hidrosülfid kullanılır. Alkoller, sodyum borohidritlerin aldehitler ve ketonlarla indirgenmesiyle üretilir. Bu işlem kullanılarak çok sayıda antibiyotik üretilir. Ayrıca birçok steroid ve A vitamininin üretiminde sodyum borohidrit kullanılır. Sodyum borohidrür aynı zamanda altın nanopartiküllerinin sentezinde indirgeyici madde olarak da kullanılır.

En önemli kullanım alanı ise yapısında hidrojen bulundurmasından dolayı hidrojen depolayıcı olarak kullanılmasıdır. Doğru basınç ve sıcaklık koşulları karşılandığında hidrojen nanoyapılarda kolaylıkla depolanabilir.

2.4.2. Nikel elementi ve özellikleri

Atom numarası 28 olan nikel (Ni), periyodik tabloda bir geçiş metalidir. Ortam sıcaklığında tipik olarak atom ağırlığı 58,6934 g/mol olan bir katıdır. İki erime ve kaynama noktasına sahiptir: 1728 K (1455°C veya 2651°F) ve 3186 K (2913°C veya 5275°F). Yoğunluğunun 8.912 gram/cm³ olduğu bulunmuştur (Adriano, 2001).

Beyaz ve sert nikel, sünek ve dövülebilirdir. Bu metal yüksek cilalı ve kararmaya dayanıklıdır. Aynı zamanda etkili bir ısı ve elektrik iletkenidir ve ferromanyetik özellikler sergiler. Nikel bileşiklerinin çoğu mavi veya yeşildir ve -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 oksidasyon durumları gösterebilir; en yaygın oksidasyon durumu +2'dir (Adriano, 2001).



Şekil 2.15. Nikel metal cevheri parçası (Adriano, 2001)

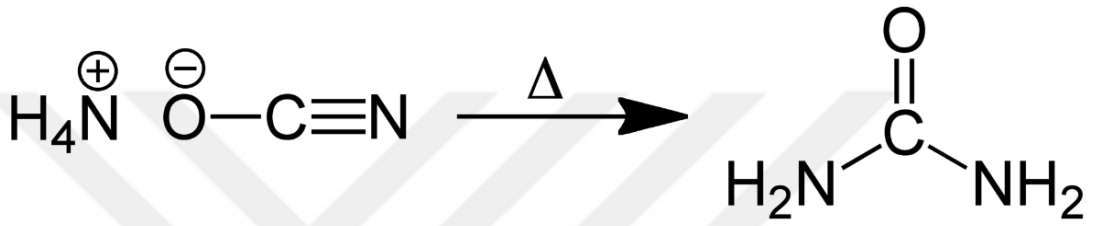
Nikel elementi, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle metalurjik işlemlerde, manyetik alaşımlarda ve elektrikli pil üretiminde nikelin benzersiz özellikleri büyük önem taşır. Ek olarak, nikelin farklı oksidasyon durumları, kimyasal reaktivitesini çeşitlendirerek çeşitli kimyasal sentez uygulamalarında da kullanılmasını sağlar.

Nikel, dünyanın iç çekirdeğinde en çok bulunan ikinci element olduğu düşünülen en yaygın elementlerden biridir. Bu bileşen genellikle iki farklı yatak kategorisinde bulunur. Magmatik sülfid yatakları ve laterit yatakları, yüzey nikel açısından zengin kayaların yoğun ayrışmasının bir sonucudur. Büyük çeşitliliği nedeniyle nikel, çok çeşitli mineralojik ortamlarda bulunabilir ve çok çeşitli endüstriyel kaynaklardan toplanabilir.

Nikel, son derece yüksek sıcaklıklara dayanma kabiliyeti nedeniyle süper alaşımların yapımında tercih edilen bir metaldür. Nikel, paslanmaz çelik, dayanıklılık, korozyona direnç ve estetik görünümü nedeniyle birçok endüstriyel ve tüketici ürününde tercih edilen bir malzemedir. Ayrıca, nikelin estetik ve koruyucu özelliklerinden yararlanmak için yaygın olarak tercih edilen bir uygulama türüdür. Nikel, madeni para, pil ve elektronik gibi çeşitli uygulama türlerine yönlendirilir. Bu alanlarda nikelin özellikleri, dayanıklılık ve iletkenlik gibi, önemli avantajlar sağlar.

2.4.3. Üre bileşiği ve özellikleri

Üre, karbonik asidin diamidi olup aynı zamanda karbamik asidin de amidi olarak bilinen temel yapı taşlarını ifade eder. Kimyasal formülü $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ olan organik bir bileşendir. Ürenin doğası ve sentezi konusundaki belirsizlikler, 1828 yılında Wöhler'in kesin senteziyle birlikte ortadan kalkmıştır. Bu, ürenin laboratuvar koşullarında üretilmesindeki önemli bir dönemeçtir. Ürenin keşfinden bu yana, birçok kimyasal tepkimede ürün olarak elde edilmiş ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. Bu, ürenin çok yönlü bir kimyasal bileşik olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.16. Ürenin yapısal formülü

Çok çeşitli bitki türlerine ve topraklara uygun nötr bir gübredir. Yüksek dozaja sahip kimyasal azotlu bir gübre, depolamaya uygun, kullanımı kolay ve toprağa daha az zarar verir. Bu, en yüksek azot içeren azotlu gübredir. Belirli koşullar altında, üre üre sentezlemek için endüstride amonyak ve karbondioksit kullanılır. Wöhler sentezi olarak bilinen bir reaksiyonla, başlangıçta KCN ile PbO_2 karışımı ısıtılarak KCNO elde edilir. Bu adım, reaksiyonun başlangıcını oluşturur ve belirli kimyasal maddelerin kombinasyonu ile KCNO'nun sentezini sağlar (Beğen, 2011).

Üre, karakteristik özellikleriyle dikkat çeken bir kimyasal bileşiktir. Erime noktası $132-135^\circ\text{C}$ arasında olan üre, bu sıcaklık altında katı halde bulunurken, kaynama noktası $332,48^\circ\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. Yoğunluğu 25°C 'de $1,335 \text{ g/ml}$ olan üre, belirli bir sıcaklık ve basınç altında birim hacmindeki kütlesini ifade eder.

Ürenin saklama koşulları $2-15^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir, bu da onun belirli bir sıcaklık aralığında stabil kalmasını sağlar. Ayrıca, üre, suda çözünme özelliğine sahiptir, ve 20°C 'de 8 mol'lük çözünürlüğüyle öne çıkar. Bu özellik, ürenin su içinde çözünerek homojen bir karışım oluşturabilme yeteneğini ifade eder. Tüm bu özellikler, ürenin çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılmasını destekleyen önemli fiziksel ve kimyasal karakteristikleri temsil eder.



Şekil 2.17. Üre örneği

Üre, asitlerle reaksiyona girerek tuz oluşturabilir ve hidrolize uğrayabilir. Yüksek sıcaklıklarda, üre çeşitli yoğunlaşma reaksiyonlarına girebilir, biüre, triüre ve siyanürik asit gibi ürünler oluşturabilir. Üre tozu, asit, alkali ve enzimlerin etkisiyle hidrolize uğrayabilir. Ayrıca, ısıtma işlemine maruz kaldığında 150-160°C'de deamidasyon meydana gelebilir. Üre, çeşitli reaksiyonlara girebilir. Üre, alkalın katalizörlerin etkisi altında formaldehit ile reaksiyona girerek üre-formaldehit reçinesi oluşturabilir.

Üretilen ürenin büyük bölümü dünya tarım sanayisinde gübre üretiminde kullanılmaktadır. Katı azotlu gübrelerde üre mükemmel azot taşıyıcılığına sahiptir. Bu nedenle nitrojen diğer maddelere göre birim başına daha az parayla taşınabilir. Formaldehit reçineleri ise ham bileşenlerinden biri olan üre kullanılarak üretilmekte ve bu amaçla büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Tıpta birçok ilacın bileşiminde üre bileşeni ihtiva etmektedir. Bunlara örnek olarak kremler, sedef hastalığından egzamaya kadar pek çok rahatsızlıkta cildin su dengesini korumaktadır.

2.5. Katalizör

Katalizörler, reaksiyon girdileri ile ara kimyasal etkileşimler yoluyla veya bu tür temasların her döngüsünden sonra kimyasal bileşimlerinin daha sonra restorasyonu yoluyla, kimyasal reaksiyonları hızlandıran veya başlatan kimyasallar, fonksiyonel malzemeler veya her ikisinin kombinasyonlarıdır. Reaksiyon sisteminin organizasyon

tarzına ve faz bileşimine bağlı olarak, heterojen ve homojen katalizörlerin yanı sıra enzimler için biyolojik kökenli katalizörler arasında ayırım yapmak gelenekseldir (Meille, 2006).

Geleneksel olarak, katalizörler iki kategoriye ayrılır. İlk grup, önemli ölçüde daha fazla aktif parçacık üreten ve reaksiyon koşulları altında zincir sürecine öncülük eden maddeleri içerir. Ara bileşiğin konsantrasyonunu artıran katalizörler ikinci grupta bulunur. Bu katalizörler hem katalizör ile kimyasal bağların ara oluşumu hem de başlangıçtaki doymuş moleküllerle bir kompleks oluşturur.

2.5.1. Katalizör çalışma prensibi

Katalizörlerin işleyişi, temel olarak reaktiflerin kimyasal bağlar oluşturma yeteneğine bağlıdır. Bu süreçte reaktifler moleküllerle etkileşime girer, yapılarını değiştirir ve reaksiyonu kolaylaştıran ara bileşiklerin oluşmasına neden olur. Katalizörler, reaksiyonun hızını artırarak aktivasyon enerjisini azaltabilir veya reaktanlar ve ürünler arasındaki dengeyi değiştirerek dönüşümü artırabilir. Bu özellikleri sayesinde katalizörler, çeşitli endüstriyel süreçlerde ve kimyasal reaksiyonlarda hayati bir rol oynarlar ve reaksiyon verimliliğini artırarak ve istenilen ürünleri üreterek katkıda bulunurlar (Su, 2013).

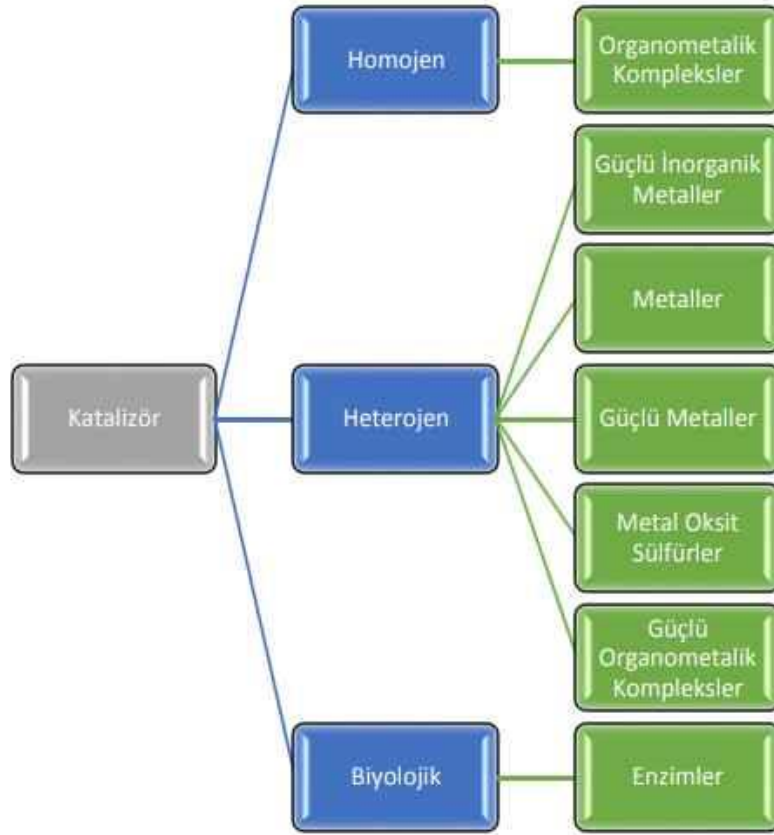
Katalizörler, kimyasal reaksiyonları hızlandıran maddelerdir ve çeşitli endüstriyel ve kimyasal süreçlerde daha etkili reaksiyonlar sağlarlar. Aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonlar daha hızlı ve daha kısa sürede gerçekleşebilir. Katalizörler, reaksiyon sürecinde tükenmezler ve özelliklerini ve etkinliklerini kaybetmeden tekrar kullanılabilirler. Katalizörler, reaksiyonu belirli bir yöne yönlendirme yeteneğine sahiptir. Bu sayede reaksiyonun seçiciliğini artırarak istenmeyen yan ürünlerin oluşmasını önleyebilirler.

Katalizörler, reaksiyona katılan maddelere karşı kimyasal olarak inerttir. Bu nedenle, yapılarını değiştirmezler veya reaksiyonu hızlandırırlar. Bu özellikleri sayesinde katalizörler, kimyasal stabilite sağlayarak aktivitelerini ve verimliliklerini koruyabilirler (Meille, 2006).

2.5.2. Katalizör çeşitleri

Katalizörler, belirli bir reaksiyonun reaksiyon hızını kısa bir süre içinde en üst düzeye çıkarma yeteneğine sahip bileşiklerdir. Bir katalizör, homojen, heterojen ve biyolojik olmak üzere üç ana sınıfta incelenir. Heterojen Katalizörler, katı katalizörler

olarak; metal oksitleri veya metal destekli katalizörler. Sıvı katalizörler olarak; organik sentezlerde kullanılan sıvı fazdaki katalizörler.



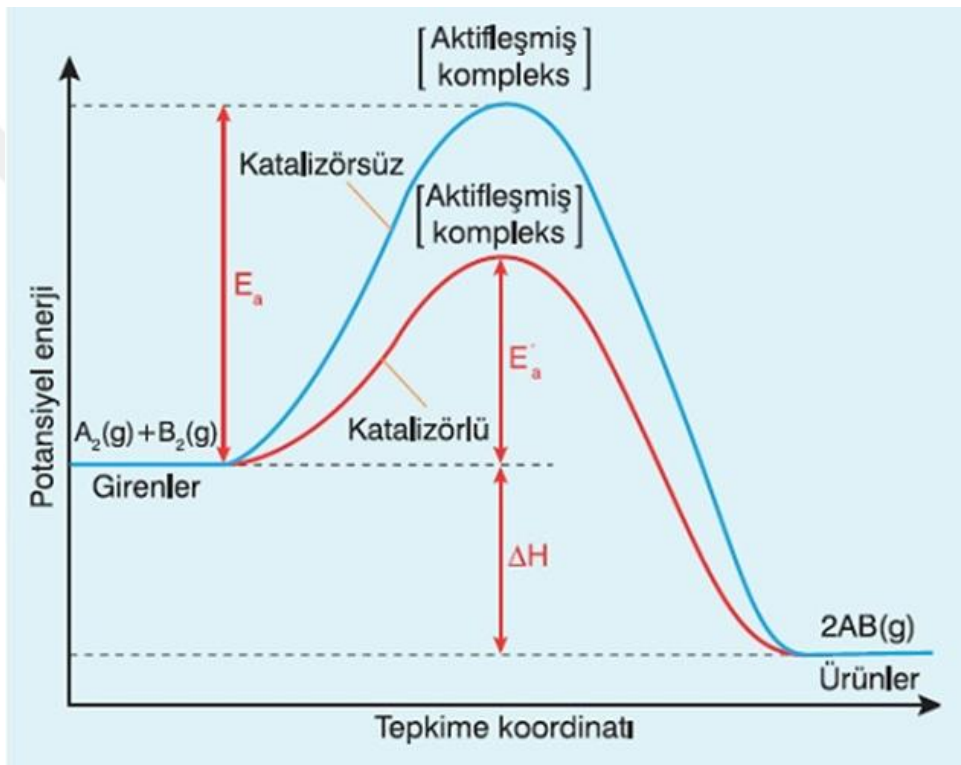
Şekil 2.18. Katalizör türleri

Gaz Katalizörler olarak; gaz fazındaki reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerden oluşur. Homojen Katalizörler ise, çözelti katalizörleri; sıvı çözeltide çözünen katalizörler. Gaz fazı katalizörleri olarak; gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlarda çözelti içinde çözünen katalizörler. İyonik Sıvı Katalizörleri olarak; iyonik sıvılarda çözünen katalizörler. Biyojen Katalizörler olarak; biyolojik sistemlerde bulunan protein tabanlı katalizörler ve canlı hücrelerin içinde bulunan hücresel katalizörler (Heiz, 2000).

Homojen katalizörler, reaksiyon fazına giren maddelerle aynı fazda bulunur, termal stabiliteleri zayıftır, geri kazanımları zordur ve aktif bölgeleri iyi tanımlanmıştır; buna karşılık, heterojen katalizörler reaksiyon karışımından farklı bir fazda bulunabilir, termal stabiliteleri iyidir, geri kazanımları kolay ve aktif bölgeleri iyi tanımlanmamıştır.

2.5.3. Kataliz

Kataliz, termodinamik olarak arzulanan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılmasıdır. Katalizörler, kataliz işleminde kullanılan malzemelerdir. Katalizörler daha düşük aktivasyon enerjisine sahip bir mekanizmadan geçebildiklerinden kimyasal işlemler daha hızlı gerçekleşebilmektedir. Kataliz, Kimyasal reaksiyonun hızını değiştirmek için reaksiyona katılan ancak nihai ürünlerin yapısına dahil edilmeyen maddelerdir. Katalizler, pozitif kataliz, negatif kataliz olarak kimyasal reaksiyonun hızını azaltan,artıran katalizörlere inhibitörlerde denir.



Şekil 2.19. Bir reaksiyonun katalize edilmiş ve katalize edilmemiş fazlarındaki olası enerji değişimi

Kataliz, sadece ekipmanın verimliliğini artırmanın bir yolu değildir, aynı zamanda üretilen ürünlerin kalitesini de iyileştirir. Çoğunlukla, katalizörün seçici etkisi doğrudan reaksiyonu hızlandırır ve yan süreçleri azaltır. Sonuç olarak, ürünler daha yüksek saflıktadır ve daha fazla saflaştırmaya gerek yoktur. Bu avantaj, üretim dışı hammadde maliyetlerinde önemli bir azalma ve önemli ekonomik faydalar sağlar.

Aktif bileşen; Kimyasal tepkimelerdeki aktivitenin öncülünü oluşturan reaktif aktivatörlerdir; bu bileşenin seçimi katalizör üretiminin temel adımlarından biridir ve genellikle metal veya metal oksit yapısındadırlar. Pt, Ru, Ni, Co, MnO₂, ZrO₂, Au gibi örneklerle aktif bileşenlere örnek verilebilir (Lee, 1985).

Destek bileşen; aktif materyal genellikle saf bir metal veya metal alaşımıdır. Böyle katalizörlere destekli katalizörler denir. Destekli katalizörlere örnek olarak petrol reforminginde kullanılan alüminyum üzerinde oturtulmuş platin veya sülfürik asit üretiminde kullanılan silika üzerine oturtulmuş V_2O_5 örnek verilebilir. Destek malzemesinin seçiminde yüksek yüzey alanına sahip olması tercih edilir; destek bileşeni, katalizör içinde aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlayarak taşıyıcılık görevi üstlenir (Zamel, 2016).

Güçlendirici bileşen; Destek veya aktif bileşene destek olmak amacıyla eklenen bu bileşenler, çok az miktarda kullanıldığında bile aktif bileşenin aktivitesini, seçiciliğini ve kararlılığını artırabilir. Bazı güçlendirici bileşenler kararlılığı artırırken, diğerleri aktiviteyi artırıcıdır (Lee, 1985).

Katalizör sentez yöntemleri; Katalizör hazırlama yöntemleri, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere ve hedeflenen fonksiyona bağlı olarak belirlenir. Katı katalizörler, tek bir bileşenden (örneğin, aktif alumina) veya bir dizi bileşenden (örneğin, metal filmleri) oluşabilir. Çözelti çöktürme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemi, önde gelen katalizör sentezi stratejilerindendir.

Emdirme yöntemi; hazırlanmasının kolay olmasından dolayı, emdirme yöntemi katalizör sentezinde kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Yüksek yüzey alanına sahip destek maddesi ile katalizör aktif bileşeni içeren tuzunun sulu çözeltisinde karıştırılarak, destek maddesinin aktif bileşeni emdirilir. Emdirme işleminden sonra, metalik aktif bileşeni metale dönüştürmek için bir indirgenme basamağı gerekmektedir. Emdirme işleminden sonra indirgenme sırasında, destek malzemesinin özellikleri gözenek boyutunun kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Birlikte çöktürme yöntemi; başlangıçta iki veya daha fazla çözelti karışımının karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde metal iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi ($NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , $NaHCO_3$) ile temas ettirilerek çökelme sağlanır. Çöken bileşikler süzülerek ayrıldıktan sonra ısıtma işlemi ile kolayca oksitlere dönüştürülebilir. Çöktürme işleminde metallerin yada metaloksitlerin metal tuz çözeltisi, destek üzerine bazik çözeltiler eklenmesiyle de çöktürülebilmektedir (Öz ve Kaya, 2020).

Sol-jel yöntemi; Sol-jel tekniği ile katalizör sentezleme yönteminde ilk önce sıvı solüsyonda askıya alınmış parçacıklar (sol) oluşturulur. Daha sonra yaşlanma ve kurutma ile parçacıkların yarı katı süspansiyonu (jel) elde edilir. Son olarak elde edilen jel katılaştırılarak gözenekli yapıda katı parçacıklar elde edilir. Sol-jel tekniğinde dört ayrı

basamak vardır: jel oluşturulması, jel özelliklerini ayarlayabilmek için yaşlandırma yapılması, jel içindeki çözücünün uzaklaştırılması için kurutma yapılması ve kalsinasyon yapılmasıdır. Bu yöntemin dezavantajlarından biri; katalizör parçacıkları gözenek kenarları yerine yapı içine gömülebilir. Eğer nanokatalizörler gözenek kenarlarında olmaz ise reaktifler bu nanokatalizörlere ulaşamazlar (Öz, 2020).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Dimetil aminboran ((CH₃)₂NHBH₃), etil alkol, sodyum hidroksit (NaOH), malzemeleri Sigma Aldrich firmasından; sodyum borhidrür (NaBH₄, SBH), nikel klorür (NiCl₂.6.H₂O) ise Merck firmasından alınmıştır. Deiyonize su, cihaz yardımıyla saflaştırılmıştır. Tüm malzemeler yıkamanın ardından etüve bırakılarak kurutulmuştur.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar için;

- ✓ Manyetik karıştırıcı, Mikrodalga
- ✓ Etüv, Kül fırını
- ✓ Gaz toplama sistemi, Hassas terazi
- ✓ Manyetik karıştırıcı, Otoklav

3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

BET cihazı, düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte fiziksel adsorpsiyon yaklaşımını kullanarak yüzey alanını, mikro, mezo ve makro gözenek boyutlarını ve ayrıca katı veya toz numunelerdeki gözenek boyutlarının dağılımını ölçebilir. Numuneler deneye başlamadan önce bir gaz giderme ünitesinde 300 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara vakumla ısıtılarak temizlenir ve suyu giderilir.

Daha sonra adsorbat olarak nitrojen gazı kullanılarak sıvı nitrojen sıcaklığında değerlendirilirler. Malzemenin hangi basınçta ne kadar nitrojen tuttuğunu gösteren "adsorpsiyon izotermi" bu testlerin son ürünüdür. Adsorpsiyon izotermi, katıların toplam gözenek hacmi, BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), ortalama gözenek boyutu, mikro gözenek boyutu dağılımı (0,5–2 nm) ve mezo gözenek boyutu dağılımı (2–50 nm) dahil olmak üzere birçok ölçümü hesaplamak için kullanılabilir. Adsorbanlar, seramikler, aktif karbon, katalizörler, kaplama ürünleri, jeolojik numuneler, elektronik sektöründen numuneler ve kozmetik endüstrisinden numunelerin tümü BET cihazı kullanılarak değerlendirilebilir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok küçük detayları görebilme yeteneği sınırlıdır. Bu nedenle, görüntüleri aktarmak için kullanılan ışık yollarının yerine mercekler konularak daha ince ayrıntıların görülmesini sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak büyütme düzeylerinin kısıtlı olması ve üretilen görüntünün manipüle edilememesi nedeniyle bu teknolojiler araştırmacıları bu temele dayalı yeni sistemler oluşturmaya zorlamıştır. Optik ve elektrik teknolojileri bir araya getirilerek yüksek büyütmelerde görüntüleri işleyebilen ve yorumlayabilen cihazlar geliştirilmiştir.

Bunun için kullanılan araçlardan biri, elektrooptik prensipler kullanılarak oluşturulan Taramalı Elektron Mikroskobudur (Scanning Electron Microscope - SEM). Taramalı elektron mikroskobu, mikroelektronikte çip üretiminde, birçok endüstri dalında hata analizinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda ve ayrıca birçok alanda araştırma ve geliştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1965 yılında ilk ticari taramalı elektron mikroskobunun kullanılmaya başlanmasının ardından teknolojik gelişmeler birbirini takip etmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü oluşturma süreci, yüksek yüklü elektronların numune üzerine odaklanmasını, elektron ve numune atomları arasındaki farklı girişimlerin etkilerinin toplanmasını ve elektron ışınının numune yüzeyinde, uygun sensörlerle ve uygun sensörlerle taranmasını içerir. Son olarak görüntü, sinyal amplifikatörlerinden geçtikten sonra katot ışın tüpü ekranına aktarılıyor. Bu sensörlerden gelen sinyaller mevcut sistemlerde dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar monitörüne gönderilmektedir. Çözünürlük, odak derinliği ve resimleri ve analizleri entegre etme kapasitesi, taramalı elektron mikroskobunun uygulama aralığını genişletir.

3.3.3. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX)

Kantitatif kimyasal analiz gerçekleştirmek için temel enerjilerden yararlanılır. Bu cihazın çalışması, yüksek enerjili elektronların numune yüzeyine çarpmasıyla belirli elektronların numune yüzeyinden ayrılması fikrine dayanmaktadır. Bu elektronlar iç (çekirdeğe daha yakın) yörüngelerden çıkarılırsa atomlar kararsız hale gelir. Dış yörüngelerdeki elektronlar, stabilizeyi yeniden sağlamak için iç yörüngelerdeki boşlukları doldurur. Enerjileri iç yörüngelerdeki elektronlardan daha yüksek olduğundan, dış yörünge elektronları iç yörüngeleri doldururken belirli bir miktarda enerji kaybetmek zorundadır. Bu kaybedilen enerji X-ışını olarak ortaya çıkar.

Ayırt edici X-ışını, yüksek enerjili radyasyonun malzemenin atomlarını iyonize etmesiyle üretilir. Bir numune, katı hal detektörü (Si-Li), yüksek enerjili radyasyon kaynağı (genellikle elektronlar) ve sinyal işleme birimleri bir EDS sistemini oluşturur. Dedektör, tespit ettiği X-ışınını bir sinyale dönüştürür ve bu sinyal, daha sonra, değişen güçlerdeki tepe noktalarından oluşan bir X-ışını enerji histogramına dönüştürülür. Malzemedeki her bir elementin türü ve miktarı bu X-ışını histogramı kullanılarak belirlenebilir. Elektron kolonu cihazları tipik olarak EDS spektrometrelerine bağlanır.

3.3.4. X- ışınları kırınım deseni (XRD)

X-Işını Kırınımı yönteminin (XRD) temeli, her kristal fazdaki farklı atomik konfigürasyonlardan dolayı X-ışınlarının farklı bir düzende kırıldığı fikridir. Bu kırınım profilleri, her kristalin faz için bir parmak izi görevi görür. X-Işını Kırınımı analiz yöntemi ile analiz sürecinde numunenin bozulmasına yol açmadığı için çok küçük miktarlardaki numuneler bile analiz edilebilmektedir. ARUM Laboratuvarı'nın X-ray bölümünde Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı bulunmaktadır. Ünitimizde bulunan X-Işını Kırınım cihazı kayaların, kristal minerallerin, ince filmlerin ve polimerlerin hem niteliksel hem de niceliksel analizlerini yapmak için kullanılabilmektedir. Ekipmanlarımız kullanılarak atmosfer, vakum ve inert gaz ayarlarında 1200°C'ye kadar kristal yapıdaki faz değişiklikleri gözlemlenebilmektedir.

3.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bir malzemenin yüzeyi hakkında atomik ve moleküler verileri toplamak için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) adı verilen sayısal bir analiz yöntemi kullanılır. Numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik düzeyine ilişkin bilgiler, çekirdek düzeylerine bakılarak ve ardından salınan çekirdek fotoelektronları değerlendirilerek elde edilebilir.

- Numune yüzeyinde hangi elementler bulunuyor?
- Bu elementlerin hangi seviyeleri mevcut?
- Farklı seviyelerde bulunan farklı elementlerden ne kadar mevcut?
- Malzemelerin üç boyuttaki dağılımı nedir?
- Malzeme yüzeyde ince bir tabaka halinde mevcut ise,

Sorun giderme ve kalite güvencenin yanı sıra temel ve uygulamalı bilimin tüm alanlarında XPS kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. En popüler uygulama alanlarını düzenlemek için şu ana başlıklar kullanılabilir:

- Metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikroanalizi, mineral yüzey çalışmaları
- Polimer çalışmaları, tıbbi amaçlı kullanılan malzemelerinin analizi
- Çimento ve beton yüzeyleri çalışmaları, Temel atomik fizik çalışmaları

3.4. Yöntem

3.4.1. Karbon kuantum noktacık sentezi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen karbon kuantum noktacıklar hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu sentez işlemi için gerekli olan malzeme: Etüv, otoklav, hassas terazi, basınçlı süzme seti ve çeşitli cam malzemelerdir. Karbon kuantum nokta üretimi için belirli oranda organik bileşik ve saf su otoklava alınarak etüve bırakılır. Etüvde bekleme süresi ve sıcaklığı, organik bileşiğin dağılma durumuna göre farklılık göstermektedir. Tez çalışması kapsamında karbon kuantum nokta kaynağı olarak kafein ve Sakkaroz kullanıldı. Bu kaynaklar için farklı sıcaklık ve bekleme süreleri çalışıldı. En iyi üretim değeri UV ışığı (360 nm) altındaki fotoluminesans etkiye göre belirlendi. Zaten karbon kuantum nokta ayrılma sıcaklık değerlerinin üzerindeki sıcaklıklarda yapı kimyasal bozulmaya uğrayarak karbon kuantum nokta ışık soğurması kırmızıya doğru kaymaktadır.

UV ışığı altındaki en iyi ışık soğurmasının belirlenmesi üzerine karbon kuantum nokta sentezi sağlanmış ve UV-Floresans Spektrofotometresindeki adsorpsiyonu izlenmiştir. Hidrotermal üretim için ideal çalışma aralığının belirlenmesinin ardından karbon kuantum nokta üretimi sağlanmıştır. Üretilen KKN safsızlıklardan uzaklaştırılmak üzere basınçlı süzme ile 0,45 mikron filtreden geçirilmiştir. Süzülen KKN 10.000 rpm de 60 dakika süreyle santrifüjlenerek, çökmesi incelenmiştir. Fakat santrifüjleme işlemi sonunda herhangi bir çökme gözlemlenmemiştir. Üretim koşulları belirlenen KKN yeterli üretimi yapılarak, katalizör sentezinde kullanılmaya başlandı.

3.4.2. Destek yükleme türü

Destek yükleme türü literatüre uygun olarak birlikte çöktürme, emdirme (White ve ark.,2009) ve hidrotermal yükleme yöntemleriyle yapıldı. Birlikte çöktürmede saf metal yapısının yüksüz hali ($\text{Co}_{(0)}$, $\text{Ni}_{(0)}$) karşılaştırma yapabilmek için sentezlendi. Destek yükleme türü için en iyi katalizör etkinliği hidrojen üretim hızına göre belirlendi.

Hidrojen hızı hesaplamasında hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrür kullanıldı. Katalizör olarak kullanılacak yapılara destek malzemesi yükleme yönteminin belirlendiği bu aşamada birlikte çöktürmenin yanında üç farklı yöntemle destek malzemesi yüklemesi yapıldı. Bu yöntemler organik yapıların herhangi bir işleme tabi tutulmadan emdirme işlemiyle yüklenmesi, karbon kuantum nokta yapıların üretiminden sonra emdirme işlemiyle yüklenmesi ve karbon kuantum nokta yapıların hidrotermal şartlar altında yüklenmesi şeklindedir. Tez çalışması kapsamında çözücü etkisi dahil edildiğinde özgün bir şekilde sentezlenen 11 farklı katalizör yapısı için destek yükleme türü incelemesi yapıldı. 10 tanesi KKN sentezinden sonra hidrotermal yükleme ile en iyi katalitik etki yakalanırken bir katalizör yapısında KKN' ın emdirme ile yüklenmesi sonucu en iyi katalitik etki yakalandı.

3.4.3. Hidrotermal şartlar katalizör etkinliğinin belirlenmesi

Destek yükleme türü belirlendikten sonra en iyi sonucu veren hidrotermal yükleme için hidrotermal sıcaklık değeri ve hidrotermal bekleme süresi, metal mol oranı incelenerek en iyi hidrotermal şartlar her bir heterojen katalizör yapısı için verilen sırayla belirlendi. Sıcaklık değerleri organik yapının hidrotermal şartlar altında bozulma değerlerine göre farklılık göstermektedir. Hidrotermal şartlar altında bekleme süreleri 2, 4, 8 ve 16 saat olacak şekilde süre çalışması yapılmıştır. Metal oranı için belirli KKN oranına karşılık 1, 2, 3, 5 ve 7 mmol değerleri ile çalışıldı. Homojen katalizör yapısında sabit KKN kaynağına karşılık metal mol oranı değiştirilerek destek yüklemeleri yapıldı.

3.4.4. Heterojen katalizör sentezi

Heterojen katalizör sentezi, katalizör etkinliğinin karşılaştırılmasını sağlamak üzere üç farklı yöntemle yapıldı. Bunlar; birlikte çöktürme, emdirme ve ilk defa bu tez çalışması kapsamında kullanılan bir yöntem olan hidrotermal yüklemedir. Heterojen katalizör sentez süreci toplamda beş aşamada tamamlandı. Bunlar sırasıyla; KKN üretimi, destek yükleme türü, hidrotermal şartların belirlenmesi, indirgenme ve kurutma aşamalarıdır. İlk üç aşama 3.2.1-3.2.3 te verildiği şekildedir. İndirgenme işlemi sodyum borhidrür varlığında gerçekleştirildi. İndirgenme işlemi oda koşullarında 10 ml, 10 mmol sodyum borhidrürün damlatılmasıyla gerçekleştirildi. İndirgenme işlemi sonunda katalizör yapılarının tamamen indirgenmesi için kabarcık çıkışları izlendi. Kobalt bazlı katalizör yapılarında ortalama 2-3 saat sonra indirgenmenin tamamlandığı belirlendi. Nikel yapılarda ise indirgenme süresi 4-6 saat olarak ölçüldü. İndirgenme

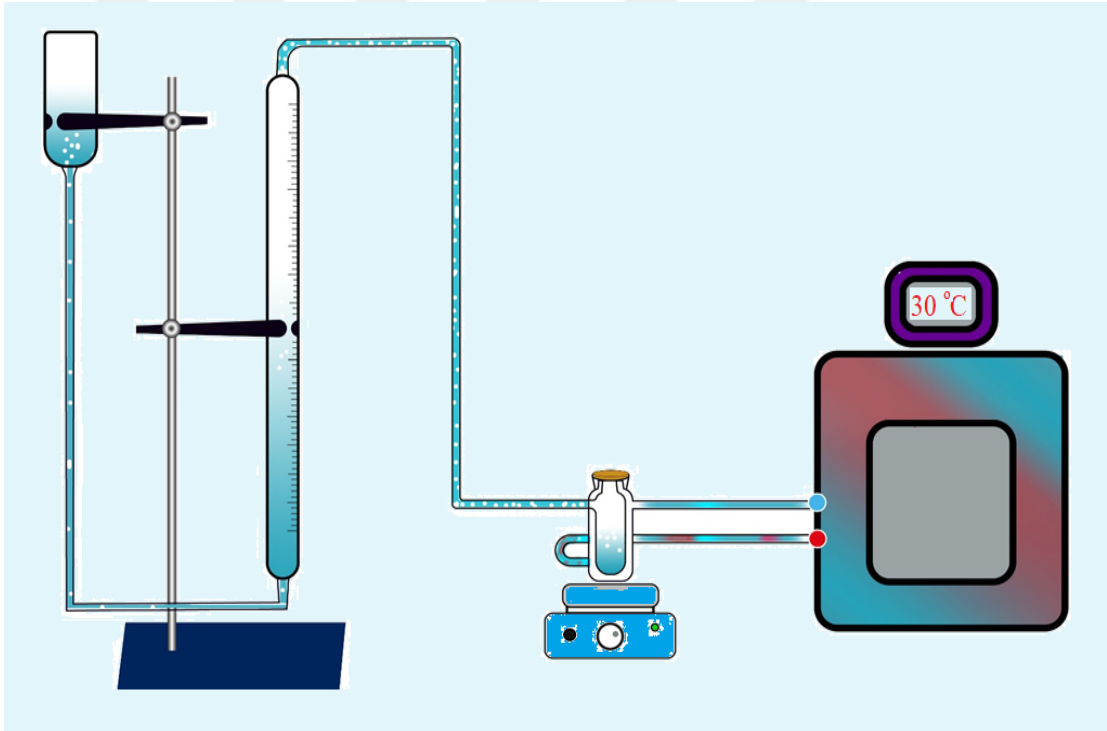
tamamlandıktan sonra katalizör yapıların askıda kaldığı gözlemlendi. Çökme işleminin gerçekleşmesi için yapılan bekleme işlemi sonunda kobalt yapılarda 4-6 saat sonra çökmenin başladığı, nikel yapılarda 36-40 saat sonra çökmenin başladığı gözlemlendi. Bekleme süresinin katalizör etkinliğine etkisini belirlemek için bekleme dışında santrifüj uygulaması yapıldı. Kobalt yapıların indirgenme tamamlandıktan sonra 5000 rpm 30 dakika santrifüjleme ile tamamen çöktüğü belirlendi. Nikel yapıların ise indirgenmeden sonra 5000 rpm deki santrifüj uygulamasıyla çok az bir kısmının çöktüğü gözlemlendi. Nikel yapılarda indirgenmeden sonra 10.000 rpm 45 dakikalık santrifüj uygulaması ile tamamen çökme olduğu belirlendi.



4. YÖNTEM

4.1. BET

Bu tez çalışmasında farklı türlerde sentezlenen Ni bazlı katalizörün hidroliz öncesinde alınan numuneden yüzey ve gözenek karakterizasyonu BET analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda BET yüzey alanı (m^2/g), Gözenek Hacmi (cm^3/g) ve Gözenek Boyutu (nm) analizleri yapılarak Tablo 1’de gösterilmiştir. Tabloda desteksiz Ni (0) katalizörü, emdirme yöntemiyle elde edilen üre destekli Ni@Üre katalizörü, üreden karbon kuantum noktaları ile elde edilen Ni@CQD ve farklı sentezleme modeli ile elde edilen MOF yapıdaki Ni@MOF katalizörü hidrotermal yöntemle elde edilerek karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 4.1. Hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek

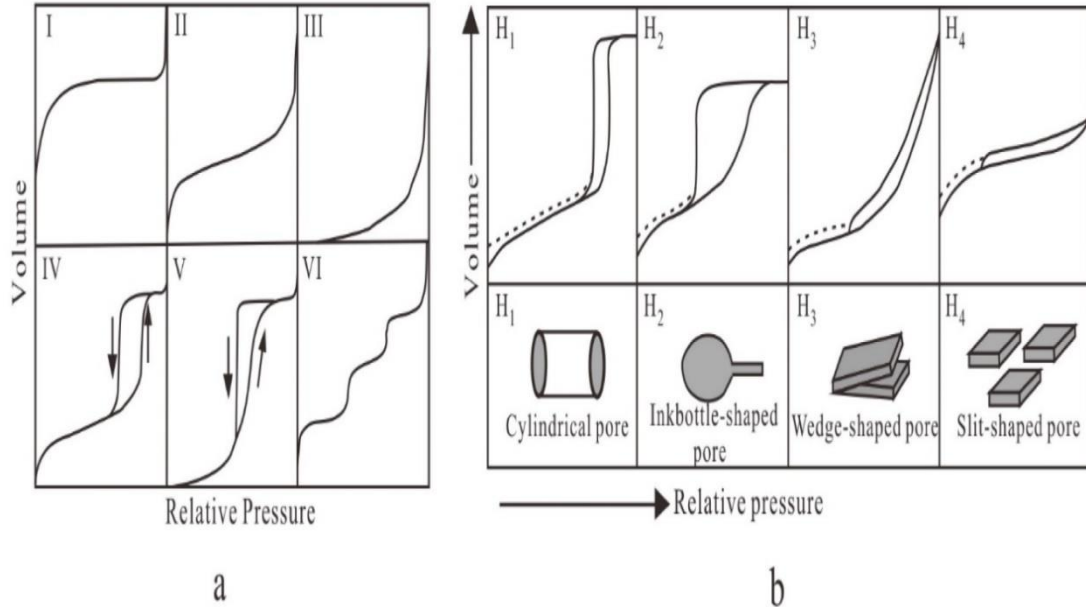
Burada Ni (0) katalizörünün BET yüzey alanının 13,8056 iken üre destekli Ni@Üre katalizörünün yüzey alanının yaklaşık 62,3387 olduğu ve desteksiz katalizöre göre yüzey alanının 5 kat kadar arttığı görülmektedir. Aynı şekilde hidrotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin yüzey alanlarının sırasıyla 19,4024 ve 20,9293 olduğu görülmektedir. Burada elde edilen katalizörlerin emdirme usulüyle elde edilen katalizöre

göre yüzey alanlarının yaklaşık 1/3 kadar düştüğü gözlemlenmektedir. Ancak gözenek hacimlerine bakıldığında aslında durumun tam tersi olduğu yani gözenek hacimlerinin küçüldüğü görülmektedir. Burada meydana gelen olay hidrotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin mezo gözenekli yapıdan mikro yapıya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla aktivitesinin artması ile birlikte yapılan hidroliz deneylerinde elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir.

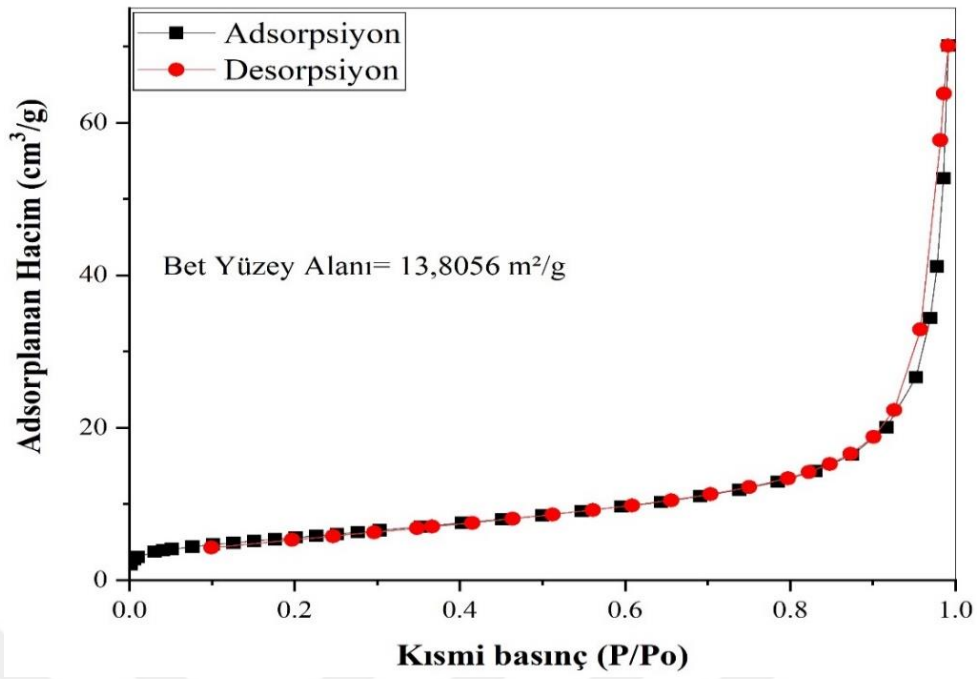
Tablo 4.1. Üre KKN destekli Ni katalizör yapılarının BET analiz değerleri

Katalizör	BET (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
Ni(0)-Saf su	13,8056	0,107512	21,34
Ni@Üre- Saf su	62,3387	0,347658	21,42
Ni@DOT (Üre)- Saf su	19,4024	0,151328	28,44
Ni@MOF (Üre)- Saf su	20,9293	0,157242	28,63

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) N₂ adsorpsiyon izotermelerini Tip I den Tip VI ya kadar sınıflandırmıştır (Sing 1985). Burada bize malzemenin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir.

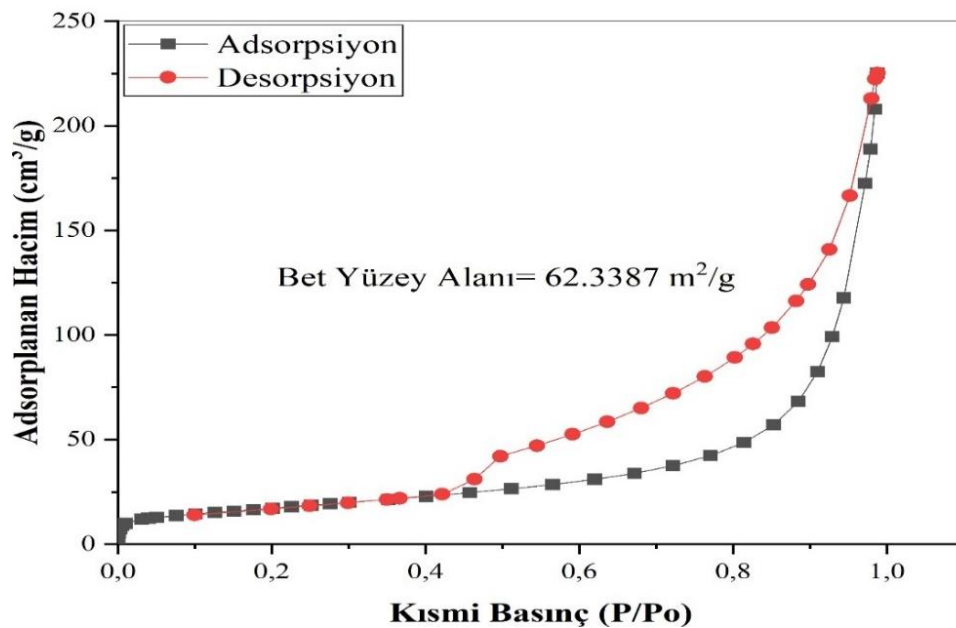


Şekil 4.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri a) Histerezis döngüleri b) Gözenek türleri

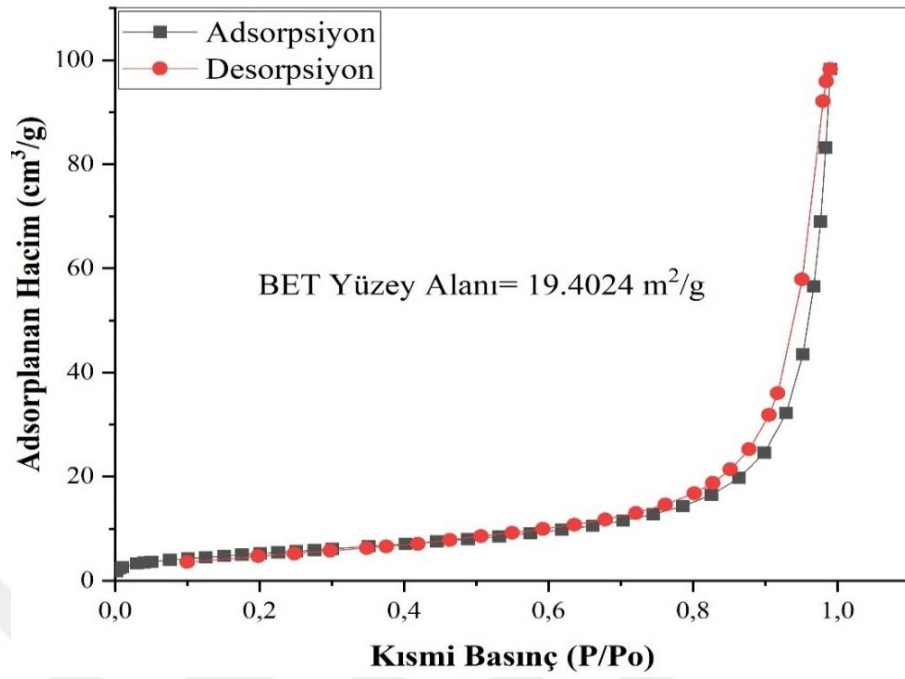


Şekil 4.3. Ni(0) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

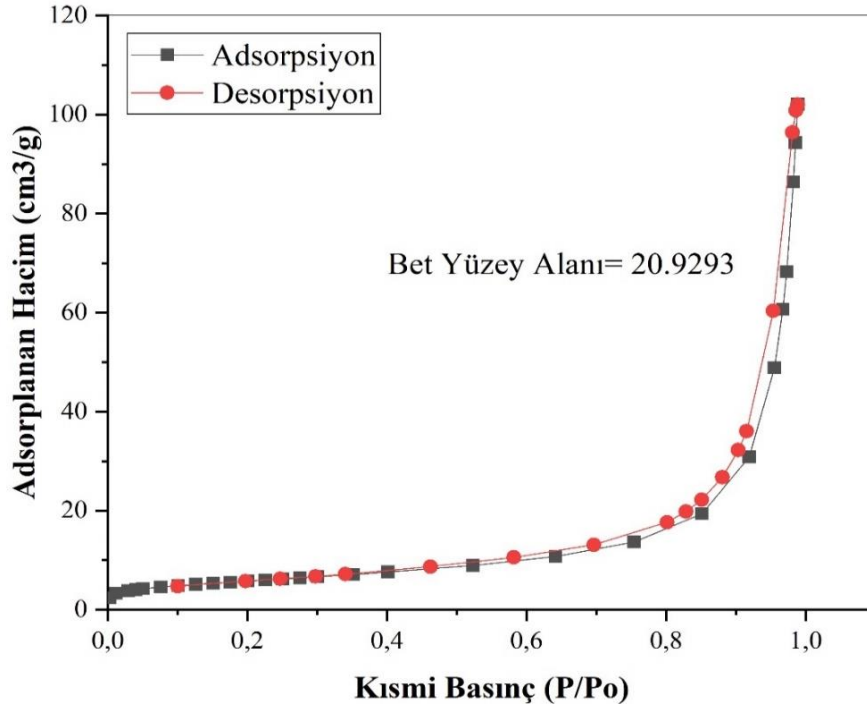
Şekil 4.3-4.5 bakıldığında şekillerin birbirleriyle uyum içinde oldukları ve tip IV'e uydukları görülmekte olup sadece Şekil 4.4'ün şekil yapısının diğerlerinden farklı olduğu yani şeklinin küresel yapıda olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 4.3'ün Tip II ye daha fazla uyduğu yani S biçimli bir izoterm olduğu görülmektedir. Yani pek fazla gözenekli olmayan makrogözenekli katılar azot (77 K) izoterm bu tiptedir. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz daha dolmaktadır. Şekil 4.5 ve şekil 4.6 ise Tip ise silindirik yapıda oldukları görülmüştür.



Şekil 4.4. Ni@üre katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.5. Ni@CQD katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.6. Ni@MOF katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

4.2. ICP OES Analizi

Burada sentezlenen katalizörlerin metal/destek oranını belirlemek için ICP-OES analizleri yapılarak Tabloda gösterilmiştir. İlk olarak katı destek (hidrotermal ve

solvotermal) yöntemle sentezlenen CQD yüzeyine depolanan kütlece Ni deneysel yüzdesini belirlemek amacıyla ICP-OES analizi yapılmış ve bu analiz sonucunda kütlece Ni değerleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Bu değerler kullanılarak kinetik çalışmalardaki gerçek katalizör derişimleri hesaplanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2. Katalizörlerin ICP OES analiz sonuçları

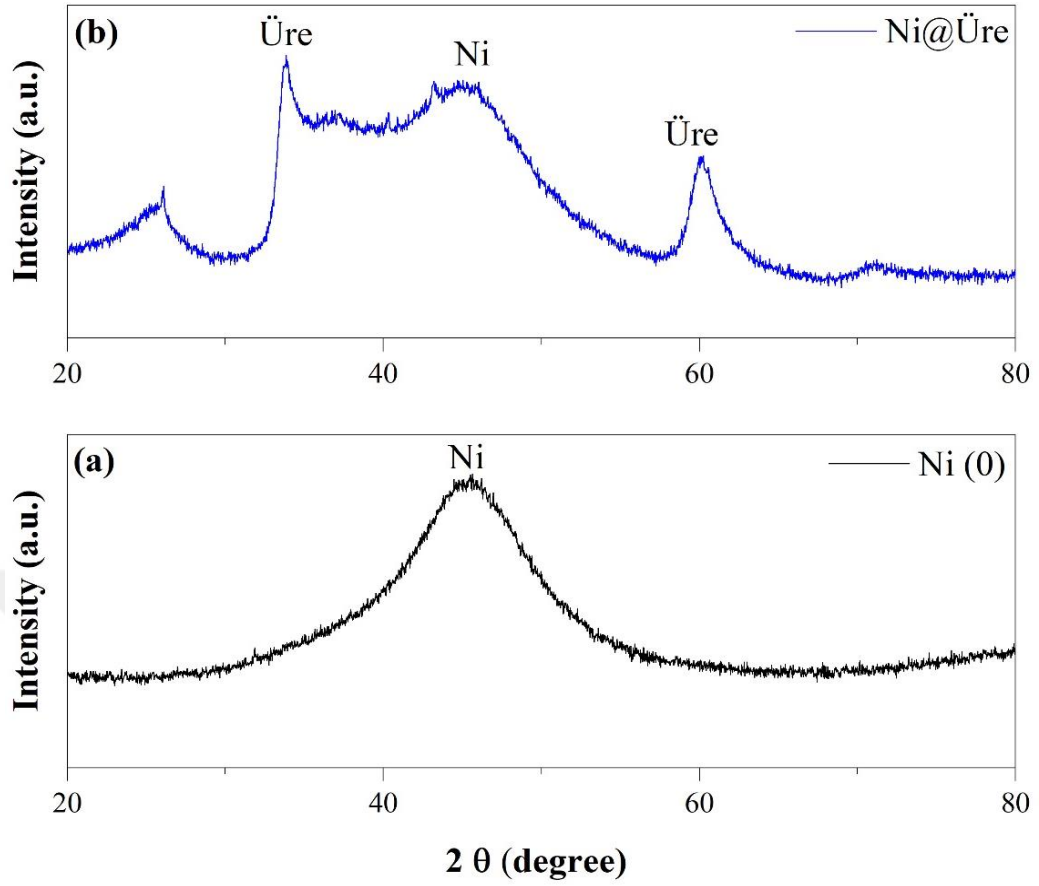
Katalizör	% Ni
Ni@Üre (Hidrotermal)	70,32
Ni@Dot (Hidrotermal)	76,06
Ni@Üre (Solvotermal)	68,75
Ni@Dot (Solvotermal)	88,26

4.3. XRD Analizi

Şekil 4.7 ve 4.8 Ni (0), Ni@Üre, Ni@üredot ve Ni@üremof nanokümelerinin XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 4.7a’ da görüldüğü üzere (2θ) pikinin geniş bir aralıkta (40°-55°) arasında olduğu görülmekte ve tablo 2 de gösterildiği gibi Ni ve Nio varlığını göstermektedir. Nio (200) zirvesi küçük kristal boyutları nedeniyle geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 b’de ise Üre destekli Ni katalizörünün XRD desenlerinde Ürenin sırasıyla 25° (110), 35° (210) ve 60° (212) ‘de Ni karakteristik kırınım piki biraz zayıf olsa da görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında Ni metalinin üre ile emdirilmesi sonrasında da yapısını koruduğu görülmektedir.

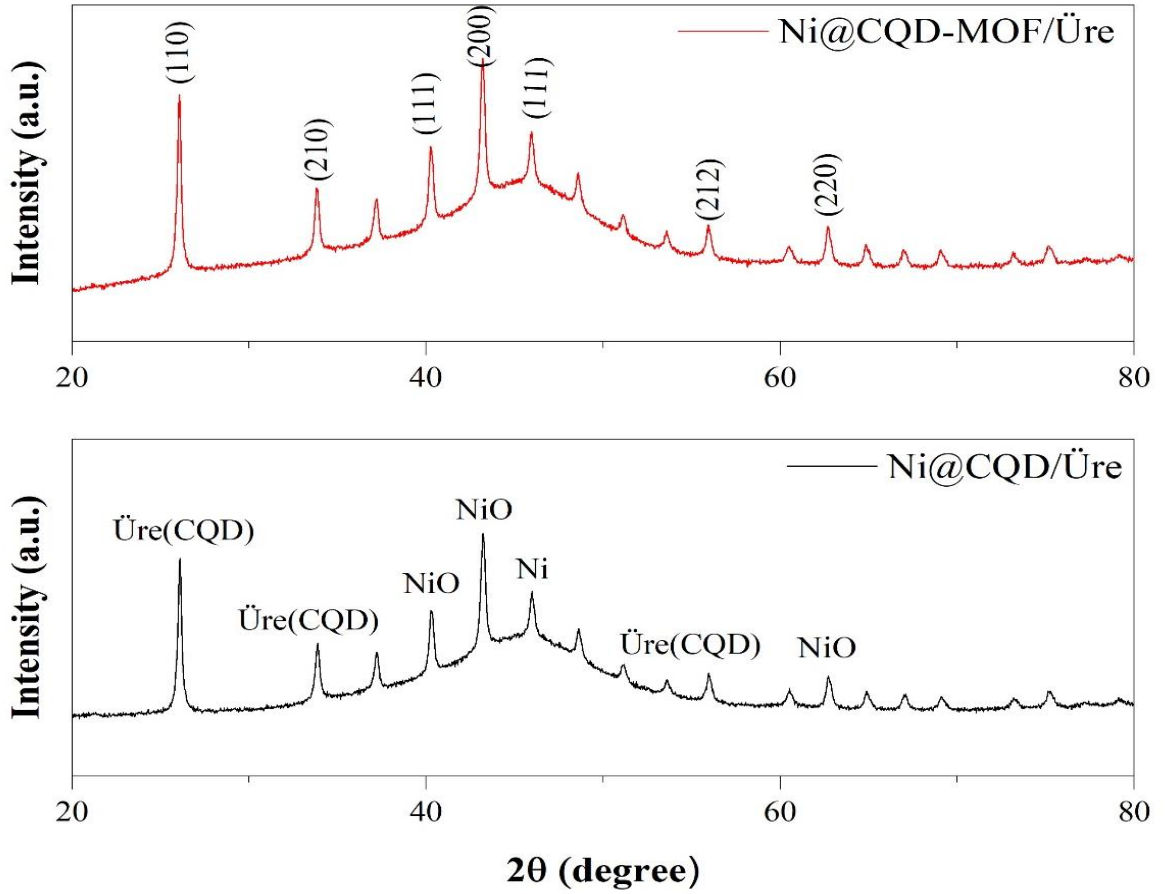
Tablo 4.3. Ni ve Ni_(o) için XRD pik zirveleri

(2θ) (nio)	Hkl	I/Io
37,26	111	63
43,29	200	100
(2θ) (Ni)	Hkl	I/Io
44,50	111	100
51,86	200	44



Şekil 4.7. a). Ni (0) ve b). Üre katı desteği ile Ni@Üre katalizörüne ait toz XRD desenleri

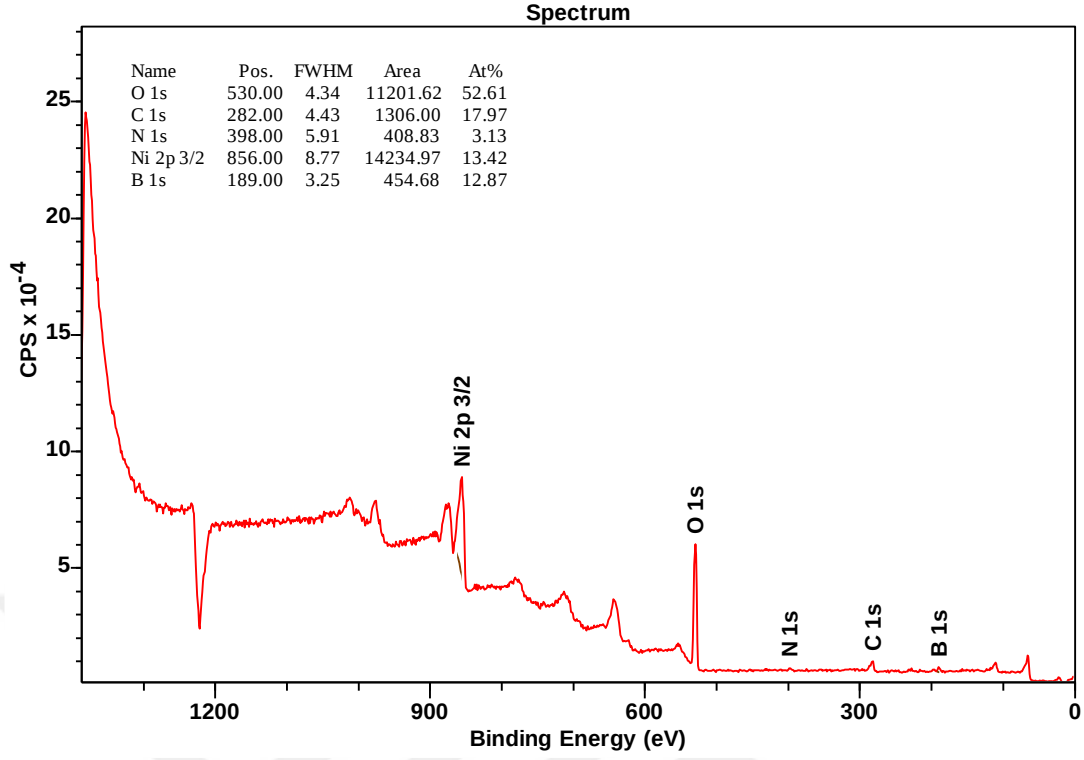
Şekil 4.8 üreden elde edilen karbon kuantum noktaları ile desteklenmiş Ni@DOT ve Ni@MOF katalizörleri ve destekleyici malzeme olan üre ile karşılaştırmalı XRD desenleri verilmektedir. Bu karşılaştırma sonucunda hidrotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin kristal yapı kazandığı ve her iki grafikte de Bragg piklerinin pozisyonlarında (pik şiddetlerinde) biraz azalma gözlemlenmesine karşılık fazla bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.



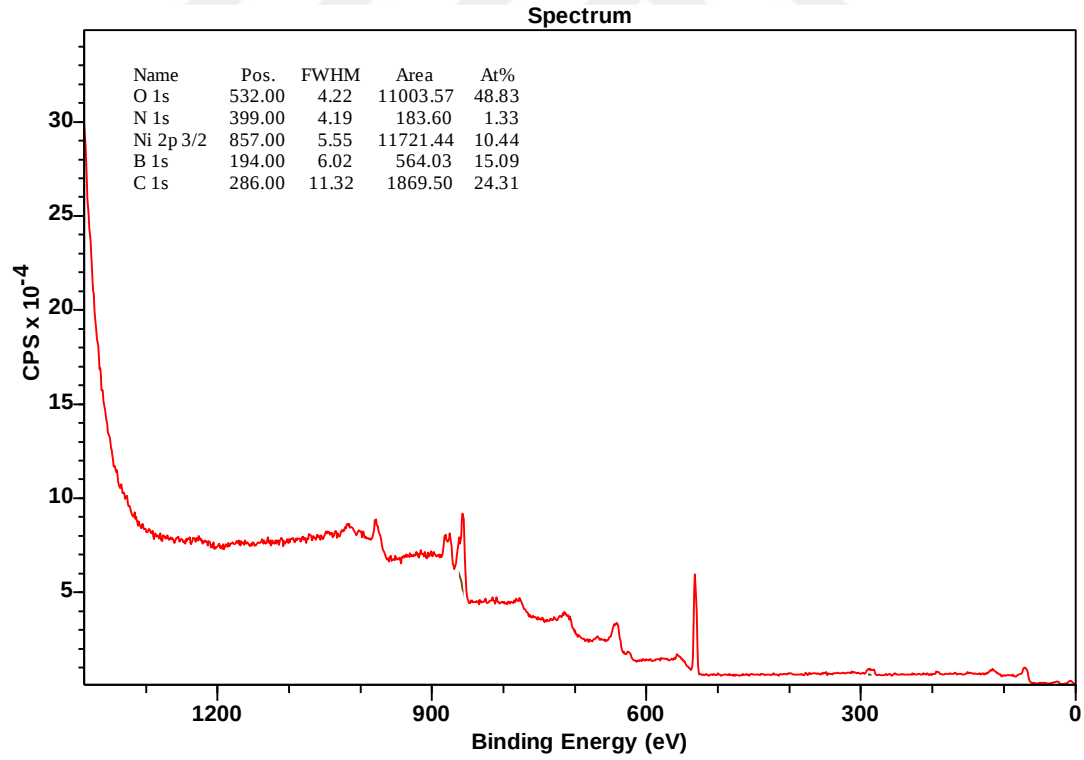
Şekil 4.8. Üreden elde edilen KKN a). Ni@DOT ve b). Ni@MOF katalizörlerine ait toz XRD desenleri

4.4. XPS Analizi

Klasik yöntemle elde edilen Ni@Üre ve yeşil sentezle (hidrotermal) yöntemle elde edilen Ni@üremof metallerinin kararlı yükseltgenme basamakları X-ışını fotoelektron spektroskopisi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile aydınlatılmıştır. Ni@Üre ve Ni@üremof katalizörlerinin genel taramasına bakıldığında C, O, N, B atomlarıyla birlikte Ni elementine ait fotopikleri de göstermektedir. Buradaki piklerin Ni ve Ni₍₀₎ için kaynaklarda olan piklerle uyumlu oldukları görülmektedir.



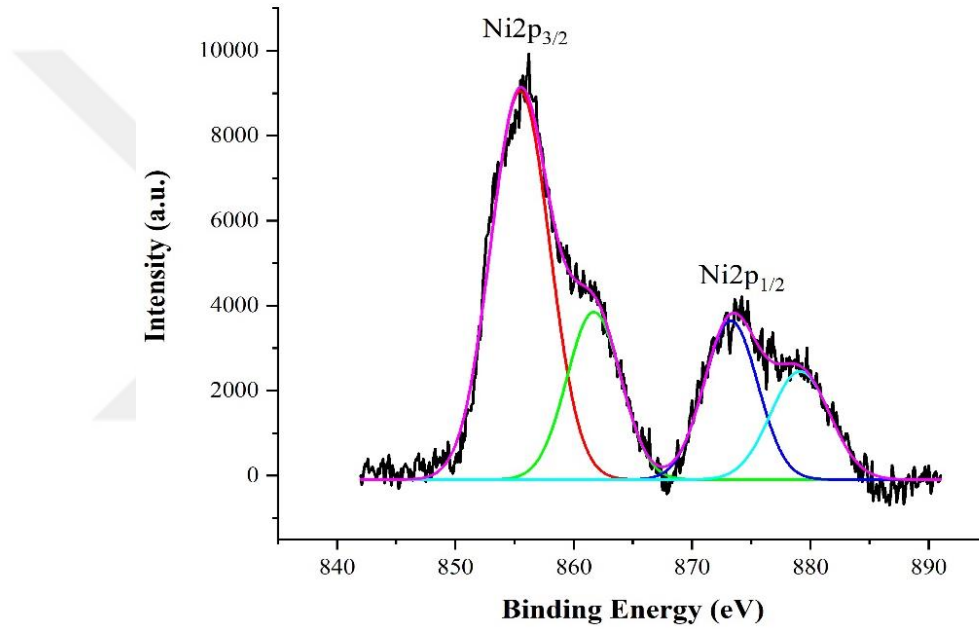
Şekil 4.9. Ni@Üre katalizörünün tam tarama XPS spektrumu



Şekil 4.10. Ni@ÜreMOF katalizörünün tam tarama XPS spektrumu

Ni 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü tam tarama verileri Şekil 4.11’de verilen XPS spektrumunda gösterilmektedir. Ni 2p bölgesinde 856.2 ve 873.3 ev’de görülen ve

sırasıyla Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}'ye ait olan iki pik katalizörde Ni(0) varlığını göstermektedir. Benzer şekilde, 862.0 ve 881.1 ev'de görülen diğer iki absorpsiyon ise oksit piklerini göstermektedir (Liu ve ark., 1999). Görülen oksit pikleri, bimetalik Ni_{0.19}Co_{0.81}@C katalizörünün XPS analizi için hazırlanması esnasında havayla temas etmesi sonucu, metallerin yükseltgenmelerinden kaynaklanmaktadır. Daha önce Ni(0) 2p_{3/2}, 2p_{1/2}, 853 ve 870 ev (Moulder ve ark 1979), elde ettiğimiz katalizöre göre bağlanma enerjileri yaklaşık 3,2 ev kadar daha yüksek değerlere kaydığı bunda kuantum boyut etkisine (Bu etki, kuantum mekaniksel olayların daha önemli hale geldiği nano ölçekli malzemelerde özellikle belirgindir.) Bağlı olduğu düşünülebilir.

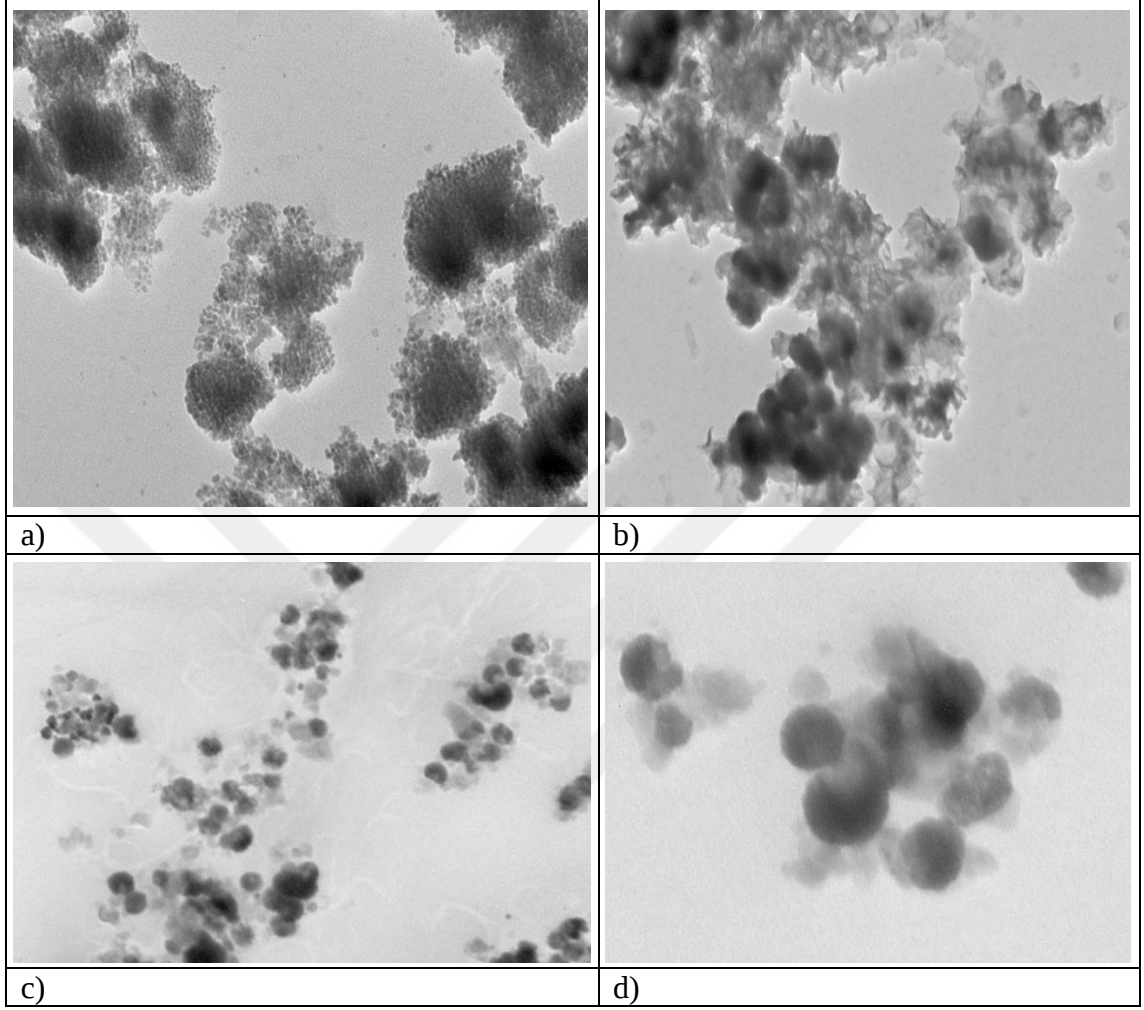


Şekil 4.11. Ni@Üre katalizörünün 2p bölgesine ait kısmi tarama XPS spektrumu

4.5. TEM Analizi

Şekil 4.12 (a-d). Ni(0), Ni@Üre, Ni@DOT ve Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri göstermektedir. Ni(0) katalizörüne ait TEM görüntüsünde küresel yapıdaki Ni metallerinin üst üste yığıldığını göstermektedir. Ni@Üre katalizörüne ait TEM görüntüsü Ni metallerinin destek malzemesi üzerine homojen olarak dağıldığı ve bazı noktalarda topaklaşmanın meydana geldiği görülmektedir. Yeşil sentez olan hidrotermal yöntemle elde edilen Ni@KKN ve Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntülerinde Ni nanoparçacıkların büyük ölçüde homojen olarak dağıldığı, ve parçacıkların düzenli ve küresel yapıya dönüştüğü, ayrıca hiçbir topaklaşmanın meydana gelmediği görülmektedir. Bu elde edilen sonuç deneysel çalışmalarda da görülerek Ni(0) ve

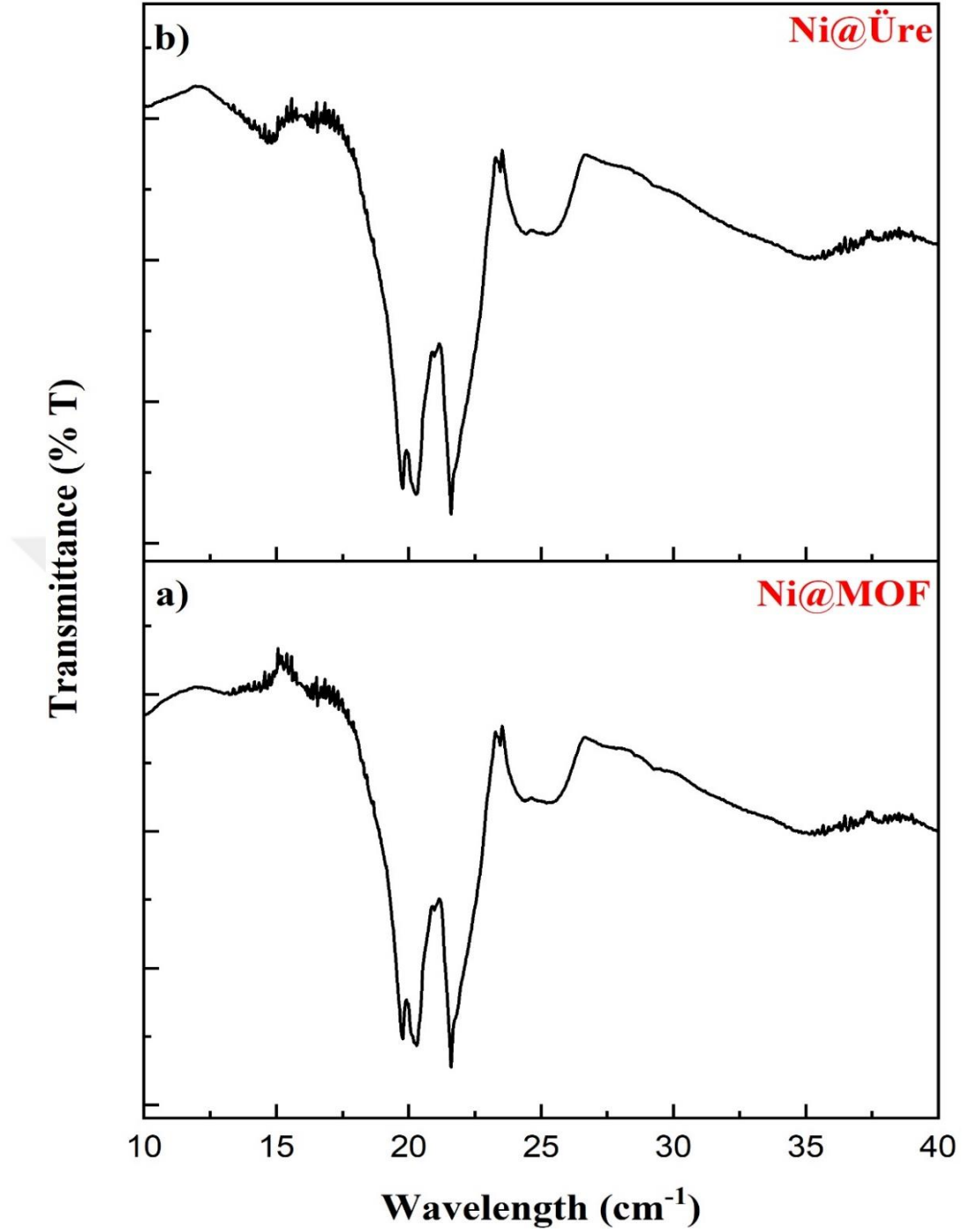
Ni@Üre katalizörlerine nazaran hidrojen üretim hızlarının daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12. (a) Ni(0), b)Ni@Üre, c) Ni@DOT d) Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri

4.6. IR Analizi

Hidrotermal (HT) şartlar altında sentezlenen katalizörlerin aktif grupları FTIR spektroskopisi ile belirlendi. Yaklaşık 650 °C'de Ni@Üre ve Ni@MOF numunelerindeki fonksiyonel grupları tanımlamak için FTIR analizi 4000 (cm⁻¹) gerçekleştirildi.



Şekil 4.13. Hidrotermal şartlar altında sentezlenen a) Ni@Üre, b) Ni@MOF katalizörlerine ait FTIR spektrumu

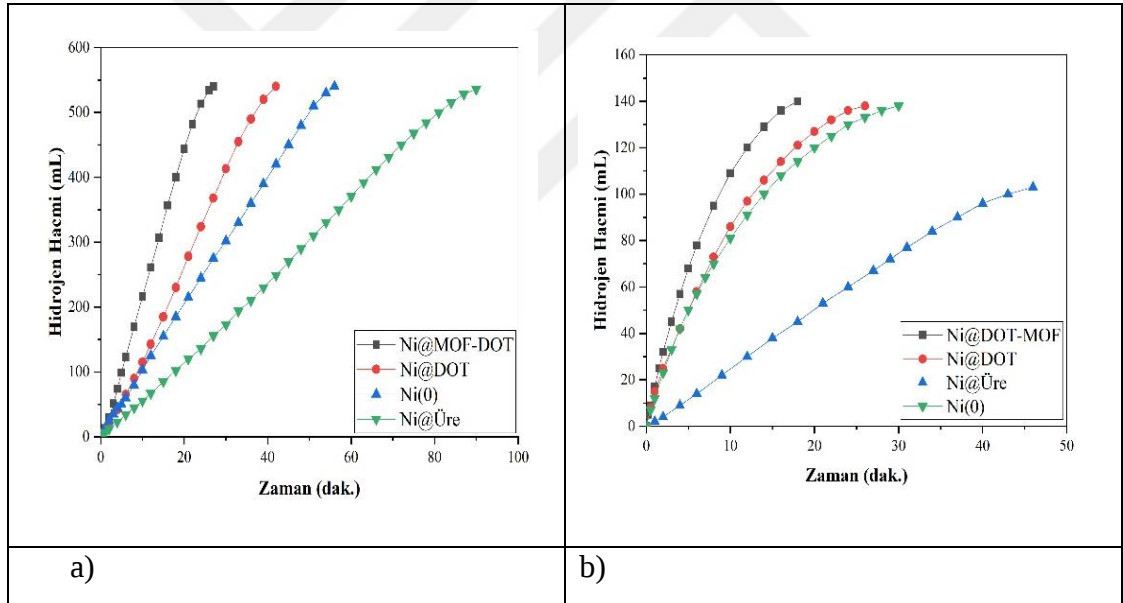
Şekil 4.13'te benzer fonksiyonel grupların varlığı her iki spektrumlarda görülmektedir. Buradaki numunelerinin pik yoğunluklarında 1750–2750 cm⁻¹, aralığında artış görülmektedir. 1750 cm⁻¹ ve 3500–3700 cm⁻¹ oksijen içeren aktif grupların arttığını gösterir. FT-IR spektrumunda 1500 cm⁻¹ ile 1600 cm⁻¹ arasındaki pikler, katalitik uygulamalar için önemli olan Brönsted ve Lewis asit bölgelerine karşılık gelir. Bu sonuçlar, Ni@Üre HT ve Ni@MOF HT katalizörlerinin önemli Lewis asit bölgelerine

sahip olduğunu gösterdi. Katalizör örneklerinin FTIR spektrumunda, 2000–2300 cm^{-1} aralığındaki bantlar, örneklerdeki çok değerlikli inorganik hidrit veya oksit bileşenlerine atfedilebilir.

4.7. Hidroliz Deneyleri

4.7.1. Yükleme türü

Bu tez çalışmasında hidrotermal şartların belirlenmesi ilk defa farklı hidrojen kaynaklarında yapılmıştır. Burada Ni(0) katalizörü ile birlikte yükleme türü olarak; emdirme, birlikte çöktürme ve yeşil sentezle hidrotermal yükleme yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışmada önce Ni(0) katalizör yapısı sentezlenip, daha sonra emdirme ile Ni@Üre katalizörü sentezlendi. Daha sonra yeşil sentez yöntemiyle üreden hidrotermal yöntemle elde edilen KKN üzerine Ni doplayıp, Ni@DOT ve Ni@MOF-DOT katalizörleri elde edilmiştir.



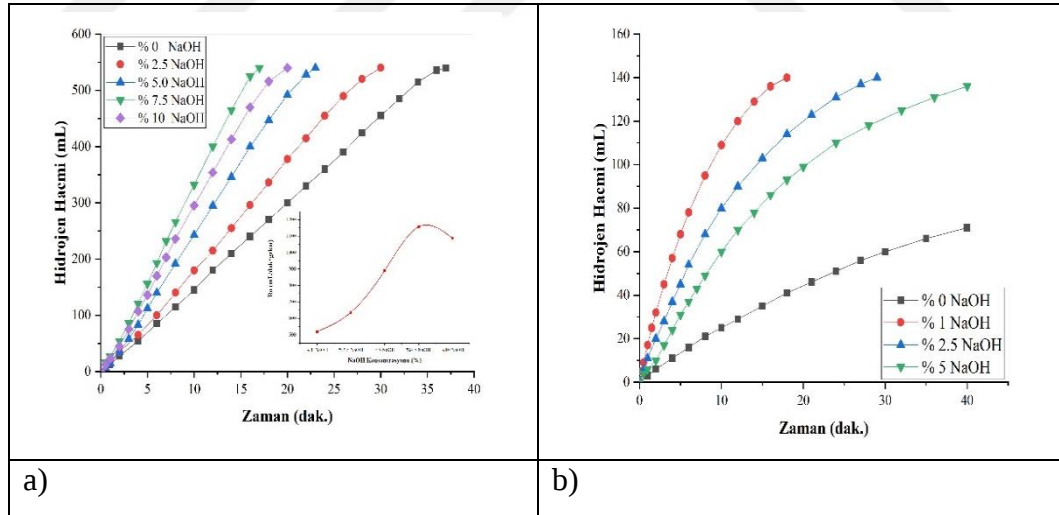
Şekil 4.14. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı yükleme türleri a) SBH varlığında (40 mg katalizör 25 $^{\circ}\text{C}$, 0,2 g SBH, %5 NaOH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 25 $^{\circ}\text{C}$, 2 mmol DMAB, % 1 NaOH)

Farklı yükleme türleri sonucunda elde edilen hidroliz verileri Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14a'da elde edilen katalizörlerin SBH varlığındaki hidroliz sonuçlarını Şekil 4.14b'de ise DMAB varlığındaki hidroliz sonuçlarını göstermektedir. Her iki şekil incelendiğinde yeşil sentezle elde edilen katalizörün (Ni@DOTMOF) olduğu görülmektedir. SBH varlığında (Ni@DOTMOF) katalizörü hidrolizi 25 dakikada tamamlarken Ni@Üre ise yaklaşık 90 dakikada bitirdiği görülmektedir.

DMAB varlığında ise Ni@MOF-DOT katalizörü hidrolizi 18 dakikada bitirirken Ni@Üre ise yaklaşık 47 dakikada bitirdiği görülmektedir. Her iki grafiğe bakıldığında Ni(0) katalizörünün klasik yöntemle (emdirme) elde edilen katalizöre (Ni@Üre) göre daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir. SBH varlığında (Ni@DOTMOF) katalizörünün hidrojen üretim hızı 1055 ml/g.dk iken DMAB varlığında ise 619 ml/g.dk olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde Ni@DOTMOF katalizörü kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.7.2. NaOH etkisi

Bilindiği üzere borhidrürlerin kararlılığını ve stabilitesini korumak için belli bir pH değerinde (yaklaşık 9) olması gerekir. Bu bağlamda çözelti ortamına (%0-5) arasında NaOH ilavesi yapılarak optimum NaOH konsantrasyonları incelendi. Şekil 4.15 Ni@DOTMOF katalizörü varlığında farklı sodyum hidroksit konsantrasyonlarına sahip SBH ve DMAB'ın hidrolizlerini göstermektedir. Şekle bakıldığında SBH hidrolizinde optimum NaOH konsantrasyonunun %7,5 DMAB hidrolizinde ise %1 olduğu görülmektedir. DMAB NaOH konsantrasyonunun düşük çıkmasının nedeni NaBH_4 'e göre daha bazik olmasından kaynaklanmaktadır.

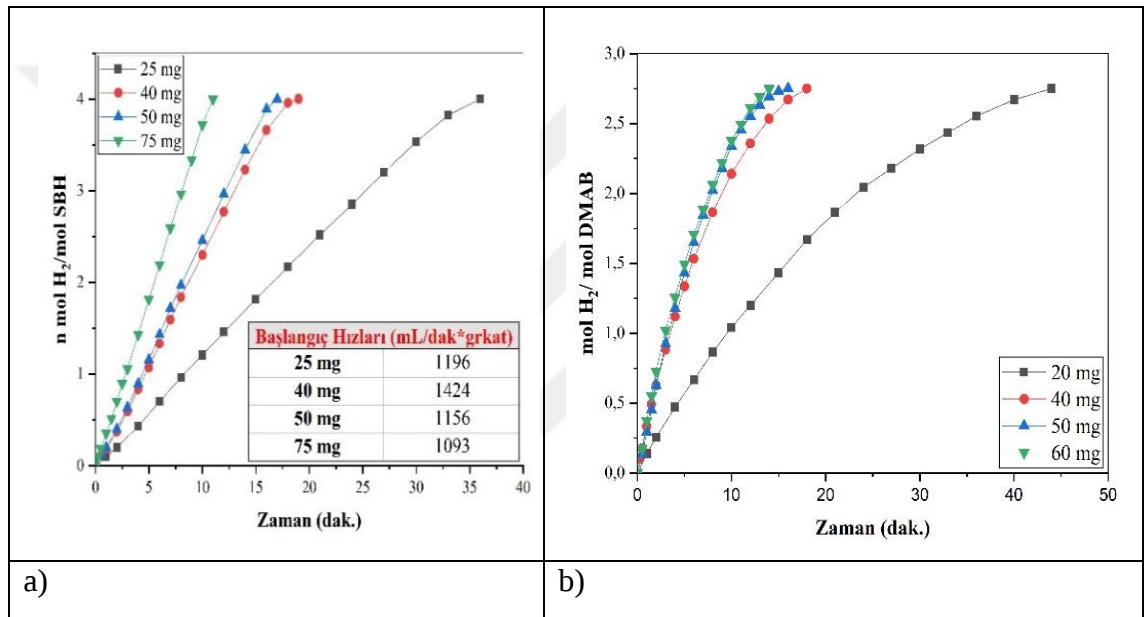


Şekil 4.15. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı NaOH konsantrasyonları a) SBH varlığında (40 mg katalizör 25°C, 0,2 g SBH), b) DMAB varlığında (40 mg katalizör 25°C, 2 mmol DMAB)

Katalitik hidroliz tepkimelerinde üçüncü faktör olarak farklı katalizör derişimlerinin tepkime hızına etkisi incelenmiştir. Bunun için en etkin [Ni/Destek malzemesi (MOF-DOT)] molar oranına sahip Ni@DOTMOF katalizörünün katalitik performansı hem sodyum borhidrürde (SBH) hem de dimetil aminboranda (DMAB) farklı katalizör derişimlerinde 25°C'de katalitik hidroliz tepkimesinde test edilmiştir.

Şekil 4.16'da farklı katalizör derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının hem SBH miktarına hem de DMAB'ın miktarına mol olarak zamana karşı grafiğini göstermektedir. Burada beklenildiği üzere katalizör derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırdığı görülmektedir.

Ancak şekil içinde verilen hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı tabloya bakıldığında durumun katalizör miktarına bağlı olmadığı görülmektedir. SBH hidrolizine göre optimum katalizör miktarının 40 mg, DMAB göre ise 50 mg olduğu görülmüştür. Bunun asıl sebebi çözelti ile birlikte artan katalizör derişimin; çözelti başına düşen katalizör miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

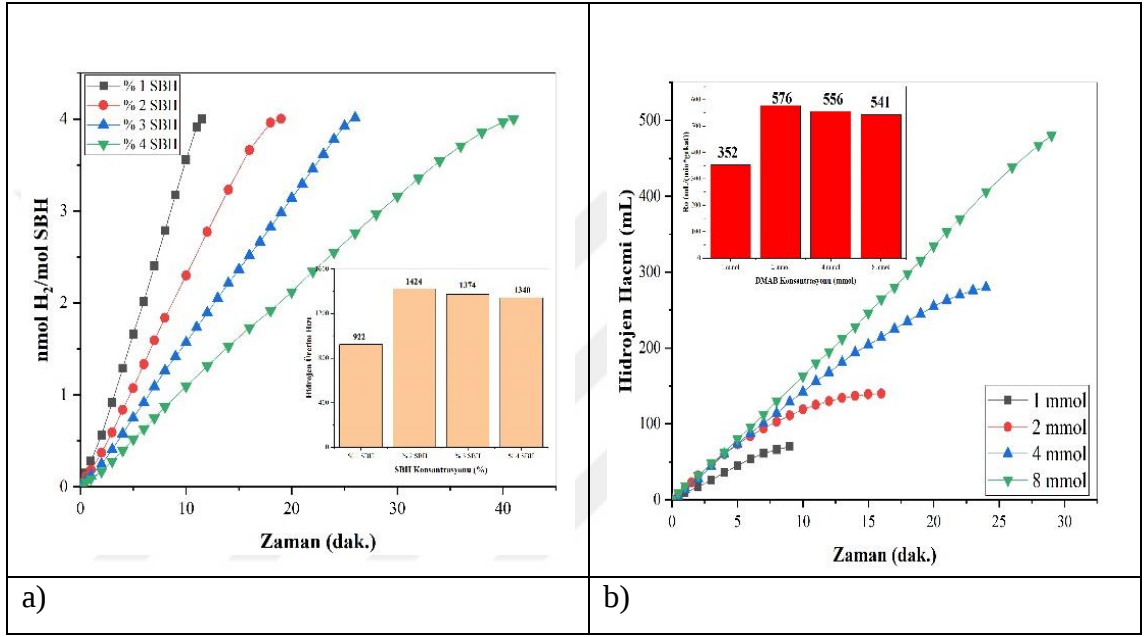


Şekil 4.16. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı katalizör derişimlerinin a) SBH varlığında (25°C, %7.5 NaOH, 0,2 g SBH, 10 ml çözelti), b)DMAB varlığında (25°C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 10 ml çözelti)

Bir sonraki adımda Ni@DOTMOF katalizörünün katalitik performansı sabit katalizör miktarı ve sıcaklıkta farklı SBH ve DMAB farklı derişimleri ile gerçekleştirilen katalitik hidroliz tepkimelerinde test edilmiştir. Şekil 4.17 (a-b)'de farklı SBH ve DMAB derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının SBH'ün miktarına molar oranının zamana karşı grafiği DMAB'da ise açığa çıkan hidrojen miktarını göstermektedir.

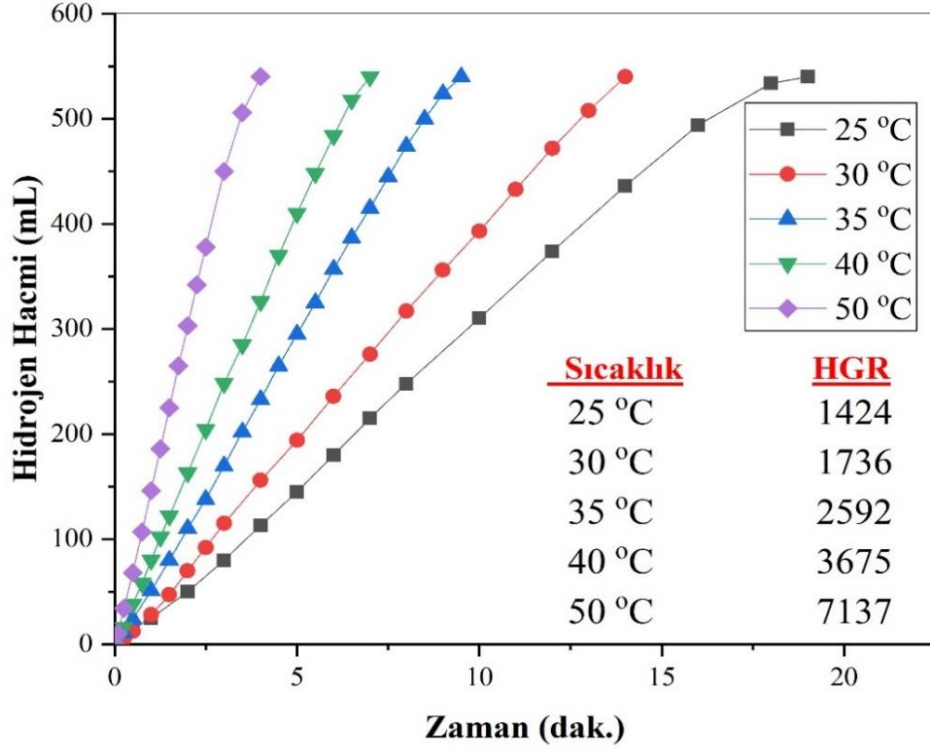
Şekil 4.17a incelendiğinde SBH'ün tüm derişimlerinde 4 mol H₂ gazının çıktığı ve SBH derişiminin artmasıyla elde edilen hidrojen hacminin de arttığı görülmektedir. Şekil 4.17b'ye bakıldığında da DMAB derişimi artmasıyla elde edilen hidrojen hacminin de arttığı görülmektedir. Şekil içinde verilen hidrojen üretim hızlarının SBH ve DMAB

konsantrasyonlarına göre grafiklerinde; SBH optimum SBH konsantrasyonunun %2 olduğu ve hidrojen üretim hızının 1423 ml/(dak.grkat) olduğu, DMAB'ın ise optimum DMAB konsantrasyonunun 2 mmol olduğu ve hidrojen üretim hızının 576 ml/(dak.grkat) olduğu görülmektedir. Her iki hidrojen kaynağında da konsantrasyonun artmasıyla hidrojen üretim hızlarının hemen hemen sabit oldukları tespit edilmiştir. Bunun nedeni H_2 açığa çıktığında oluşan metaboratın viskozitesinin fazla olması sebebiyle H_2 çıkışını engellediği söylenebilir.



Şekil 4.17. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı hidrojen kaynaklarının derişimleri a) SBH varlığında (25°C, %7.5 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti), b)DMAB varlığında (25°C, %1 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti)

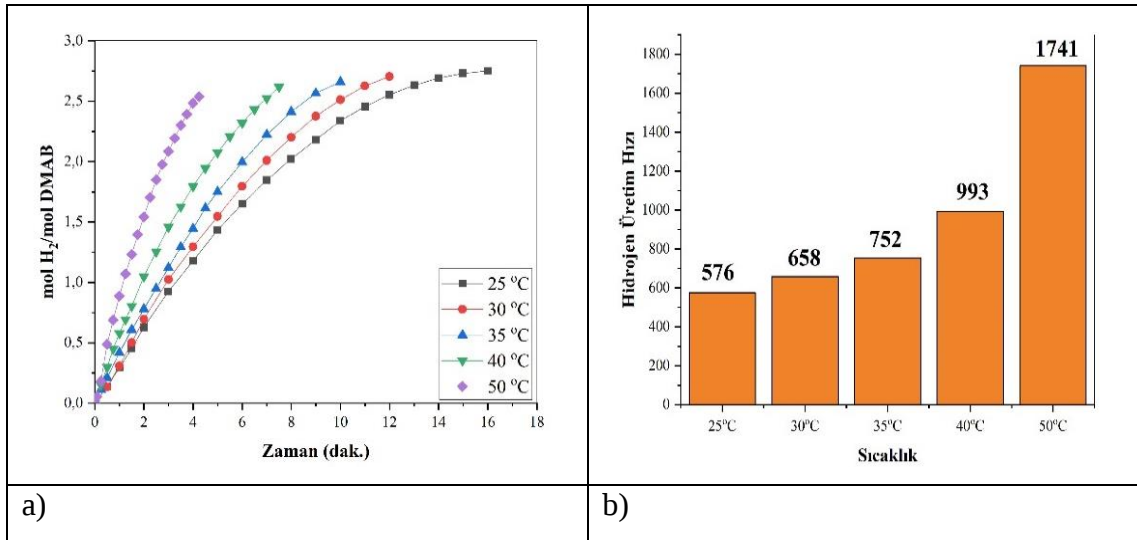
Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH ve DMAB'ın hidroliz tepkimesine ait (Tepkime derecesi, E_a : Aktivasyon Enerjisi, $\Delta H^\ddagger$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\ddagger$: Aktivasyon Entropisi) hesaplamak amacıyla katalitik hidroliz tepkimeleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek belirlendi. Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda açığa çıkan toplam gaz hacminin (ml) zaman (dk) karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği üzere katalitik hidroliz tepkime hızı sıcaklık arttıkça artmakta ve buna bağlı olarak ta hidrojen hızı da sıcaklıkla arttığı görülmektedir. 25 °C'de Hidrojen üretim hızı 1424 ml/dk*grkat iken 50 °C'de ise bu değer yaklaşık olarak 5 kat daha artarak 7137 ml/dk*grkat kadar çıkmaktadır.



Şekil 4.18. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen Sodyum borhidrür (SBH) hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıkların etkisi

SBH varlığında (% 2 SBH, %7.5 NaOH, 40 mg katalizör, 10 ml çözelti) Farklı DMAB konsantrasyonlarının tepkime hızına etkisi incelendikten sonra sıcaklığın hidrojen çıkış hızına etkisi Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB hidroliz tepkimesine ait farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek Şekil 4.19’da bu katalitik tepkimelere ait farklı sıcaklıklarda $n[H_2]/n[(CH_3)_2NH-BH_3]$ molar oranının hem zamana karşı grafiği hem de farklı sıcaklıkların hidrojen üretim hızına etkisini vermektedir.

Burada da beklenildiği sıcaklık artışıyla başlangıç hidrojen hızlarının arttığı görülmektedir. Burada da 25 °C’de Hidrojen üretim hızı 576 ml/dk*grkat iken 50 °C de ise bu değer yaklaşık olarak 3 kat daha artarak 1741 ml/dk*grkat kadar çıkmaktadır. Ayrıca tüm sıcaklıklarda DMAB’ın hidrolizi sonucu 3 mol H_2 gazının çıktığı bununda teorik olarak hesaplanan değerle hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19. a) Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıklardaki $n[H_2]/n[(CH_3)_2NH-BH_3]$ molar oranının zamana (dak.) karşı grafiği. b) Hidrojen üretim hızının sıcaklığa bağlı grafiği (2mmol DMAB, %1 NaOH, 50 mg katalizör, 10 ml çözelti)

4.8. Kinetik Verileri

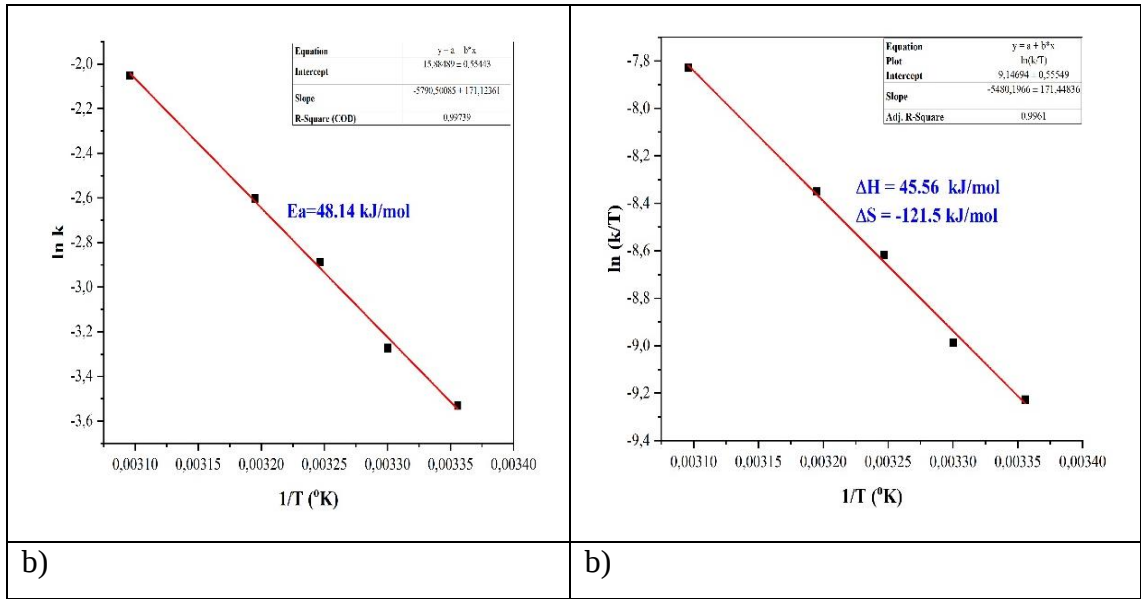
Farklı sıcaklıklarda tepkime hızlarında görülen bu hız değişimi Arrhenius (4.1) ve Eyring polanyi equation(4.2) eşitlikleri kullanılarak oluşturulan Arrhenius ve Eyring eğrilerine dönüştürülmüştür.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.1)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\#}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R} \quad (4.2)$$

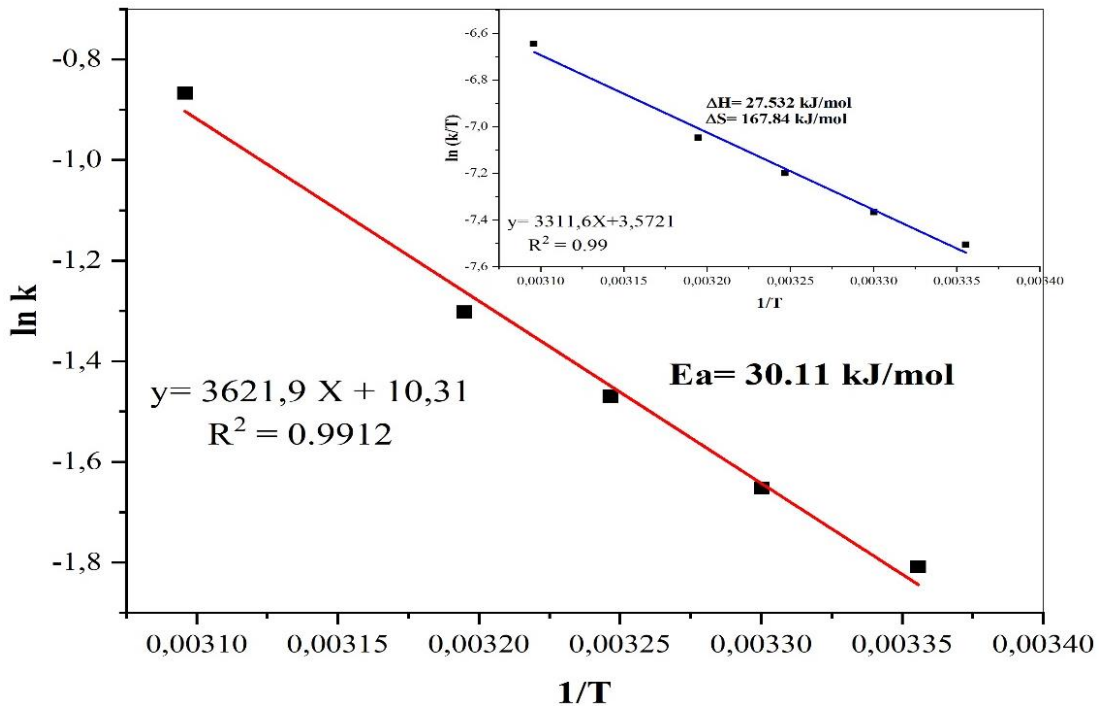
Burada k = reaksiyon hız sabitini, T =Mutlak sıcaklığı, $\Delta H^\#$ = Aktivasyon entalpisini, R = gaz sabitini, k_B = Boltzmann sabitini, h = plank sabitini, $\Delta S^\#$ = Aktivasyon entropisini göstermektedir. Şekil 4.20 a'da verilen Arhenius eğrisinin eğiminden Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisinin 48.14 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Diğer taraftan Ni@DOTMOF katalizörü varlığında DMAB'ın hidroliz tepkimesine ait diğer aktivasyon parametrelerinin ($\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$) hesaplanabilmesi amacıyla, Şekil 4.20 b'de verilen Eyring eğrisinin doğru denkleminde aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) hesaplandı. Eğrinin eğimi $-\Delta H^\# / R$ ifadesinden $\Delta H^\# = 45.56$ kJ/mol ve eğrinin kayma değeri $\ln k_B/h + \Delta S^\# / R$ ifadesinden $\Delta S^\# = -121.5$ J/mol×K olarak hesaplandı. Bu eşitliklerde verilen R , k_B ve h değerleri birer sabit olup, sırasıyla gaz sabiti, Boltzman sabiti ve Planck sabitini ifade etmektedir.



Şekil 4.20. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri.

Aynı şekilde DMAB için; her bir sıcaklık için hız sabitleri hesaplanarak Şekil 4.21'de verilen eşitlik 4.1. Ve 4.2'ye göre aktarılarak aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır. Arrhenius grafiğinden Ni@DOTMOF katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen DMAB'ın katalitik hidroliz tepkimesine ait aktivasyon enerjisi değeri $E_a = 30.11 \text{ kJ/mol}$ hesaplanmıştır.

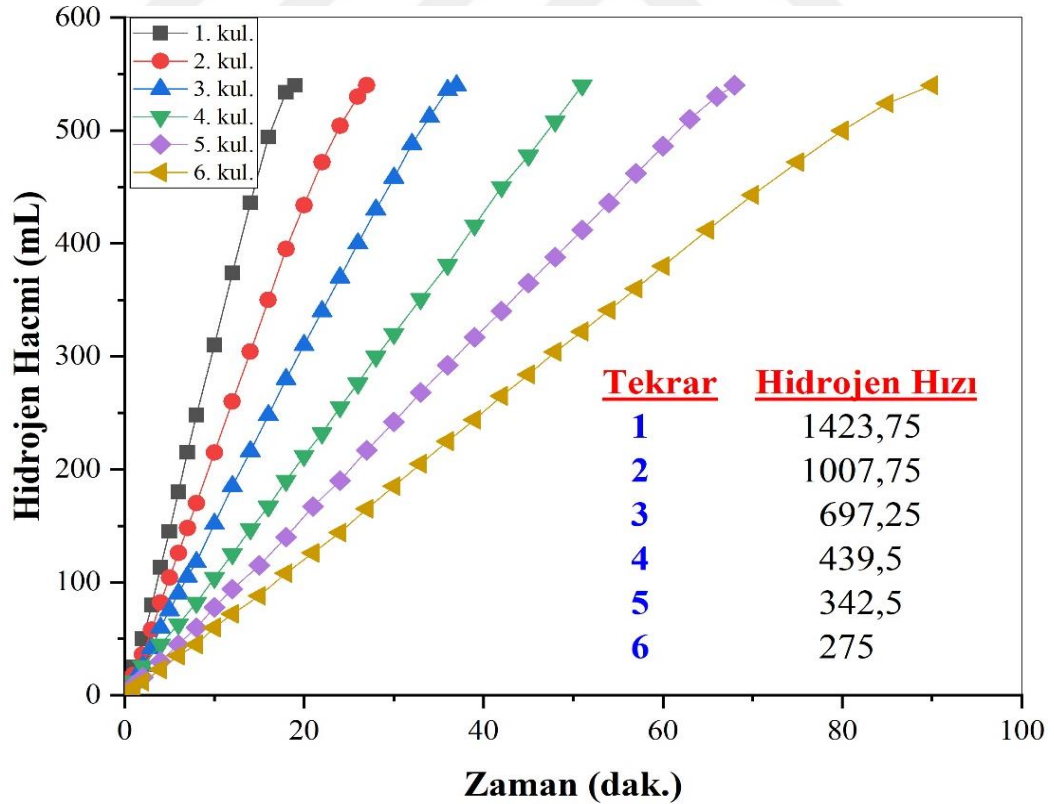


Şekil 4.21. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesine ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri.

Daha sonra Eyring grafiğinden ise aktifleşme enthalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktifleşme entropisinin ($\Delta S^\ddagger$) değerleri birinci ve ikinci kısım için sırasıyla $\Delta H^\ddagger = 27.532$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -167.842$ J/mol.K olarak hesaplanmıştır(Connors, 1990).

Burada aktifleşme entropisinin eksi değere sahip olması, katalitik tepkimenin birleşmeli mekanizmayı takip ettiğini göstermektedir. Ni@DOTMOF katalizörü hem SBH’de hem de DMAB hidroliz tepkimelerinde; en iyi yükleme türü, katalitik performansları ve detaylı kinetik çalışmalarının sonunda yeşil sentezle hazırlanmış bu yeni katalizörün kararlılığını incelemek amacıyla tekrar kullanılabilirlik (reusability) performansları da ölçüldü.

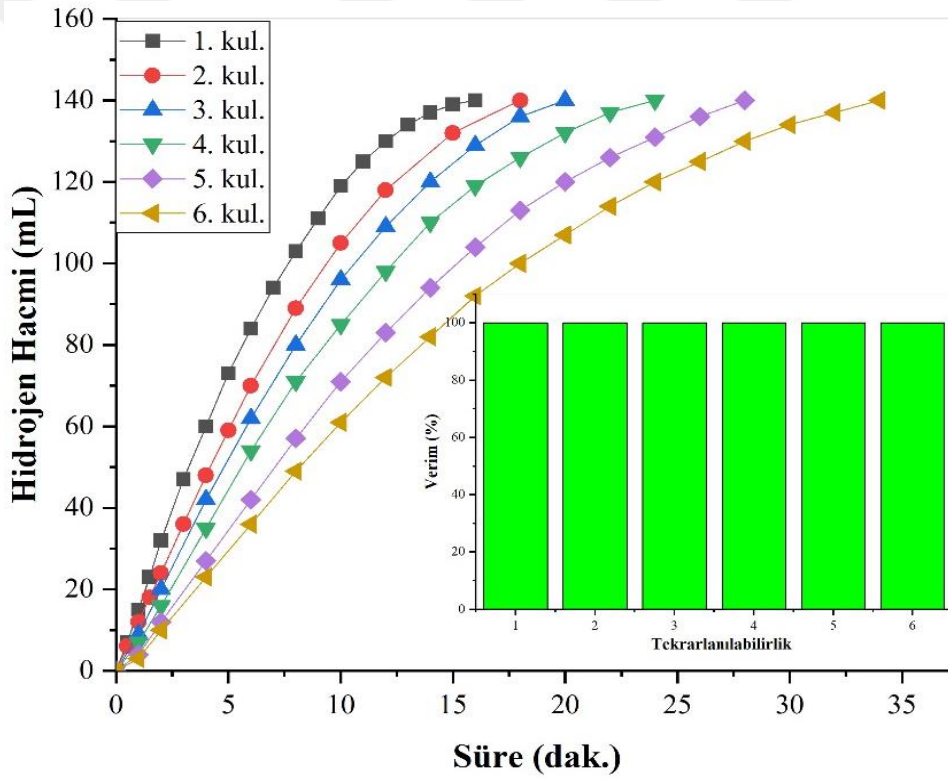
Burada birinci katalitik çevrimden sonra kullanılan katalizör, çözeltiden süzülüp, 80 °C’de Azot gazı varlığında kurutularak aynı koşullar altında SBH ve DMAB tepkime kabına konularak tam altı (6) kez tekrar edilerek deneyler gerçekleştirildi. Şekil 4.22 ‘de görüldüğü üzere Ni@DOTMOF katalizörünün 6. Katalitik çevrim sonunda başlangıç etkinliğini büyük oranda muhafaza ettiği ve çok yüksek (>% 99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Sadece çevrim sayısı arttıkça hidrojen üretim hızının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22. Ni@DOTMOF katalizörünün SBH’ün hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı

Aynı şekilde Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB hidroliz tepkimesindeki kararlılığını tespit etmek için DMAB hidroliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansı araştırılarak sonuçlar Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Burada da aynı şekilde SBH de olduğu gibi kullanılan katalizör süzülüp kurutulduktan sonra tekrar kullanılıp üzerine DMAB eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Toplam 6 çevrim olacak şekilde gerçekleştirilen deneylerde Ni@DOTMOF katalizörümüzün DMAB içerisinde tekrar kullanılabilir ve çok yüksek bir kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Kısaca 6 çevrim sonunda elde edilen toplam gaz hacimlerinin aynı olduğu yani, yüksek (%99-100) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Burada hidrojen üretim hızlarındaki düşüşün muhtemelen Ni(0) nanokümlerinin elde edilen destek malzemesi yüzeyindeki bölgesel kümelenme ve topaklanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.23. Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB’ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı

4.9. Solvothermal Yöntemle Katalizör Sentezi

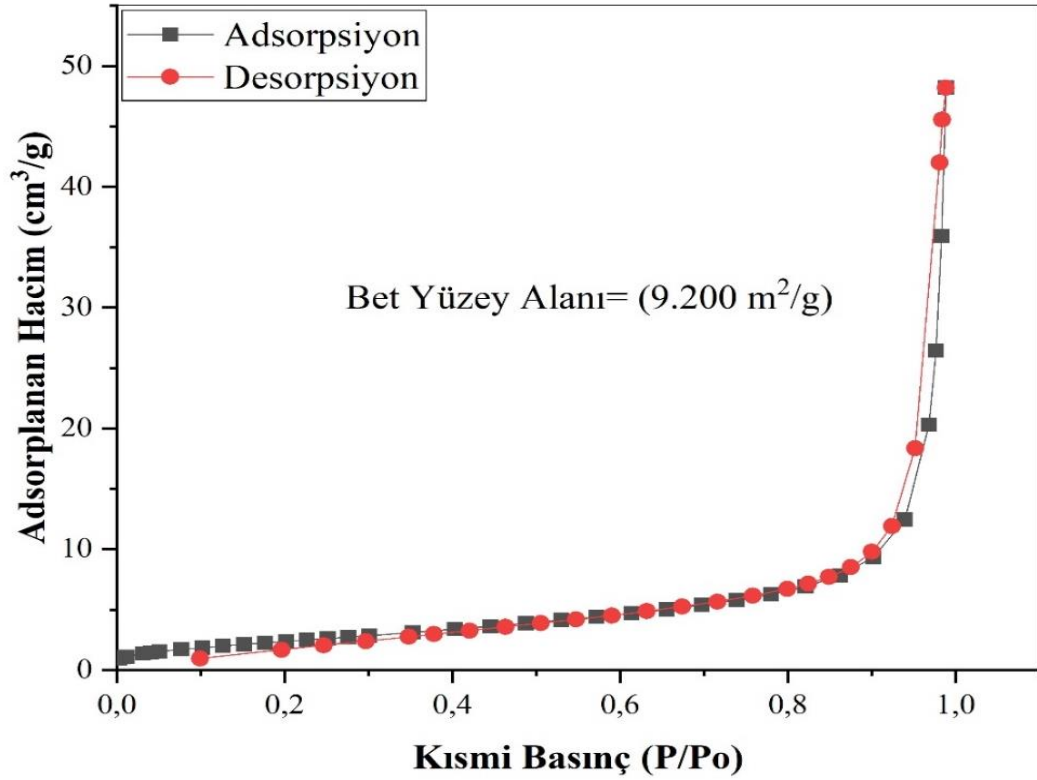
Bu çalışmada solvothermal yöntemle sentezlenen Ni bazlı katalizörlerin hidroliz öncesinde belli miktarda alınan numunelerden BET, ICP, XRD, XPS ve TEM analizleri yapılarak üretilen malzemelerin yapısı belirlendi bu bağlamda ilk olarak BET analizi

yapılarak sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir. Tabloda görüleceği üzere Ni(0) katalizörünün yüzey alanı $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$ iken normal emdirme yöntemiyle üre destekli Ni@Üre katalizörünün yüzey alanının $26,20 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar arttığı görülmektedir. Hidroliz deneylerinin de bunu desteklediği yani yüzey alanının arttığı, buna bağlı olarak katalitik aktivitesinin arttığı görülmüştür. Yeşil sentezle elde edilen katalizörlerde (Ni@DOT ve Ni@DOTMOF) ise emdirme yöntemiyle elde edilen katalizöre göre yüzey alanının azaldığı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun da azaldığı görülmektedir. Burada gözenek hacmi ve gözenek boyutunun azalmasıyla mikro yapıda malzemenin oluştuğu (çok küçük) görülmektedir. Nanoboyutta malzemenin olması istenilen bir olay olmasıyla birlikte, hidroliz sırasında katalizörün katalitik aktivitenin de artmasına neden olmaktadır.



5. SOLVOTERMAL ÜRETİM YÖNTEMİ

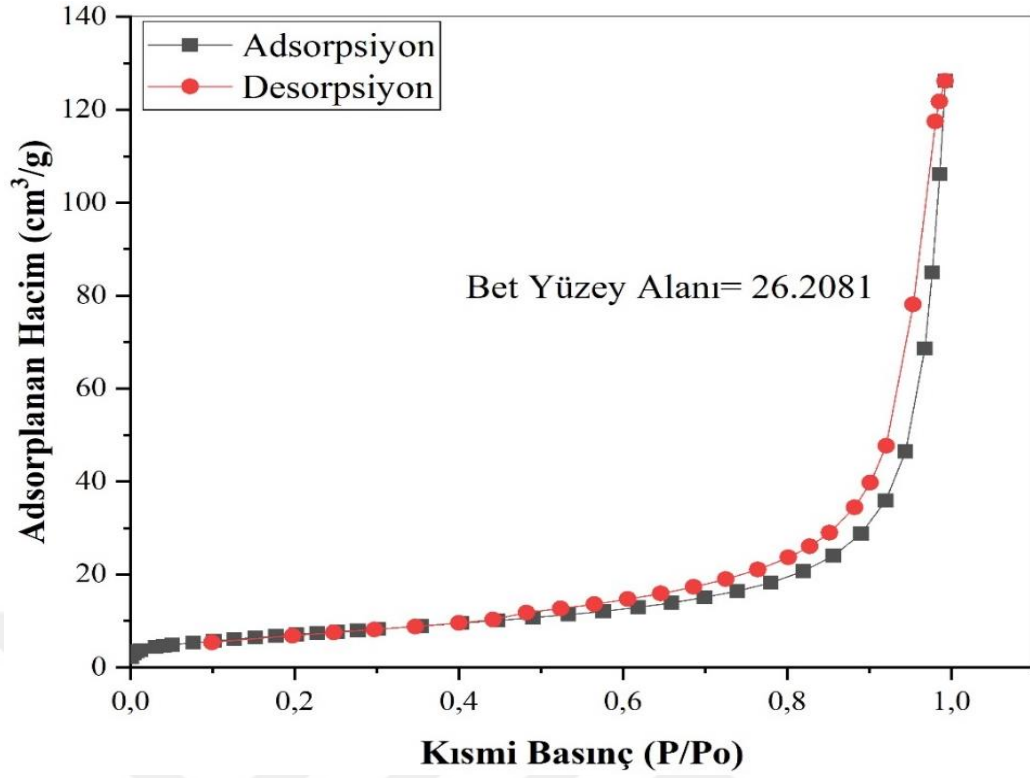
Azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri Şekil 5.1-5.4 arasında gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde izoterm grafiklerinin çok iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir. Burada histerezis döngülerinin klinoptilolit yapısına göre iki düzlem arasında düz yarıklara sahip olduğu ve bunlarında IV tip izoterm olan mezo gözenekli bir yapının olduğuna işaret etmektedirler.



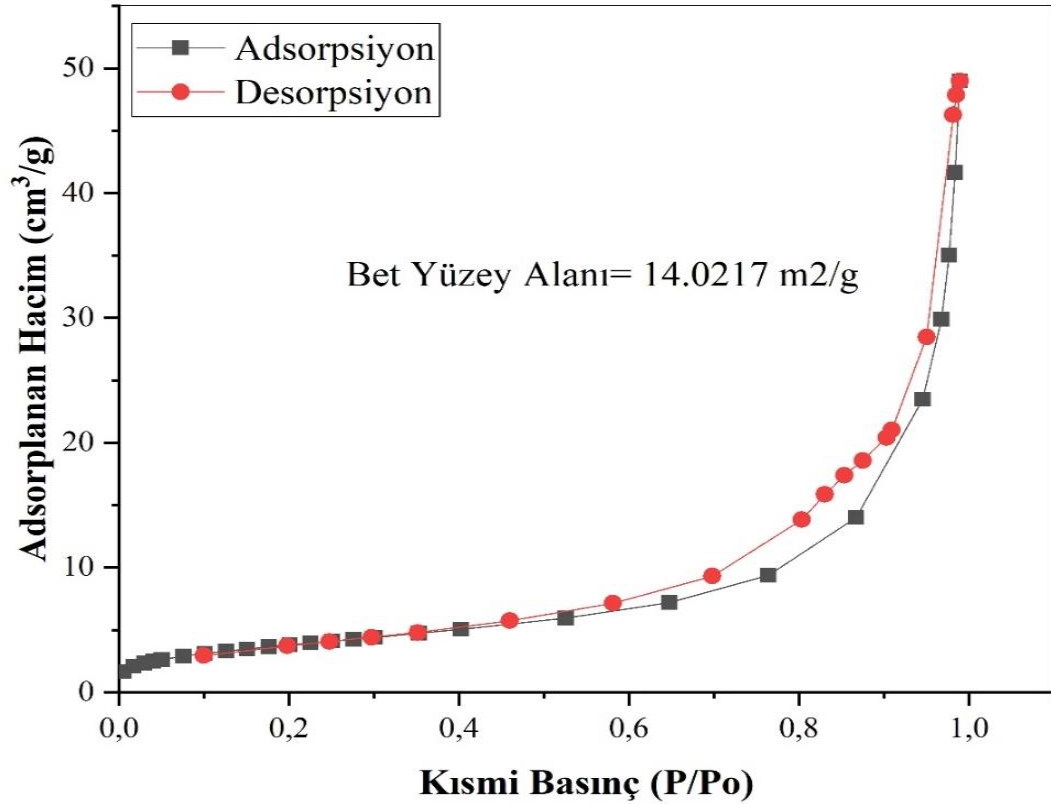
Şekil 5.1. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni(0) katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Tablo 5.1. Solvotermal Yöntem ile elde edilen Üre KKN destekli Ni katalizör yapılarının BET analiz değerleri

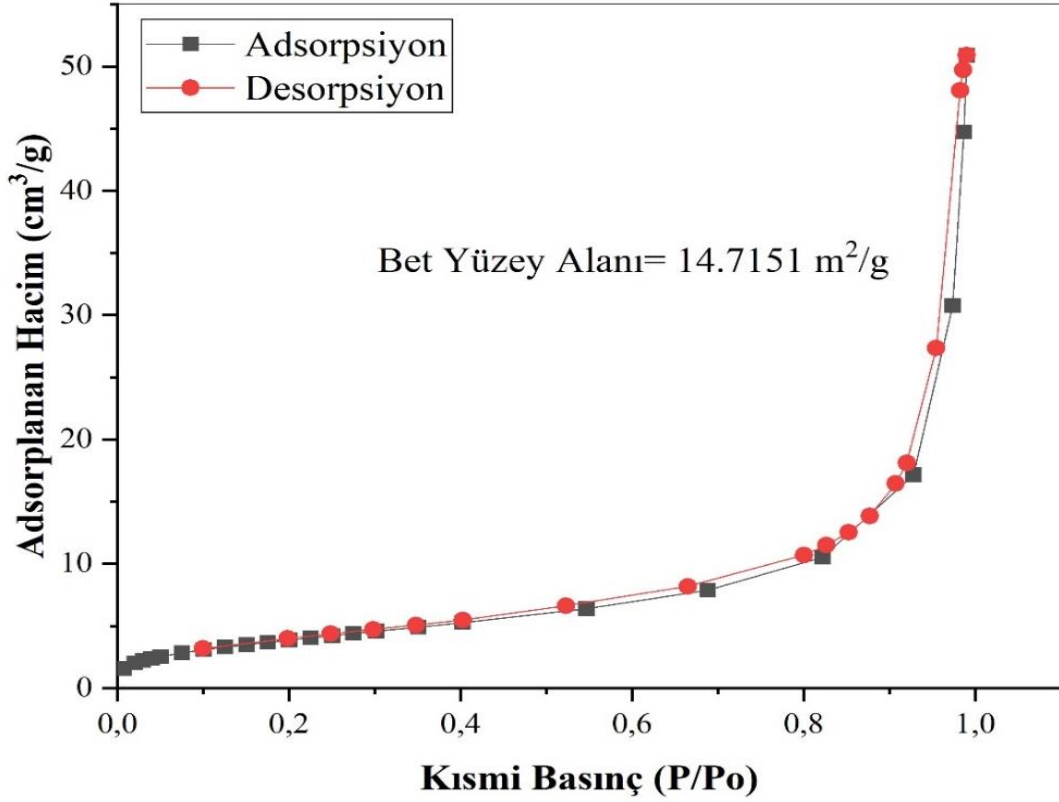
Katalizör	BET (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
Ni(0)-DMF	9,2	0,074205	28,3981
Ni@Üre- DMF	26,20	0,194332	27,9519
Ni@DOT (Üre)- DMF	14,0217	0,075525	20,1126
Ni@MOF (Üre)- DMF	14,7151	0,078230	20,2915



Şekil 5.2. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@Üre katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

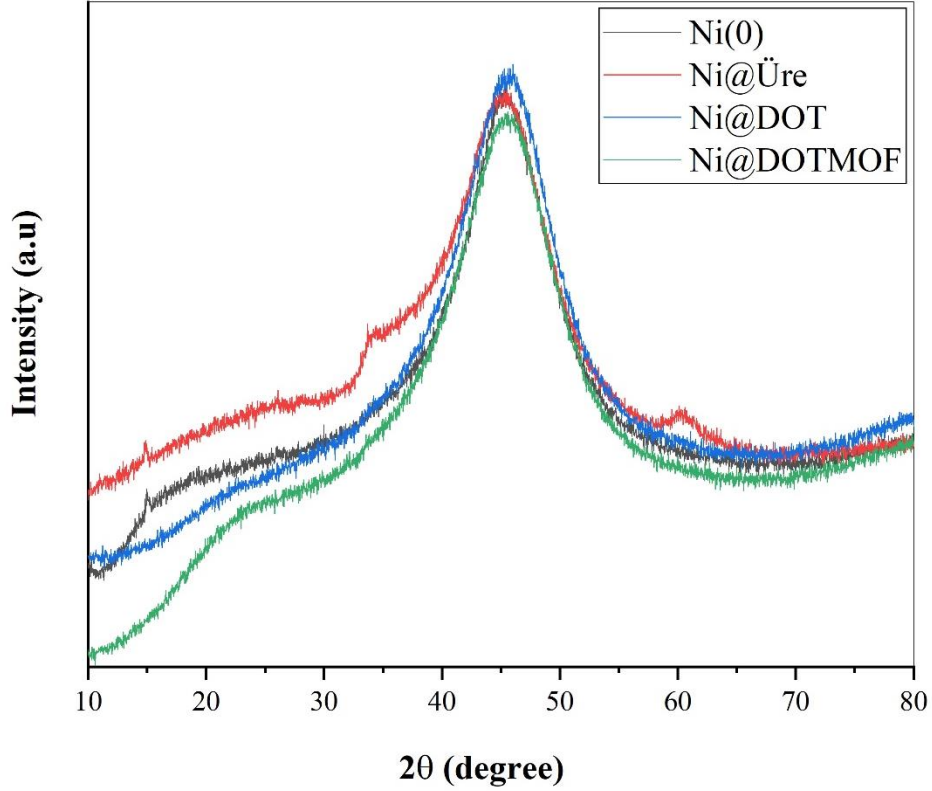


Şekil 5.3. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@DOT katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



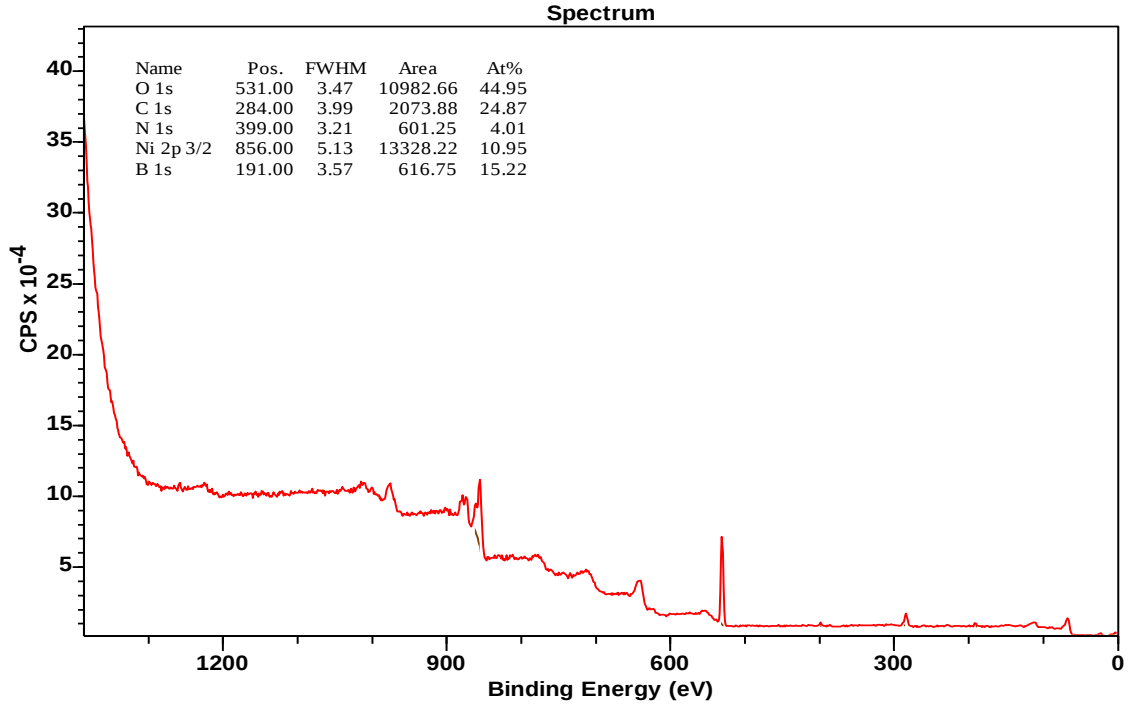
Şekil 5.4. Solvotermal sentez yöntemiyle Ni@DOTMOF katalizörünün N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Bu tez çalışmasında elde edilen katalizörlerin kristal yapılarının aydınlatılabilmesi amacıyla X-ışınımı kırınım yönteminden faydalanılmıştır. Bu amaçla solvotermal yöntemle üreden elde edilen KKK'ın destek malzemesi olarak Ni bazlı katalizördeki X ışını grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 4 farklı katalizörün kırınım desenlerinin hemen hemen aynı olduğu, hidrotermal yöntemle sentezlenen aynı katalizörlere göre piklerin sola kaydığı ve daha keskin olduğu görülmektedir. Tablo 4.2. de verilen Ni ve Ni(0) için XRD pik zirvelerine bakıldığında; $2\theta = 44.5^\circ$ Ni piklerini, $2\theta = 37.26^\circ$ ise nio pikini temsil etmektedir. Aynı zamanda hidrotermal yöntemle elde edilen katalizörlerde (Ni@DOT ve Ni@DOTMOF) kristal yapı oluşurken solvotermal yöntemle elde edilen katalizörlerde ise amorf yapıya yakın yapının oluştuğu görülmüştür.

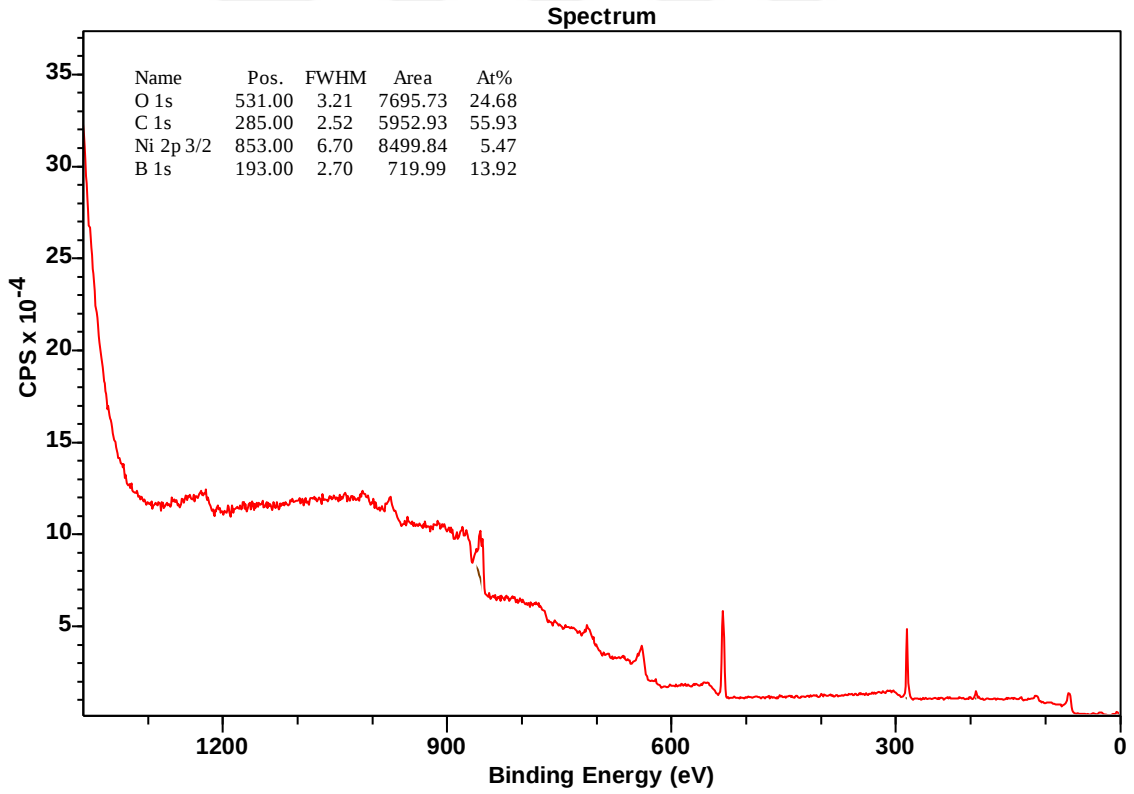


Şekil 5.5. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni bazlı katalizörlerin XRD görüntüleri

Solvotermal yöntemle üreden elde edilen destek malzemesinin yüzeyine doplanan Ni(0) nanoparçacıklarının oksidasyon basamağını ve katalizörün elementel kompozisyonunu tespit etmek amacıyla XPS spektroskopisinden yararlanılmıştır. Şekil 5.6 ve 5.7 de katalizörlerin genel taramasında; C, B, N, Ni, O çekirdek seviyelerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını vermektedir. Şekil 5.6 da XPS spektrumunda C 1s, O 1s, N 1s, B 1s ve Ni 2p/3 sırasıyla 284 ev, 531 ev, 399 ev, 191 ev ve 856 ev bölgelerinde gözlenen sinyaller metallerin üre üzerinde başarılı bir şekilde dekore edildiğini göstermektedir. Şekil 5.7 grafiğinde ise C 1s, O 1s, B 1s ve Ni 2p/3 sırasıyla 285 ev, 531 ev, 193 ev ve 853 ev bölgelerinde olduğu tespit edilmiştir. Burada her iki XPS grafiğine dikkatlice bakıldığında solvotermal yöntemle elde edilen KKN'ları destekli katalizörde N spektrumunun olmadığı buna karşılık Ni yüzdesinin emdirme yöntemiyle elde edilen katalizöre nazaran daha az miktarda Ni metalinin olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Ni@DMOF katalizörü, Ni@Üre katalizörüne nazaran 3 ev kadar daha düşük değerlere kaydığı görülmektedir.



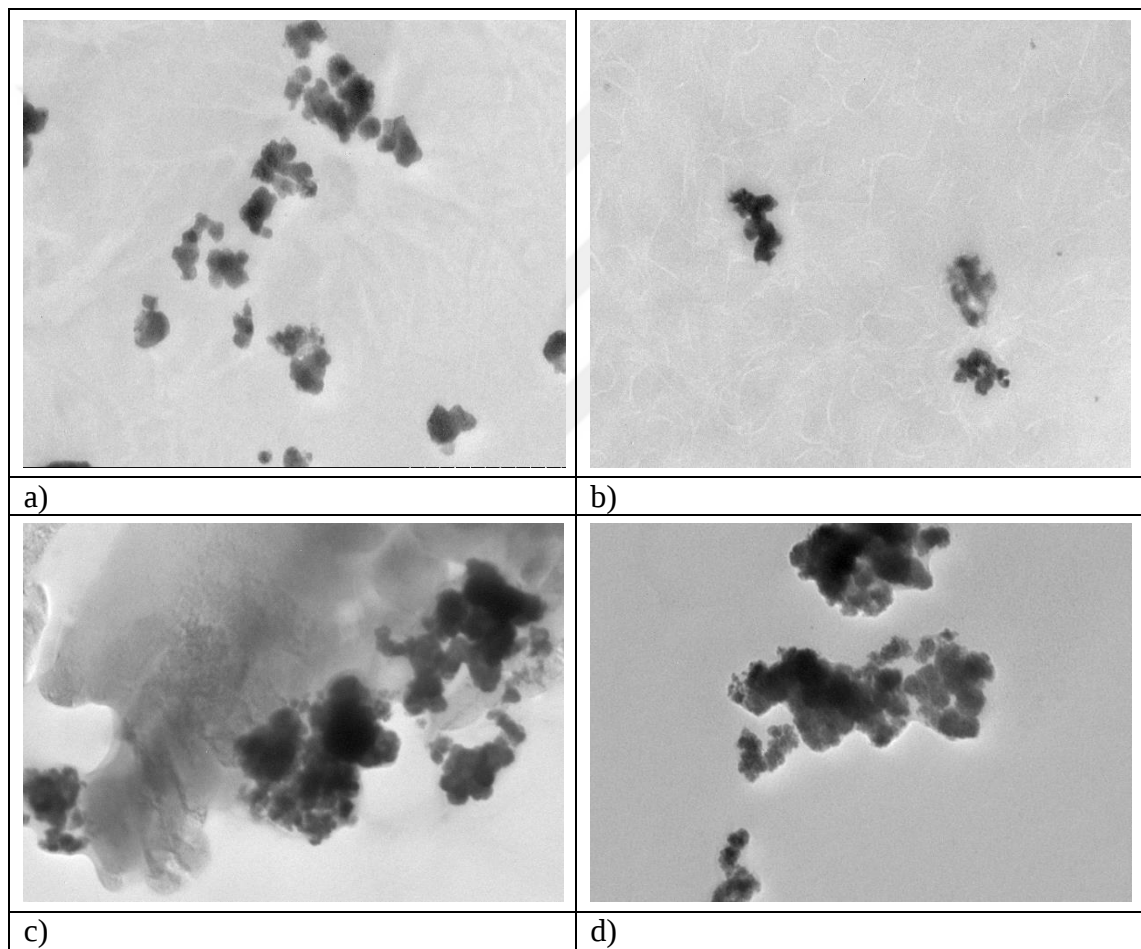
Şekil 5.6. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni@Üre bazlı katalizörün XRD görüntüsü



Şekil 5.7. Solvotermal yöntemle elde edilen Ni@DOTMOF bazlı katalizörün XRD görüntüsü

5.1. TEM Analizi

Solvotermal yöntem ile elde edilen (a) Ni(0), b) Ni@Üre, c) Ni@DOT d) Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri Şekil 5.8 de verilmiştir. Ni(0) ve Ni@Üre TEM görüntülerinden görüleceği üzere kısmi yığınlardan meydana geldiği, yani yer yer topaklanmanın meydana geldiği, Ni@DOT katalizörünün TEM görüntüsünde ise kısmi yoğunluğun dışında homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Ve Ni (0) ile dekore edilen Ni@DOTMOF çok küçük boyutlara sahip nanopartiküllerden oluştuğu ve bunların birbiri ardına dizilmiş küreler halinde görünen Ni(0) nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde dekore edildiğini göstermektedir.

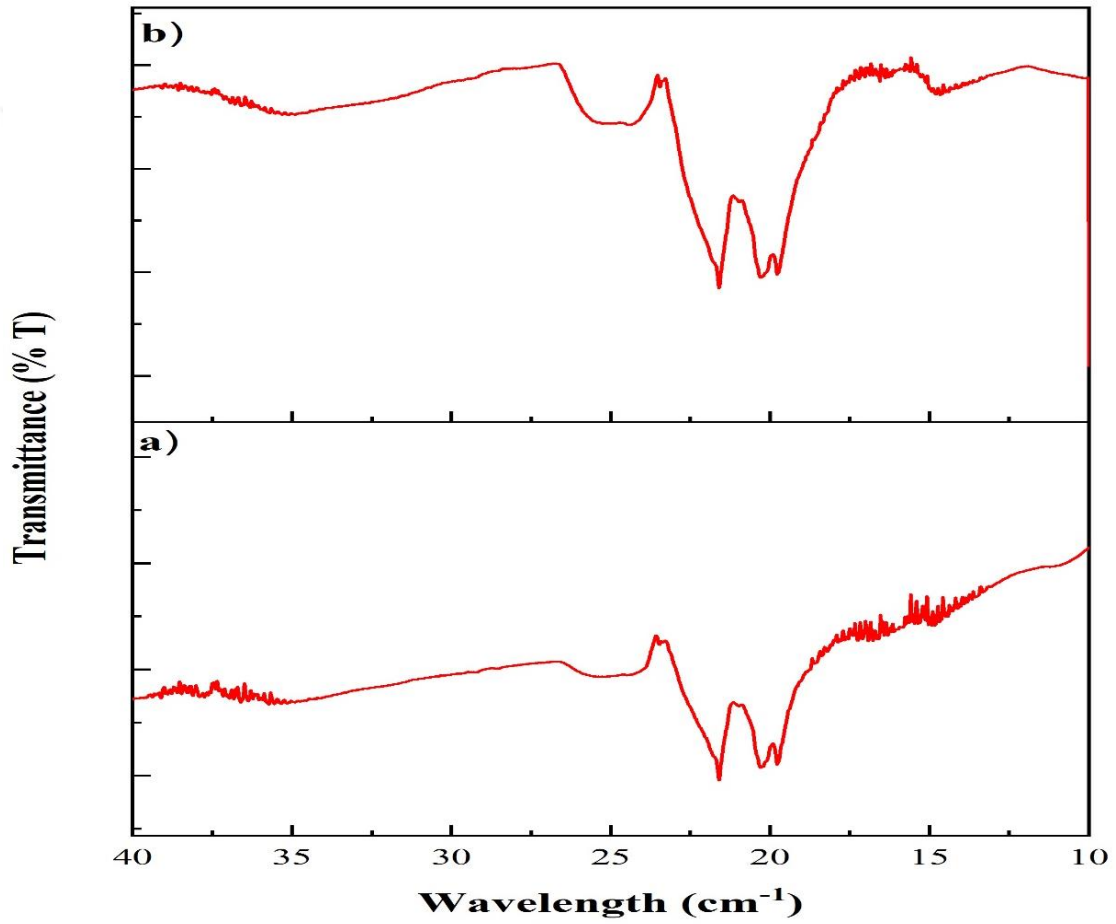


Şekil 5.8. Solvotermal yöntem ile elde edilen a) Ni(0), b) Ni@Üre, c) Ni@DOT d) Ni@MOF katalizörlerine ait TEM görüntüleri

5.2. IR Analizi

Solvotermal (ST) şartlar altında sentezlenen katalizörlerin aktif grupları FTIR spektroskopisi ile belirlendi. Katalizörlerin Brönsted ve Lewis asit bölgeleri katalitik uygulamalar için önemlidir. FT-IR spektrumundaki özellikle 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}

¹ aralıklarındaki tepe noktaları Brönsted ve Lewis asit bölgelerine karşılık gelir. Ni@MOF nanokompozitindeki FTIR spektrumunda 1510 cm⁻¹'de gözlenen pikin yoğunluğu diğer katalizöre göre daha belirgindir. 1510 cm⁻¹'deki bu zirve, Brönsted ve Lewis bölgelerinin birleşik hareketi olarak yorumlanabilir. Bu sonuçlar ile solvotermal yöntemle elde edilen Ni@Üre ve Ni@MOF nanokompozitlerinin önemli Lewis asit bölgelerine sahip olduğunu ve verimli hidrojen üretimini katalize etmek için kullanılabileceğini gösterdi. Lewis asidik bölgelerinin zenginleşmesi, katalitik aktivitedeki artışa katkıda bulunur.



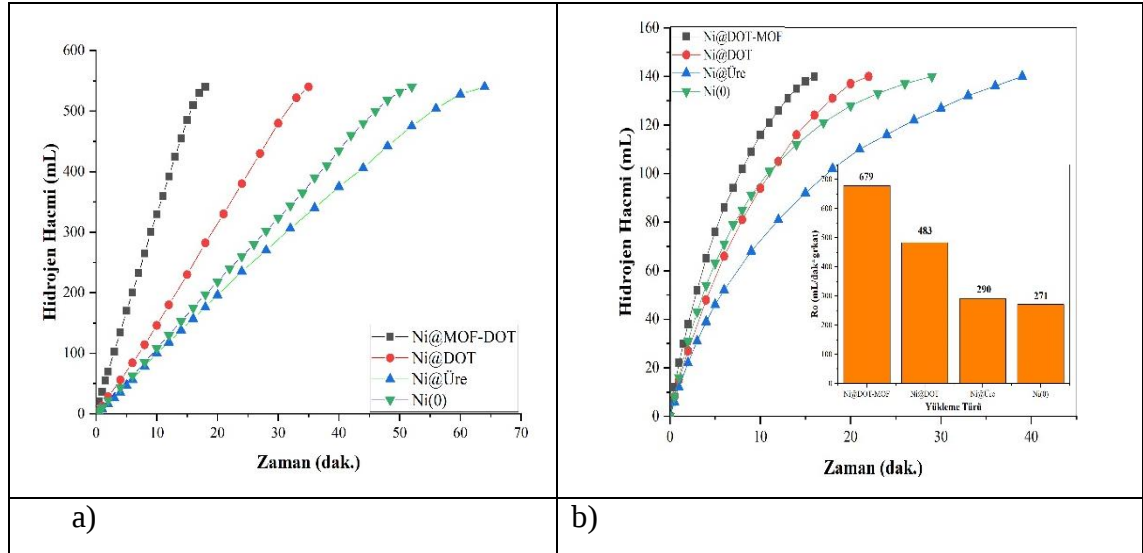
Şekil 5.9. Solvotermal (ST) şartlar altında sentezlenen a) Ni@Üre b) Ni@MOF katalizörlerin FTIR spektroskopisi

6. SOLVOTERMAL HİDROLİZ ŞARTLARIN BELİRLENMESİ

Üre'den solvotermal (DMF-Dimetilformamid, çözücü ortamında) elde edilen KKN ile desteklenen Ni(0) metalinin katalizör yapısı solvotermal sentezle yapıldı. Burada solvotermal yöntem kullanılmasının sebebi aynı şartlarda çözücü olarak su (Hidrotermal) karşılaştırma yapılarak, sentezlenecek katalizörün katalitik aktivitesi ve kararlılığının en iyi durumunun belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

Burada ayrıca solvotermal şartlarını belirlerken 2 farklı hidrojen kaynağı aynı katalizör varlığında hidrolizleri yapılarak karşılaştırmaları yapıldı. İlk önce yükleme türü olarak Ni(0) birlikte çöktürme, emdirme (Ni@Üre), DMF ortamında ve 180 °C'de otoklavda solvotermal yöntemle Ni@DOT ve Ni@MOF-DOT katalizörleri sentezlendi. Şekil 6.1. Solvotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı yükleme türlerini vermektedir.

Her iki şekilde de Ni (0) katalizörünün emdirme yöntemiyle (üre destekli) katalizöre nazaran daha iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Buna bağlı olarak ta yüksek sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerin hidrolizi daha kısa sürede bitirdikleri ve başlangıç hızlarının diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir.

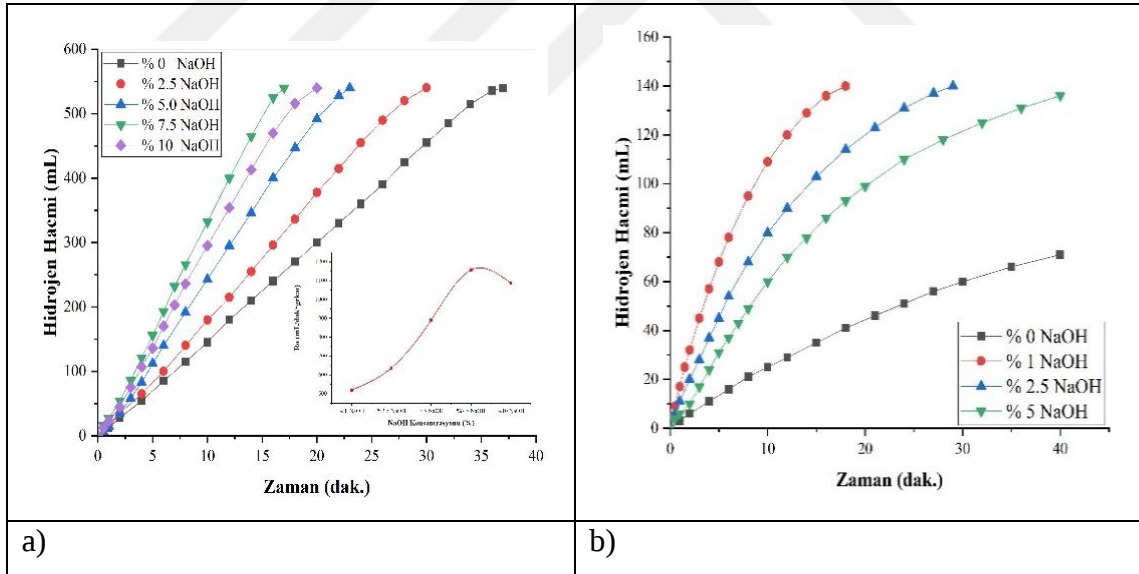


Şekil 6.1. Solvotermal yöntemle elde edilen katalizörlerin farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı yükleme türleri a) SBH varlığında (40 mg katalizör 25°C, 0,2 g SBH, %5 NaOH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 25°C, 2 mmol DMAB, % 1 NaOH)

Bir sonraki adımda çözeltinin stabilitesini ve en uygun ph' ını belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda çözeltiye naoh eklenerek belirlendi. Bu bağlamda üre'den

solvotermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü; hem SBH hem de DMAB'ın hidrolizi sonucu farklı NaOH konsantrasyonları sonucunda elde edilen toplam gaz hacimleri Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2-a'da SBH varlığındaki hidrolizde % (0-10) aralığında 5 farklı NaOH konsantrasyonu sonucunda en uygun NaOH konsantrasyonunun %7.5 olduğu belirlenmiştir. % 0 NaOH varlığındaki SBH'ün hidrolizi 40 dakikada tamamlarken, %7.5 NaOH varlığında ise 15 dakika gibi kısa bir sürede tamamlamaktadır. Şekil 6.2 b'de de 5 farklı NaOH konsantrasyonu DMAB varlığındaki hidrolizi yapılarak optimum naoh konsantrasyonunun % 1 olduğu tespit edilmiştir. DMAB'da naoh konsantrasyonun düşük çıkmasının sebebi, ph'nın 8-9 arasında olmasından kaynaklanmaktadır.

Yani bazık olduğu için çözeltisi SBH'e göre daha kararlıdır. Her iki hidrojen kaynağında da yüksek konsantrasyonlarda naoh varlığında hidrojen üretim hızlarının düştüğü, bunun sebebinin de ürün olarak elde edilen metaborat'ın viskoz olması sebebiyle çözeltinin viskozitesinin artmasına sebep olmaktadır. Bu da açığa çıkacak H₂'i bloke ederek daha yavaş çıkmasına neden olmaktadır.

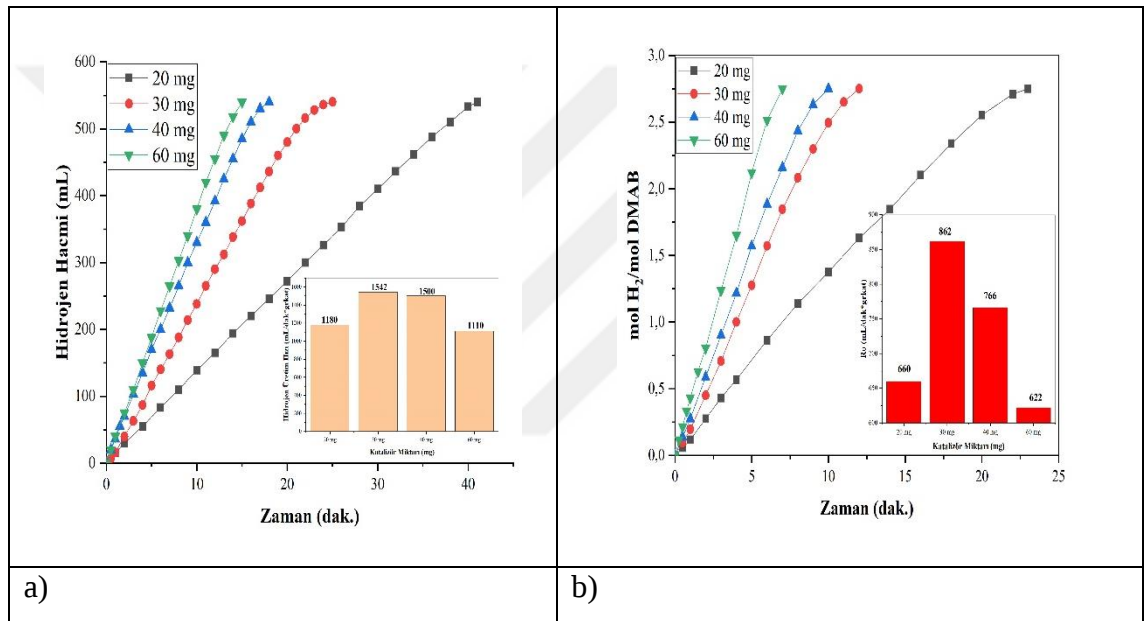


Şekil 6.2. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı NaOH konsantrasyonları a) SBH varlığında (40 mg katalizör 25°C, 0,2 g SBH), b)DMAB varlığında (40 mg katalizör 25°C, 2 mmol DMAB)

Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH ve DMAB hidroliz tepkimelerinde tepkime hızına ait katalizör derişimini belirlemek amacıyla; (SBH %2, DMAB 2mmol, 10 ml çözelti) sabit tutularak farklı derişimlerde katalizör kullanımıyla SBH ve DMAB'ın hidroliz tepkimeleri 25°C'de yapılmıştır. Şekil 6.3'te farklı miktarlarda kullanılan

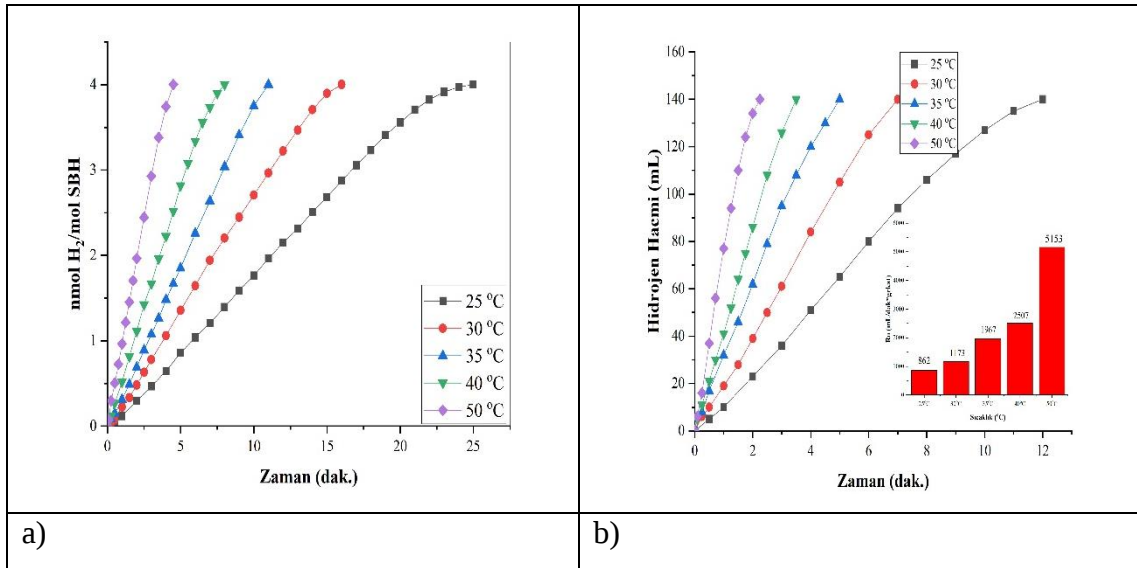
katalizörün katalizlenen SBH hidroliz tepkimesinde $[\text{nmolH}_2/\text{nmolSBH}]$, DMAB içinde $[\text{nmolH}_2/\text{nmolDMAB}]$ molar oranlarının zamana karşı grafiği verilmektedir.

Her iki grafikten de görüldüğü gibi katalizör miktarlarının artmasıyla tepkime hızlarının da arttığı görülmektedir. Ancak SBH ve DMAB'ın şekil içinde verilen hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarlarıyla ilgili grafikte 30 mg katalizörden yüksek katalizör miktarlarında hidrojen üretim hızının değiştiği gözlemlenmektedir. Bunun temel sebebi çözelti başına düşen katalizör miktarının artmasıyla başlangıç hızının azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak, SBH ve DMAB için optimum katalizör miktarları 30 mg olarak belirlendi.



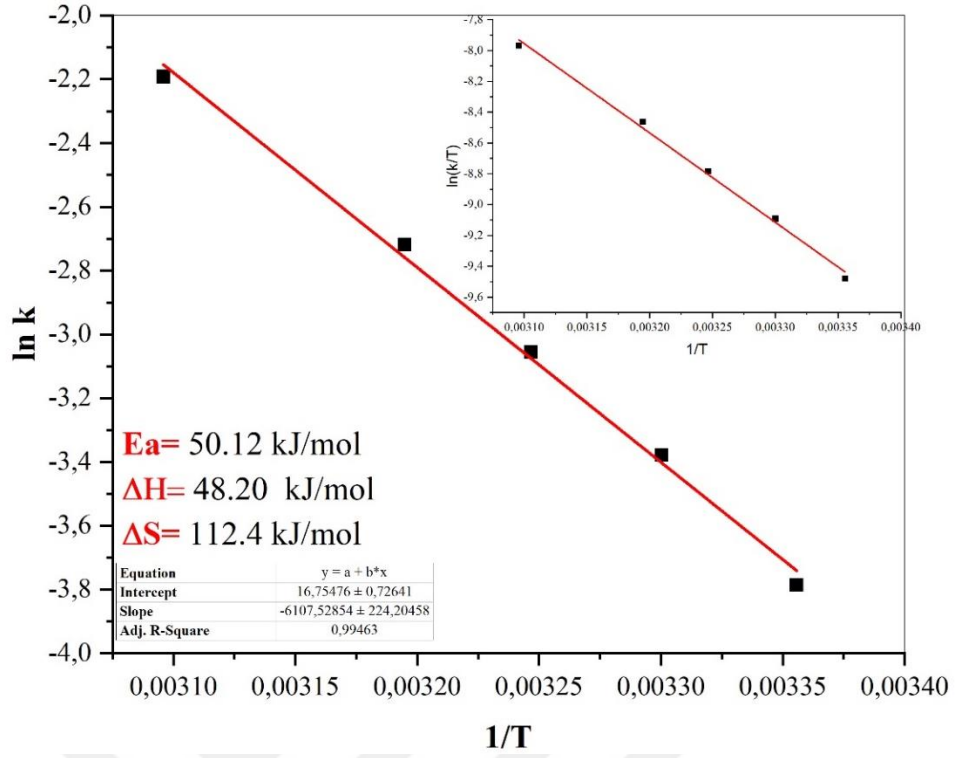
Şekil 6.3. Farklı hidrojen kaynaklarına göre farklı katalizör derişimlerinin a) SBH varlığında (25°C, %7.5 NaOH, 0,2 g SBH, 10 ml çözelti), b)DMAB varlığında (25°C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 10 ml çözelti)

Üre'den Solvothermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH ve DMAB'ın hidroliz tepkimesine ait (Tepkime derecesi, Ea: Aktivasyon Enerjisi, $\Delta H^\ddagger$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\ddagger$: Aktivasyon Entropisi) hesaplamak amacıyla katalitik hidroliz tepkimeleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek belirlendi. Şekil 6.4 farklı sıcaklıklarda açığa çıkan toplam gaz hacminin (ml) zaman (dk) karşı grafiği verilmektedir. Her iki grafikten görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla hidroliz sürelerinin kısaldığı ve başlangıç hidrojen çıkış hızlarının da arttığı görülmektedir.

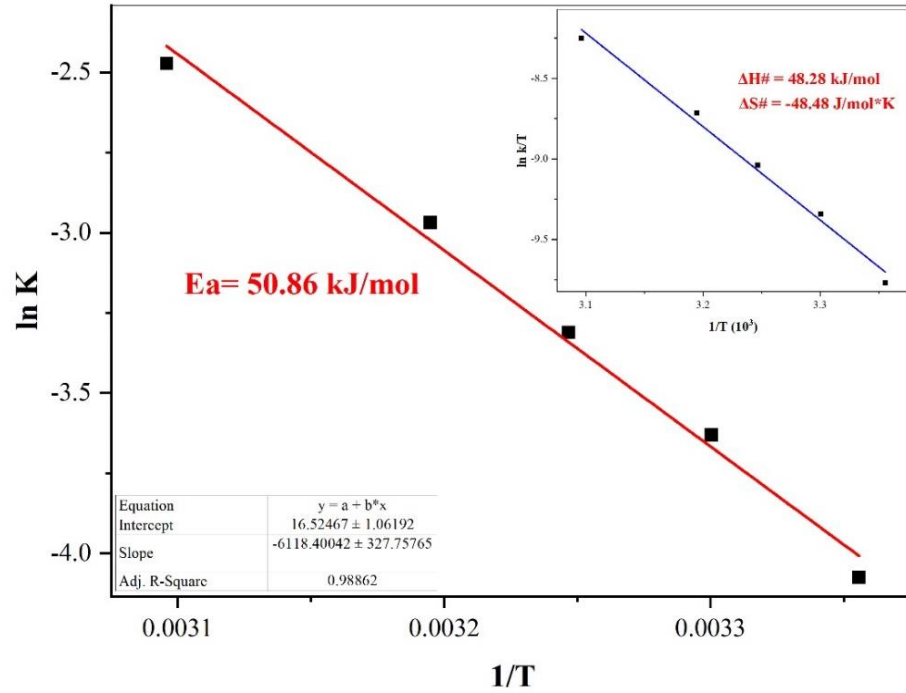


Şekil 6.4. Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen Sodyum borhidrür (SBH) hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıkların etkisi. a) SBH varlığında (% 2 SBH, %7.5 NaOH, 30 mg katalizör, 10 ml çözelti) b)DMAB varlığında (25°C, %1 NaOH, 2 mmol DMAB, 30 mg katalizör, 10 ml çözelti)

Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH ve DMAB hidroliz tepkimelerine ilişkin aktivasyon parametreleri (E_a : Aktivasyon Enerjisi; $\Delta H^\ddagger$, Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\ddagger$, Aktivasyon Entropisi) hesaplamak için hidroliz tepkimeleri farklı sıcaklıklarda yapıldı. Daha sonra farklı sıcaklıklarda tepkime hızlarında görülen bu hız değişimi Arrhenius (3.1) ve Eyring polanyi equation(3.2) eşitlikleri kullanılarak oluşturulan Arrhenius ve Eyring eğrilerine dönüştürülerek Şekil 6.5 te SBH hidrolizine ait aktivasyon parametrelerini, Şekil 6.6'da DMAB hidrolizine ait aktivasyon parametrelerini göstermektedir.



Şekil 6.5. Solvotermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'ün hidroliz tepkimesine ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri



Şekil 6.6. Solvotermal yöntemle sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü ile katalizlenen SBH'ün hidroliz tepkimesine ilişkin Arrhenius ve Eyring-Polanyi eğrileri

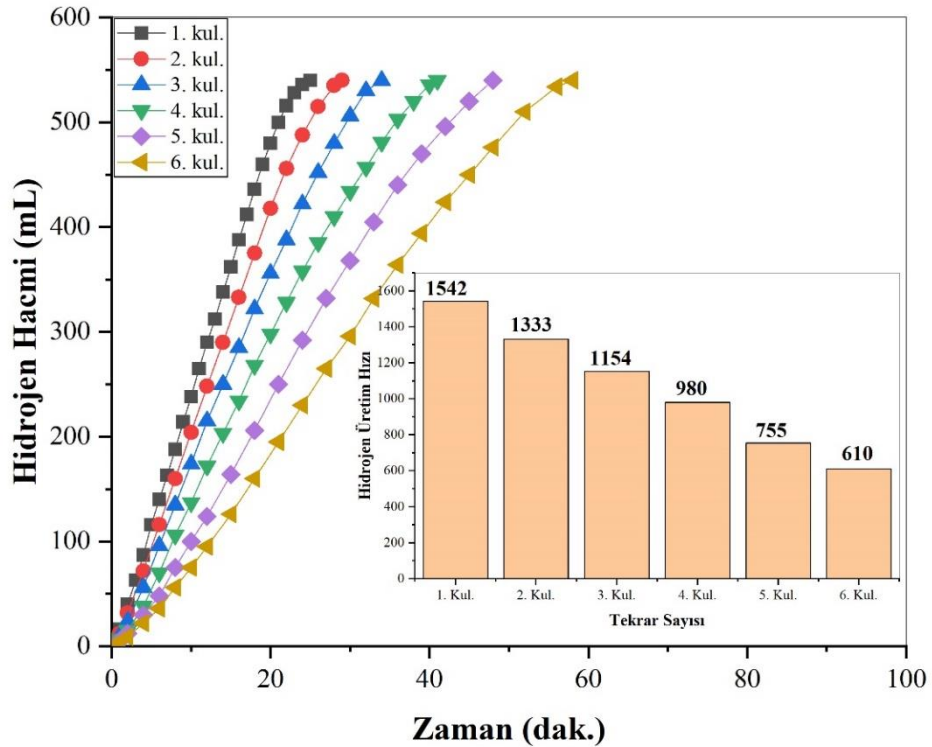
Aynı şekilde DMAB için; her bir sıcaklık için hız sabitleri hesaplanarak her iki grafikte her bir sıcaklık için hesaplanan aktivasyon parametreleri eşitlik 3.1 ve 3.2'ye

göre hesaplanarak SBH için aktivasyon enerjisi 50.12 kJ/mol, DMAB için de 50.86 kJ/mol olarak bulundu. Diğer aktivasyon parametreleri SBH için $\Delta H^\ddagger = 48.20$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -112.4$ J/mol*K, DMAB için de; $\Delta H^\ddagger = 48.28$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -48.48$ J/mol*K olarak bulunmuştur. Burada dikkat edilecek diğer bir nokta her iki hidrojen kaynağındaki aktivasyon parametrelerinin hemen hemen birbirlerine yakın oldukları görülmüştür. Ayrıca her iki hidrojen kaynağının da sıfırıncı (0) dereceden ilerlediği belirlenmiştir. Bununla birlikte Sıfırıncı (0) dereceden reaksiyonlarda, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddenin derişiminden bağımsız olduğunu göstermektedir.



7. TEKRARLANILABİLİRLİK

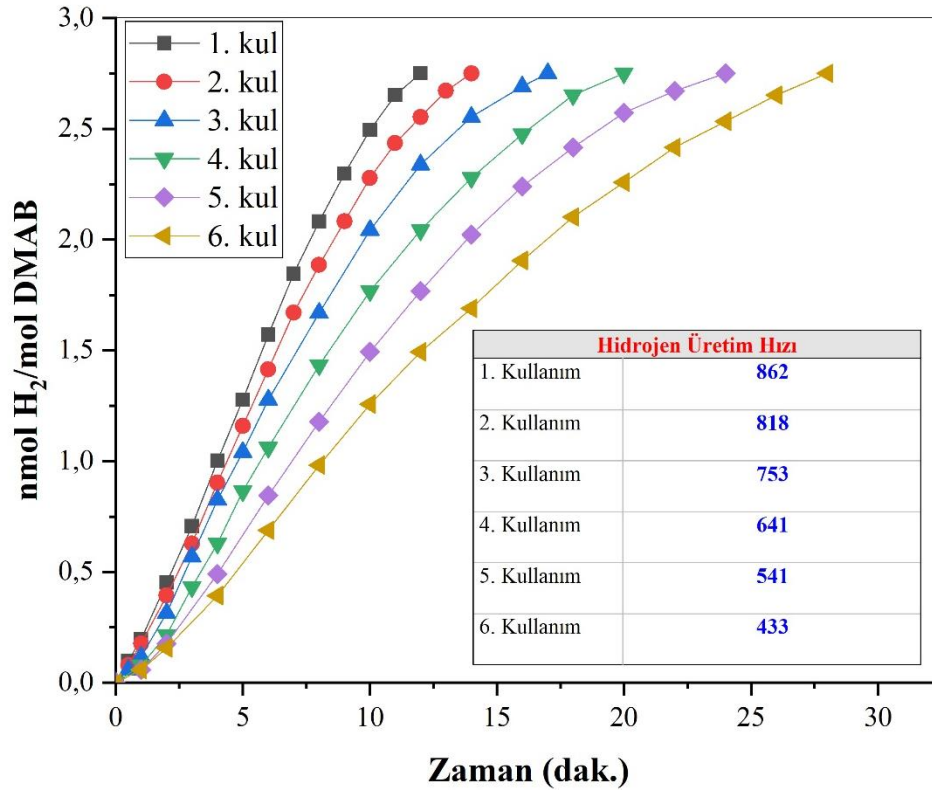
Üreden solvothermal yöntemle elde edilen Ni@DOTMOF katalizörü hem SBH’de hem de DMAB hidroliz tepkimelerinde; en iyi yükleme türü, katalitik performansları ve detaylı kinetik çalışmalarının sonunda yeşil sentezle hazırlanmış bu yeni katalizörün kararlılığını incelemek amacıyla tekrar kullanılabilirlik (reusability) performansları da ölçüldü. Burada birinci katalitik çevrimden sonra kullanılan katalizör, çözeltiden süzülüp, 80 °c’de Azot gazı varlığında kurutularak aynı koşullar altında SBH ve DMAB tepkime kabına konularak tam altı (6) kez tekrar edilerek deneyler gerçekleştirildi. Şekil 7.1’de görüldüğü üzere Ni@DOTMOF katalizörünün 6. Katalitik çevrim sonunda başlangıç etkinliğini büyük oranda muhafaza ettiği ve çok yüksek (>% 99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Sadece çevrim sayısı arttıkça hidrojen üretim hızının 1542 ml/dak*grkat’dan 6. Çevrim sonunda 610 ml/dak*gr düşüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 7.1. Ni@DOTMOF katalizörünün SBH’ün hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı

Aynı şekilde Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB hidroliz tepkimesindeki kararlılığını tespit etmek için DMAB hidroliz tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansı araştırılarak sonuçlar Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Burada da aynı şekilde SBH

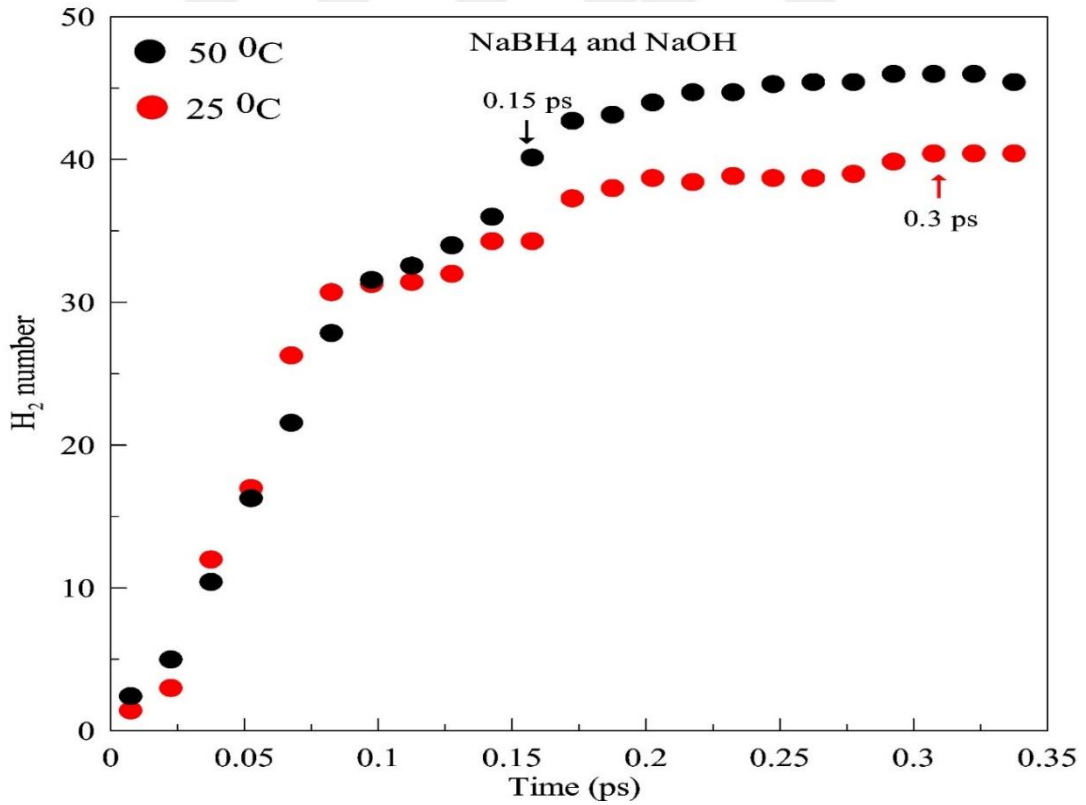
de olduğu gibi kullanılan katalizör süzülüp kurutulduktan sonra tekrar kullanılıp üzerine DMAB eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Toplam 6 çevrim olacak şekilde gerçekleştirilen deneylerde Ni@DOTMOF katalizörümüzün DMAB içerisinde tekrar kullanılabilir ve çok yüksek bir kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Kısaca 6 çevrim sonunda elde edilen toplam gaz hacimlerinin aynı olduğu yani, yüksek (%99-100) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Burada hidrojen üretim hızlarındaki düşüşün muhtemelen Ni(0) nanokümlerinin elde edilen destek malzemesi yüzeyindeki bölgesel kümeleşme ve topaklanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.2. Ni@DOTMOF katalizörünün DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik performansı

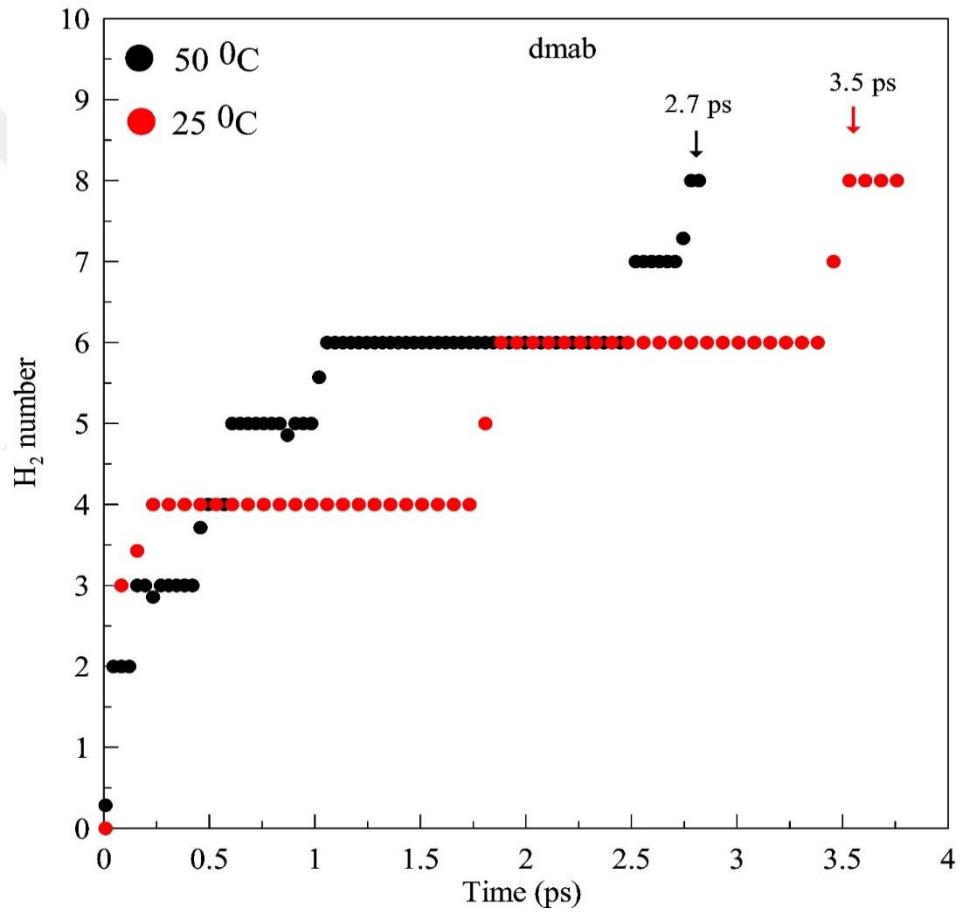
8. TEORİK SONUÇLAR

Şekil 8.1.'de farklı sıcaklıklarda (%2 NaBH₄ ve %7.5 NaOH) varlığında gerçekleştirilen teorik olarak açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi burada sodyum borhidrür varlığındaki bir çözelti ortamında dimetil aminboran ile kıyaslandığında en az 5 kat H₂ çıkışı gözlenmiştir. Bu çözelti ortamında ise ilk 0.1 ps sıcaklık termostatının sisteme verdiği çarpışma enerjilerinin sistemdeki atom ve moleküler sistemin elektronik ve titreşim sıcaklıklarına aktarımının tamamlandığı değerdir. Bu zamana kadar H₂ üretim miktarı ve hızları her iki sıcaklıkta da aynıdır. Bu zamandan sonra ise sıcaklığın etkisiyle 50 derecelik çözelti ortamında H₂ üretim hızı artmaya başlamıştır. 40 H₂ miktarı değerine 25 °C derecedeki çözelti 0.3 ps de ulaşırken, 50 °C çözelti ise 0.15 ps de ulaşmıştır. Bunun da deneysel olarak gerçekleştirilen hidroliz deneyleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.1. NaBH₄ varlığında sıcaklık artışına bağlı olarak sistemdeki H₂ üretim miktarının moleküler dinamik simülasyonu

Şekil 8.2 (2mmol DMAB ve %1 NaOH) çözelti ortamlı iki örneklemede katalizin H_2 üretimine etkileri farklı iki sıcaklıkta ($25^{\circ}C$ ve $50^{\circ}C$) incelendi. Dimetil aminboran çözelti ortamında, yaklaşık ilk 4 ps lik zaman aralığında H_2 -üretimi, kataliz miktarı göz önünde blundurulduğunda oldukça düşüktür. $25^{\circ}C$ ve $50^{\circ}C$ derecedeki durumlar kıyaslandığında, DMAB'ın H_2 üretim hızında çok etkili bir değişim görülmemiştir. DMAB çözeltisi sıcaklık artışıyla dahi etkili bir artış sağlayabilen bir aktiveleştirici olamduğu görülmüştür. Şekilden de görüldüğü gibi 8 H_2 üretimi için 25 derecede 3.5 ps lik zaman geçerken, 50 derecede ise 2.7 ps lik bir zaman geçtiği görülmüş olup deneysel olarak gerçekleştirilen hidroliz deneyleriyle örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 8.2. DMAB varlığında sıcaklık artışına bağlı olarak sistemdeki H_2 üretim miktarının moleküler dinamik simülasyonu

9. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının sonunda; kimyasal hidrojen depolama aracı olarak görülen borhidrürlerin hidrojenin verimli bir şekilde depolanması ve taşınması istenildiğinde en etkili yollardan biri oldukları görülmektedir. Şu ana kadar araştırılan kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olarak en çok sodyum borhidrür (SBH) üzerinde çalışıldığı görülmüştür. Ancak son zamanlarda bor-azot içeren bor bileşikleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bunun ana nedenlerinden biri bor-azot içeren bileşiklerin çözelti ortamında pH'ları 8-9 aralığında oldukları için SBH'e göre çözeltileri daha karardır. Bu tez çalışmasında ilk kez üre'den hem hidrotermal yöntemle hemde solvotermal yöntemle elde edilen Ni (0) bazlı katalizörler; SBH ve DMAB'da hidroliz edilerek katalizör için optimum şartlar belirlendi. Bu çalışmanın önemli bazı bulguları aşağıdaki gibidir.

1. Ni@DOTMOF katalizörünün karakterizasyonu BET, ICP-MS, XRD, XPS ve TEM ile ileri analitiksel yöntemler ile yapıldı. Bu analizler sonucunda üre ile desteklenen katalizörlerin (hidrotermal ve soltermal) çok küçük boyutlarda oldukları ve IUPAC sınıflandırmasına göre histerezis döngülerinin Tip IV'e uydukları yani mezogözenekli oldukları tespit edilmiştir.
2. Elde edilen Ni@DOTMOF katalizörünün hem SBH'e göre hem de DMAB derişimlerine bağlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonunda SBH ve DMAB hidroliz tepkimelerinin sıfırıncı dereceden ilerledikleri görülmüştür. Buda bize reaksiyon hızının reaksiyona giren maddenin derişiminden bağımsız olduğunu göstermektedir.
3. Hem hidrotermal yöntemle hem de solvotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenen Ni@DOTMOF katalizörü; SBH ve DMAB hidrolizlerinde yüksek katalitik etkiye sahip olduğu deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Bununla birlikte ana metallardan biri olan Ni (nikel) metali diğer soy metallere nazaran hem daha ucuz hem de bol miktarda bulunduğundan dolayı ekonomik açıdan diğer metallere göre ön plana çıkmaktadır.
4. Elde edilen Ni@DOTMOF katalizörünün hidrotermal yöntemde SBH için $E_a = 48.14$ kJ/mol, DMAB için $E_a = 30.11$ kJ/mol olduğu solvotermal yöntemde de SBH için $E_a = 50.77$ kJ/mol,, DMAB için $E_a = 50.86$ kJ/mol oldukları belirlendi.
5. Son olarak en önemli faktör olan katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik (reusability) performansları da test edilmiştir. Hem SBH (hidrotermal ve

solvothermalde), hemde DMAB'da (hidrotermal ve solvothermalde) 6 katalitik çevrim sonunda % 100'e yakın tam dönüşüm etkinliklerini korudukları tespit edilmiştir.

6. Moleküler dinamik olarak hesaplanan teorik çalışmada farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen (%2 NaBH₄ ve %7.5 NaOH) varlığında teorik olarak açığa çıkan hidrojenin çözelti ortamında dimetil aminboran ile kıyaslandığında en az 5 kat H₂ çıkışı gözlenmiştir.

7. Aynı şekilde teorik olarak farklı sıcaklıklarda (2mmol DMAB ve %1 NaOH) çözelti ortamlı iki örneklemede katalizin H₂ üretimine etkileri farklı iki sıcaklıkta (25⁰C ve 50 ⁰C)'de dimetil aminboran çözelti ortamında, yaklaşık ilk 4 ps lik zaman aralığında H₂-üretimi, kataliz miktarı göz önünde blundurulduğunda oldukça düşüktür. 25 ⁰C ve 50 ⁰C derecedeki durumlar kıyaslandığında, DMAB'ın H₂ üretim hızında çok etkili bir değişim görülmemiştir

8. Moleküler dinamik programı farklı sıcaklıklar ile hesaplanan teorik çalışmada hem NaBH₄ hem de DMAB için deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen hidroliz sonuçlarıyla bire bir örtüştüğü görülmüştür.

10. KAYNAKLAR

- Adriano, D.C., 2001. Nickel in trace elements in terrestrial environments, Springer Newyork, 677-705.
- Abdalla, A.M., 2023. Innovative lithium-ion battery recycling: Sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 67, 1-15.
- Ahlbrandt, T.S., 2002. Future petroleum energy resources of the world, *International Geology Review*, 44(12), 1092-1104.
- Anonim, 2012. Türkiye'nin Enerji Görünümü, TMMOB Yayınları, Ankara, 5-250.
- Anonim, 2014. Türkiye'nin Enerji Görünümü, TMMOB Yayınları, Ankara, 5-250.
- Anonim, 2022. Türkiye ulusal enerji planı, ETKB Yayınları, Ankara, 10-54.
- Anonymous, 2018. Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, Technical representative, 1-52.
- Anonymous, 2019. Global energy transformation: A roadmap to 2050, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, Technical representative, 1-60.
- Anonymous, 2022. Statistical review of world energy, Report of the BP, London, 16-19.
- Beğen, N., 2011. KSANTEN içeren üre türevlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Cantürk Öz, D., ve Kaya, N., 2020. Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi, *Politeknik Dergisi*, 23(3), 657-669.
- Cook, E., 1976. Limits to exploitation of nonrenewable resources, *New Series*, C. 20, Sayı 4228.
- Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G. M., 2020. Hydrogen production for energy: an overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
- Economides, M.J., and Wood, D.A., 2009. The state of natural gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1(2), 1-13.
- Edwards, P.P., and Kuznetsov, L., 2007. Hydrogen energy, *Philosophical Transactions of The Royal Society*, 365(1853), 1043-1056.
- Ergüt, M., ve Özer, A., 2021. İndirgenmiş grafen oksit destekli Fe-ce bimetallik nanopartikül kompozit malzemesinin sentezi ve p-nitrofenolün heterojen fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanımı, *Konya Mühendislik Bilim Dergisi*, 9, 157-172.
- Faaij, A.P.C., 2006. Bio-energy in europe: changing technology choices, *Energy Policy* 34(3), 322-342.
- Falnes, J., 2007. A review of wave-energy extraction, *Marine Structures*, 20(4), 185-201.
- Furimsky, E., 1998. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, *Applied Catalysis*, 171(2), 177-206.

- Goudsblom, J., 2012. Energy and civilization, *International Review of Sociology*, 22(3), 405-411.
- Heiz, U., and Schneider, W., 2000. Nanoassembled model catalysts, *Journal of Physics*, 33(11), 85-102.
- Issawi, C., 1991. Technology, energy, and civilization: some historical observations, *International Journal of Middle East Studies*, 23(3), 281-289.
- Istek, A., and Gonteki, E., 2009. Utilization of sodium borohydride (NaBH₄) in kraft pulping process, *Journal of Environmental Biology*, 6(30), 1-3.
- Joselin, H.G.M., and Rajapandian, S., 2007. A review of wind energy technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1117-1145.
- Kannan, N., and Divagar, Y., 2016. Solar energy for future world: - a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092-1105.
- Koç, E., ve Kaya, K., Enerji kaynakları-yenilenebilir enerji durumu, *Mühendis ve Makina Dergisi*, 56(668), 36-47.
- Krautkraemer, J.A., 1998. Nonrenewable resource scarcity, *Journal of Economic Literature*, 36, 2065-2107.
- Kum, H., 2009. Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya piyasalarındaki son gelişmeler ve politikalar, *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 33, 207-223.
- Le, T.T., Sharma, P., Bora, B.J., Tran, V.D., Truong, T.H., Le, H.C., Nguyen, P.Q. P., 2024. Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 791-816.
- Lee, S.Y., and Rutherford, A., 1985. The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation, *Catalysis Reviews*, 27(2), 207-340.
- Longwell, J., 1995. Coal: energy for the future, *Progress in Energy and Combustion Science*, 21(4), 269-360.
- Lubitz, W., and William, T., 2007. Hydrogen: an overview, *Chemical Reviews*, 107(10), 3900-3903.
- Meille, V., 2006. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis*, 315, 1-17.
- Momahed, A.İ., Yalçın, Z.G., Dağ, M., 2023. The usage status of joetermal energy in the world, Turkey and Djibouti, *European Journal of Science and Technology*, 49, 100-105.
- Çelik, S.N., 2012. Türkiye'nin enerjide dışa bağımlılığının azaltılmasında yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Eskişehir, 10-95.
- Salim, R.A., Kamrul, H., Sahar, S., 2014. Renewable and non-renewable energy consumption and economic activities: further evidence from OECD countries, *Energy Economics*, 44, 350-360.
- Santos, D.M.F., and Sequeira, C.A.C., 2011. Sodium borohydride as a fuel for the future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3980-4001.

- Su, D.S., Siglinda, P., Gabriele, C., 2013. Nanocarbons for the development of advanced catalysts, *Chemical Reviews*, 113(8), 5782-5816.
- Veziroğlu, T.N., and Sümer, Ş., 2008. 21st century's energy: hydrogen energy system, *Energy Conversion and Management*, 49(7), 1820-1831.
- Yue, M., Hugo, L., Hissel, D., 2021. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111-180.
- Zamel, N., 2016. The catalyst layer and its dimensionality -a look into its ingredients and how to characterize their effects, *Journal of Power Sources* 309, 141-159.
- Zhang, F., Pengcheng Z., Meng N., Jon M., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14535-14552.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı : Sultan Faal

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Batman Raman Anadolu Lisesi	2011
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	2024
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2024-...	Batman Denim Gold Yıkama Boyama A.Ş.	Kimya Mühendisi
2019-2023	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni

YAYINLAR

1. Sultan FAAL, Mehmet Sait İZGİ, Erhan ONAT “Solvothermal Yöntemle Karbon Kuantum Noktalarının Sentezi Ve Dimetilamin Borandaki Hidrolizinden Hidrojen Üretimi” INTERNATIONAL WORLD ENERGY CONFERENCE-III, December 4-5, 2023 / Kayseri, Türkiye
2. Erhan ONAT, Sultan FAAL, Mehmet Sait İZGİ “Hydrolysis And Kinetic Mechanism Of Dimethylamine Borane Using N₁ Nanocatalyst Obtained Via Green Synthesis” INTERNATIONAL WORLD ENERGY CONFERENCE-III, December 4-5, 2023 / Kayseri, Türkiye