

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORHİDRÜRÜN ALKOLİZİNDEN HİDROJEN  
ÜRETİMİ İÇİN METAL ORGANİK ÇERÇEVE DESTEKLİ  
KOBALT-KROM KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**ÖZNUR KARA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR**

**ŞUBAT 2025**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORHİDRÜRÜN ALKOLİZİNDEN HİDROJEN  
ÜRETİMİ İÇİN METAL ORGANİK ÇERÇEVE DESTEKLİ  
KOBALT-KROM KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**ÖZNUR KARA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR**

**ŞUBAT 2025**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL**

**DEVELOPMENT OF METAL ORGANIC FRAMEWORK  
SUPPORTED COBALT-CHROMIUM CATALYSTS FOR  
HYDROGEN PRODUCTION FROM ALCOHOLYSIS OF  
SODIUM BOROHYDRIDE**

**ÖZNUR KARA**

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**ADVISOR: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR**

**FEBRUARY 2025**

## YÜKSEKLİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 03/02/2025 tarih ve 2025/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/02/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Öznur KARA'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehbare DOĞRUSÖZ

ÜYE

:

ÜYE

:

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



*Canım*  
*Aileme..*

## ÖZET

Hidrojen, fosil yakıtlara dayalı enerji ekonomisinin neden olduğu enerji arzı sorunlarını ve çevresel etkileri ortadan kaldıracak umut verici bir alternatif enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Farklı proses yöntemleriyle üretilen hidrojenin elde edilmesinde, yüksek hidrojen içeriğine sahip bileşikler önemli rol oynamaktadır. Bu bileşiklerden biri olan sodyum borhidür ( $\text{NaBH}_4$ ), ağırlıkça %10,8 oranında hidrojen içermektedir ve özellikle yakıt hücresi uygulamaları için hidrojen depolama ve üretiminde potansiyel bir adaydır.

Mevcut çalışmalar çoğunlukla sodyum borhidürün hidrolizi üzerine yoğunlaşmış olup, bu yöntem bazı donma problemleri gibi pratik sınırlamalar barındırmaktadır. Bu tez çalışmasında, çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamayı amaçlayan alternatif bir hidrojen üretim yöntemi olarak sodyum borhidürün alkoliz reaksiyonu araştırılmıştır. Çalışmada, metal-organik çerçeve (MOF) türevi karbon destekli kobalt-krom (Co-Cr) katalizörler geliştirilmiş ve hidrojen üretim süreci optimize edilmiştir.

Katalizör sentezi, Zif-8 adlı metal-organik çerçevenin karbonize edilmesiyle başlamış, ardından farklı stokiometrik oranlarda kobalt ve krom metallerinin yüklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. En yüksek aktivite,  $\text{Co}_{0.2}\text{-Cr}_{0.8}/\text{Zif-8 C}$  kompozisyonuna sahip katalizörde gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında katalizörlerin kimyasal indirgenebilirliği, yüzey alanı ve katalitik aktivite performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Geliştirilen bu katalizör, düşük sıcaklık koşullarında yüksek hidrojen salım hızı ve düşük aktivasyon enerjisi (26,19 kJ/mol) ile öne çıkmıştır. Ayrıca yeniden kullanılabilirlik testlerinde dört döngü sonunda %76,4 oranında katalitik performansını koruduğu belirlenmiştir.

Katalizörlerin yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve kimyasal içerikleri; XRD, SEM, EDS, XPS ve BET gibi karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmiştir. Karbonize Zif-8 destek malzemesi, geniş gözenekli yapısıyla metal partiküllerinin yüzeyde homojen dağılımını sağlamış, bu da katalitik performansa olumlu katkıda bulunmuştur. XPS analizleri, katalizör yüzeyinde kobalt ve krom oksitlerinin varlığını doğrulamış ve bu metallerin hidrojen üretiminde aktif rol üstlendiğini göstermiştir. BET analiz sonuçları ise, yüksek yüzey alanının hidrojen üretim verimliliğini artırdığını ortaya koymuştur.

Elde edilen bulgular, geliştirilen katalizörlerin sadece laboratuvar ölçeğinde değil, aynı zamanda endüstriyel hidrojen üretimi açısından da umut vadettiğini göstermektedir. Hidrojen üretim sistemlerinin çevresel ve ekonomik açıdan sürdürülebilirliğini artırmak adına öneriler sunulmuş; MOF türevi malzemelerin bu alandaki potansiyelinin daha geniş kapsamda araştırılması gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca farklı çözücü sistemlerinin (örneğin etanol veya izopropanol) kullanımı ve metal oranlarının daha hassas bir şekilde optimize edilmesinin, katalizör performansını daha da iyileştirebileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen üretimi, Zif-8 metal-organik çerçeve, Sodyum borhidür, Alkoliz reaksiyonu, Co-Cr katalizör, Aktivasyon enerjisi.

## ABSTRACT

Hydrogen is regarded as a promising alternative energy source capable of addressing the energy supply issues and environmental impacts associated with fossil fuel-based energy economies. Hydrogen can be produced through various process methods, and compounds with high hydrogen content play a significant role in this production. Among them, sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), which contains 10.8 wt% hydrogen, is considered a potential candidate for hydrogen storage and generation, especially in fuel cell applications.

While most current studies focus on the hydrolysis of sodium borohydride, this method presents certain practical limitations, such as freezing issues. This thesis investigates an alternative hydrogen production route aimed at contributing to environmental sustainability by utilizing the alcoholysis reaction of sodium borohydride. In this study, cobalt-chromium (Co-Cr) catalysts supported on carbon derived from metal-organic frameworks (MOFs) were developed, and the hydrogen production process was optimized.

Catalyst synthesis began with the carbonization of the metal-organic framework Zif-8, followed by the incorporation of cobalt and chromium metals in different stoichiometric ratios. The catalyst with the composition  $\text{Co}_{0.2}\text{-Cr}_{0.8}/\text{Zif-8 C}$  exhibited the highest catalytic activity. Experimental studies comprehensively evaluated the catalysts' chemical reducibility, surface area, and catalytic performance. The developed catalyst demonstrated a high hydrogen generation rate and low activation energy (26.19 kJ/mol) under mild temperature conditions. Reusability tests indicated that the catalyst retained 76.4% of its catalytic activity after four cycles.

The surface morphology, crystalline structure, and chemical composition of the catalysts were examined using various characterization techniques such as XRD, SEM, EDS, XPS, and BET. The carbonized Zif-8 support provided a porous structure that facilitated the homogeneous distribution of metal particles on the surface, contributing positively to catalytic performance. XPS analysis confirmed the presence of cobalt and chromium oxides on the catalyst surface, highlighting their crucial role in catalytic activity. BET analysis demonstrated that the high surface area of the catalyst significantly enhanced hydrogen production efficiency.

The results indicate that the developed catalysts are not only effective at the laboratory scale but also hold promise for industrial-scale hydrogen production. Recommendations were provided to improve the environmental and economic sustainability of hydrogen production systems, and the need for broader investigation into MOF-derived materials in this field was emphasized. Additionally, the use of alternative solvent systems (such as ethanol or isopropanol) and more precise optimization of metal ratios were identified as key factors for further improving catalyst performance.

**Keywords:** Hydrogen generation, Zif-8 metal organic framework, Sodium borohydride, Alcoholysis, Co-Cr catalyst, Activation energy.

## TEŞEKKÜR

Tez danışmanım Prof. Dr. Ercan Özdemir'e ilk tanıştığımız günden bu yana bana olan sonsuz desteği, inancı ve benden esirgemediği tüm bilgi ve tecrübeleri için en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Onun araştırmaya olan tutkusu ve profesyonel çalışma tarzı bana hayatımın her döneminde bir motivasyon ve yol gösterici rehber olacaktır.

Ekip arkadaşlarım; Arş. Gör. Selina Küçükhasanoğlu'na ve Rabia Satın'e tez sürecimdeki bütün katkılarından dolayı,

Tez çalışmamın karakterizasyon sürecindeki yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Ahmet Nazım'a, Arş. Gör. Mehmet Emre Aköz'e ve Öğr. Gör. Adem Şen'e,

Son olarak her zaman yanımda olan aileme tüm içtenliğim ve sevgimle teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	3
2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri	4
2.2. Hidrojen Depolama Teknolojileri	6
2.2.1. Fiziksel Hidrojen Depolama	6
2.2.2. Kimyasal Hidrojen Depolama	7
3. SODYUM BORHİDRÜR	9
3.1. Sodyum Borhidrürün Alkolizi	10
4. KATALİZÖRLER	13
4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	14
4.2. Destekli Katalizörler	15
4.2.1. Metal-Organik Çerçevesel	16
4.2.2. MOF Uygulama Alanları	18
4.2.2.1. Hidrojen Enerjisi Uygulaması İçin MOF Tabanlı Malzemeler	18
4.2.2.2. Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi	20
4.2.2.3. Süperkapasitörler için MOF Tabanlı Malzemeler	21
4.2.3. Zn-Mofların Sentezi	24
4.2.4. Zif-8 Karbonizasyonu	26
5. DENEYSEL	29
5.1. Kimyasallar	29
5.2. Ekipmanlar	29
5.3. Yöntem	30
5.3.1. Zif-8 Destek Sentezi	30
5.3.2. Zif-8 Karbonizasyonu	31
5.3.3. Katalizör Sentezi	31
5.4. Karakterizasyon	32
5.5. Katalitik Aktivite Test Düzenegi	32
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
6.1. Katalitik Aktivite Testleri	34
6.1.1. Co-Cr/Zif-8 Katalizörü	34
6.1.1.1. Co-Cr/Zif-8 Katalizörünün Katalitik Aktivite Testleri	34
6.1.2. Co-Cr/Zif-8 C Katalizörü	36

6.1.2.1. Co-Cr/Zif-8 C Katalizörünün Katalitik Aktivite Testleri	36
6.1.2.2. Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	38
6.1.2.3. Optimum Koşullar İçin Yakıt-Katalizör Oranının Belirlenmesi	39
6.1.2.4. Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	41
6.1.2.5. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	43
6.1.2.6. Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi	44
6.2. Karakterizasyon	45
6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri	45
6.2.2. Katalizörlerin XRD Analizleri	48
6.2.3. Destek Malzemelerinin FTIR Analizleri	49
6.2.4. Co-Cr/Zif-8 C Katalizörünün Bet Analizi	50
6.2.5. Katalizörlerin XPS Analizleri	51
6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri	53
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	65
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	66

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\beta$	: Beta
$\lambda$	: Lamda
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
K	: Kelvin
$\theta$	: Teta
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
PSA	: Basınç Salımlı Adsorpsiyon
PEMFC	: Borhidrür Beslemeli Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
BET	: Brunauer Emmett Teller Yöntemi
SMR	: Buhar Metan Reformasyonu
DBFC	: Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Hücresi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
MCFC	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
HSH	: Hidrojen Salınım Hızı
SOEC	: Katı Oksit Elektroliz Hücresi
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
FWHM	: Maksimum Yüksekliğin Yarısındaki Genişlik
PEG	: Polietilen Glikol
PEMEC	: Proton Değişim Membranlı Elektroliz Hücresi
PEMFC	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
JCPDS	: Toz Kırınımı Standartları Ortak Komitesi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
NP	: Nanoparçacık
SBH	: Sodyum borhidrür
MOF	: Metal-organik çerçeve
Zif-8	: Zeolitik imidazolat çerçeve
RHE	: Geri dönüşümlü hidrojen elektrodu
BTC	: Benzen trikarboksilik asit
EDLC	: Elektrokimyasal çift katmanlı katalizörler
PAN	: Poliakrilonitril
HPCNF	: Karbonize edilmiş içi boş nanopartikül
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
DGH	: Hidrojen adsorpsiyonu
YE	: Yenilenebilir Enerji
PEM	: Proton Değişim Membranı
AEM	: Anyon Değişim Membranı
LOHC	: Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcı
AB	: Amonyum Boran
GHD	: Gaz Halde Depolama
OMS	: Düzenli Mezo Gözenekli Silika
HER	: Hidrojen Evrimi Reaksiyonu
DOE	: ABD Enerji Bakanlığı
HZif	: Hibrit Zeolitik İmidazolat Çerçeve

PBA : Prusya Mavisi Benzeri Yapılar



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Hidrojen depolama türleri.	6
Şekil 4.1: H <sub>2</sub> O'nun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonu ve bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri grafiği.	14
Şekil 4.2: Katalizörlerin sınıflandırılması.	15
Şekil 4.3: Metal-organik kafes bileşik.	16
Şekil 5.1: Karbonizasyon düzeneği.	31
Şekil 5.2: Katalitik aktivite test düzeneği.	33
Şekil 6.1: Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	35
Şekil 6.2: Katalizörlerin katalitik aktivite karşılaştırması.	37
Şekil 6.3: Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.	38
Şekil 6.4: Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.	40
Şekil 6.5: Sıcaklığın katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.	42
Şekil 6.6: Katalizörlerin aktivasyon enerjisi.	43
Şekil 6.7: Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testi yüzdece verimleri.	45
Şekil 6.8: a) Zif-8 ve b) Zif-8 C desteklerinin SEM-EDS görüntü ve grafikleri.	47
Şekil 6.9: c) Co/Zif-8 C, d) Cr/Zif-8 C ve e) Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin SEM-EDS görüntü ve grafikleri.	47
Şekil 6.10: Zif-8 desteğinin ve Co/Zif-8 C, Cr/Zif-8 C, Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin XRD desenleri.	49
Şekil 6.11: Zif-8 ve Zif-8 C destek malzemelerinin FTIR sonuçları.	50
Şekil 6.12: Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün BET analizi grafiği.	51
Şekil 6.13: Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün XPS spektrumları (a) Genel Tarama, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Co 2p ve (e) Cr 2p.	52

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1:</b> Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	4
<b>Tablo 2.2:</b> Çeşitli Hidrojen Türleri ve Prosesleri.	5
<b>Tablo 3.1:</b> NaBH <sub>4</sub> 'ün katalitik olmayan koşullarda alkollerle reaksiyonu.	12
<b>Tablo 4.1:</b> MOF'ların yapıları ve performansları.	22
<b>Tablo 5.1:</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.	29
<b>Tablo 5.2:</b> Deneysel ekipman listesi.	30
<b>Tablo 6.1:</b> Destek ve katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları.	36
<b>Tablo 6.2:</b> Katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları.	37
<b>Tablo 6.3:</b> Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.	39
<b>Tablo 6.4:</b> Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.	40
<b>Tablo 6.5:</b> Sıcaklığın katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.	42
<b>Tablo 6.6:</b> Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün BET yüzey alanı sonucu.	51
<b>Tablo 6.7:</b> Sodyum borhidrürün alkolizi ile literatürde yapılan çalışmalr.	53

# 1. GİRİŞ

Hidrojen, fosil yakıtlı esaslı enerji ekonomisindeki enerji tedarik sorunlarını ve hidrokarbon yakıtların etkilerini ortadan kaldıracak umut verici bir alternatif kaynağı olarak görülmektedir. Yüksek hidrojen içeriğine sahip bileşiklerden biri borhidrürlerdir. Sodyum borhidrürler ağırlıkça %10,8 hidrojene sahiptirler. Yakıt hücresi uygulamaları, hidrojen depolama ve üretimi için uygun bir alternatif olabilirler.  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrojen depolama ve üretme için kullanılmasının birçok avantajı vardır. Bunlar arasında  $\text{NaBH}_4$ 'ün katı ve kolayca taşınabiliyor olması yer almaktadır. Başka avantajları ise hidrojen üretimi solvent ve katalizör varlığında kolayca gerçekleştirilebilmektedir. Hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir ve kolaylıkla sağlanabilmektedir. Literatürde  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizi ile ilgili birçok araştırma bulunmaktadır fakat alkoliziyile ilgili çalışmalar da devam etmektedir.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Hidroliz reaksiyonu ile kıyaslandığında metanoliz reaksiyonu bazı avantajlara sahiptir. İlk olarak katalitik olmayan metanoliz reaksiyonu  $0^\circ\text{C}$ 'de hızlı bir reaksiyon kinetiğine sahiptir ve katalitik olmayan metanoliz reaksiyonu için hız sabiti hidroliz reaksiyonundan daha yüksektir. Hidroliz reaksiyonu yan ürünlerinden farklı olarak metanoliz reaksiyonu yan ürünü olan  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$  reaktörde tıkanma problemi oluşturmaz. Ayrıca metanolün düşük donma noktası  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında dahi hidrojen üretebilmesine olanak sağlar [1].

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), elastik yapıları, ultra geniş yüzey alanları ve kimyasal bileşen çeşitliliği sebebiyle suyun parçalanmasından hidrojen üretimi için potansiyel katalizörler olarak kabul edilmiştir [2]. Suyun parçalanmasından elde edilmiş hidrojen, düşük üretim maliyeti ve sıfır emisyonu sebebiyle geleneksel yakıtların yerini alacak en ümit verici adaylardan biri olarak değerlendirilmektedir [3].  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin alkoliz tepkimesini hızlandırmak için kobalt-krom bazlı metal-organik çerçeveden (zeolitik imidazolat çerçeve-8) elde edilmiş karbon türevli destekli katalizörler geliştirilmektedir.

Bu tez çalışmasında, hidrojen depolayabilme amacıyla  $\text{NaBH}_4$ 'ün alkolizi yöntemiyle Zif-8 metal organik çerçeve desteğinden türetilmiş karbon desteğinin kobalt-krom katalizörleri geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı, küresel enerji krizinin derinleşmesiyle

birlikte fosil yakıtlara olan bağımlılığı sebebiyle enerji alanındaki artan ihtiyacın giderilmesi amacıyla geliştirilen katalizörler ile hızlı, çevre dostu ve ekonomik bir şekilde hidrojen depolanmasıdır. Ayrıca  $\text{NaBH}_4$ 'ün enerji üretiminde kullanımının yaygınlaşması, ülkemizin zengin bor rezervleri dikkate alındığında ülke ekonomisine katkı sağlamak, ayrıca bundan sonraki bu alandaki çalışmalara da yardımcı olmayı amaçlamaktadır.



## 2. HİDROJEN ENERJİSİ

Küresel enerji krizinin derinleştiği 21. yüzyılda daha verimli ve temiz enerjinin geliştirilmesi sürekli bir konu haline gelmektedir [1]. Azalan fosil yakıtlara olan bağımlılık, enerji ihtiyacındaki her geçen gün artmakta olan ihtiyaç için yeterli olmayacağı beklenmektedir. Fosil yakıtlar ayrıca atmosferdeki CO<sub>2</sub>'yi artırarak çevre ve hava kirliliğini de arttırmaktadır [2], [3]. Bütün bu sebeplerden dolayı yenilenebilir enerji çalışmalarına yoğunlaşmıştır [4]. Avusturya'daki Uluslararası Sistem Analizi Enstitüsü'nde Marchetti adlı bir araştırmacı, 1979'da "Neden hidrojen" başlıklı bir makalede, H<sub>2</sub> ekonomisi üzerine yapılan çalışmalarda referans alınan ve sonraki 40 yıl boyunca kömür, doğal gaz ve petrol tüketimiyle ilgili olarak dikkate değer bir şekilde geçerli olan tahminlerde bulunmuştur. Ayrıca bu makalede doğal gazın hidrojen üretimi için kullanılmasının çevreye zararlı olduğu bildirilmiştir. Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretim çalışmalarının önemine vurgu yapılmıştır [5], [6].

Sürdürülebilir enerji kaynakları kullanılarak fosil yakıtların çevreye zarar oranı en aza indirilebilir. Bu konuda hidrojen enerjisi emisyonu azaltarak ideal bir enerji taşıyıcısı olabilir. Hidrojenin birçok olumlu yönü bulunmaktadır. Bunlar; yüksek enerji dönüşüm verimlilikleri, emisyonuz sudan üretim, bolluk, farklı depolama biçimleri, uzun mesafeli taşıma, diğer enerji biçimlerine dönüştürme kolaylığı olarak gösterilebilir. Olumlu yönlerinin dışında da hidrojen üretim yöntemleri yüksek üretim maliyetlerine ve düşük verimliliklere sahiplerdir [7].

Yenilenebilir Enerji (YE) kaynaklarının, temiz ve sürdürülebilir bir enerji sistemine geçişte önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir [8], [9]. Mevcut enerji sistemlerine yenilenebilir enerjinin nüfuz etmesindeki artış, YE kaynaklarının değişkenliği ve kesintiliğiyle başa çıkmak için büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı artırmaktadır [10]. YE'yi depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir olan hidrojen gibi bir enerji taşıyıcısında depolamak gibi zarif bir fikir çözüm olabilir [11], [12]. Hidrojenin diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri, son yıllarda geniş uygulama için uygun fiyatlı bir şekilde depolanmasını ve taşınmasını zorlaştırdığı görülmektedir [13]. Tüm yakıtlar arasında H<sub>2</sub> kg başına 120 MJ/kg ile en enerjik elementtir ve yakıldığında tek yan ürünü sudur [14].

H<sub>2</sub> gazı en hafif elementtir ve bu sebepten fosil yakıtlardan daha yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu olumlu yanına rağmen H<sub>2</sub> gazının düşük bir hacimsel enerji yoğunluğu bulunmaktadır. Bundan kaynaklı depolama sorunu ortaya çıktığından dolayı H<sub>2</sub> farklı yöntemlerle depolanmaktadır. Bu yöntemler yüksek basınçlı gaz depolama, düşük sıcaklıkta sıvı depolama, katı hal depolama ve sıvı organik depolama olarak sıralanabilir [15].

**Tablo 2.1:** Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [16].

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	2,0159 mol/g
Özgül Isı	14,9 kJ/kg·K
Kritik Sıcaklık	-240°C
Kritik Basınç	12,8 atm
Kritik Yoğunluk	31,2 kg/m <sup>3</sup>
Sıvı Hal Yoğunluğu	70,8 kg/m <sup>3</sup>
Gaz Hal Yoğunluğu	0,084 kg/m <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	-253°C
Erime Noktası	-259°C
Buharlaştırma Isısı	447 kJ/kg
Erime Isısı	58 kJ/kg
Havada Tutuşma Sınırı	% 4-75 (hacimsel)
Kütlesel Isıl Değer	141,9-120,0 MJ/kg
Hacimsel Isıl Değer	11,9-10,05 MJ/m <sup>3</sup>

**Tablo 2.1'**de hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. H<sub>2</sub> farklı sentez yöntemleri ve enerji kaynaklarına (hafif ve ağır hidrokarbon yağları, güneş, rüzgar, jeotermal, nükleer, biyoyakıtlar ve biyogaz gibi) sahiptir [17].

## 2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen üretiminin birçok yolu vardır. Her hidrojen yönteminin kendine özgü yarı hücre reaksiyonları ve işleyiş mekanizması vardır. Ortak hedefleri sera gazı salınımı yapmadan hidrojen üretmektir.

Suyun elektroliz işlemi, suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılmasıyla hidrojen üretmektedir. Alkali su elektrolizi, PEM su elektrolizi, AEM su elektrolizi ve katı oksit su elektrolizi olmak üzere çeşitli su elektrolizi türleri vardır. Çevre dostu ve sürdürülebilir bir hidrojen üretim yöntemi olarak su elektrolizinin tam potansiyelini

gerçekleştirmek için, genel teknolojik gelişmelerin yanı sıra elektrik hizmetlerine erişim maliyetlerinin azaltılması gerekmektedir. Elektroliz pahalı bir işlem olduğundan ekonomik açıdan başka tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir [18]. Buhar metan reformasyonu ile üretilen hidrojen gri hidrojen kategorisindedir. Gazlaştırma yöntemi ile üretilen hidrojen ise mavi hidrojendir. Bu yöntemler kullanılan hammadde tipinden dolayı bazı emisyonlar içerirler.

H<sub>2</sub> üretimi için farklı uygulamalar kullanılabilir. **Tablo 2.2**'de gösterildiği gibi farklı hidrojen türleri ve bunların farklı prosesleri bulunmaktadır. Günümüzde bu uygulamalarla H<sub>2</sub> üretmek için H<sub>2</sub>O, biyokütle ve fosil yakıtlar kullanılmaktadır. H<sub>2</sub> üretimi için biyokütle seçilmesi durumunda gazlaştırma ya da piroliz uygulamaları gerçekleştirilmelidir. Fosil yakıtlardan H<sub>2</sub> üretilirken birçok adım gerçekleştirilmektedir. Bu adımlar; doğal gazın buharla yeniden şekillendirilmesi, doğal gaz termal çatlatma, naftadan daha ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve kömürün gazlaştırılmasıdır.

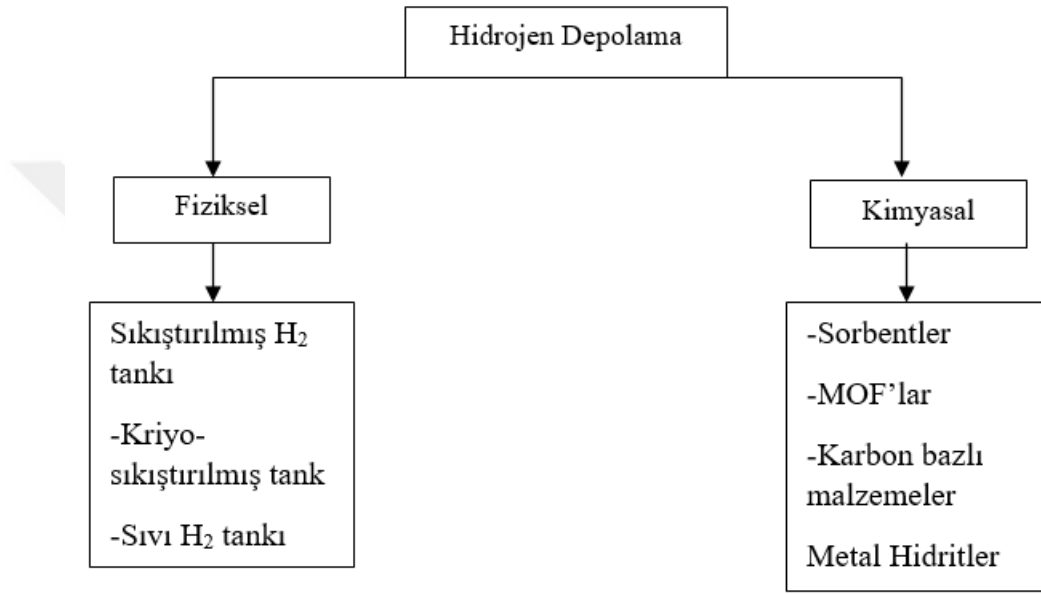
Hidrojen üretim yöntemi olarak biyolojik süreçler seçilirse mikroorganizmalar kullanılır. Birçok araştırmacı, atık geri dönüşümü ve ortam çalışma sıcaklıklarına ve basınçlarına uyum sağlayabildiklerinden dolayı biyolojik hidrojen üreten sistemlerle ilgilenmektedir. Li(Na)BH<sub>4</sub> rejenerasyonu yoluyla hidrojen üretimi ve depolama için tek adımlı bir yaklaşım olarak yeni bir yöntemdir [19], [21].

**Tablo 2.2:** Çeşitli Hidrojen Türleri ve Prosesleri [22].

<b>Hidrojen Tipi</b>	<b>Proses</b>	<b>Kaynak</b>
Gri Hidrojen	Buhar Reformasyonu	Doğal Gaz
Mavi Hidrojen	Karbon ile Buhar Reformasyonu	Doğal Gaz
Yeşil Hidrojen	Elektrokimyasal Fotokimyasal Fotoelektrokimyasal	Su
Siyah Hidrojen	Gazlaştırma	Kömür
Pembe Hidrojen	Elektroliz	Nükleer Enerji
Turkuaz Hidrojen	Piroliz	Doğal Gaz
Sarı Hidrojen	Elektroliz	Güneş Enerjisi

## 2.2. Hidrojen Depolama Teknolojileri

Hidrojen birçok farklı depolama teknolojisi ile depolanabilmektedir. Bu farklı teknolojiler genel olarak fiziksel ve kimyasal olarak ayrılabilir. **Şekil 2.1**'de gösterildiği gibi fiziksel yöntemler olarak; sıkıştırılmış H<sub>2</sub> tankı, kriyo-sıkıştırılmış H<sub>2</sub> ve sıvı H<sub>2</sub> tankı olarak gösterilebilir. Kimyasal yöntemler olarak ise sorbentler, MOF'lar, karbon bazlı malzemelerde ve metal hidritlerde depolanabilmektedirler.



**Şekil 2.1:** Hidrojen depolama türleri [23].

### 2.2.1. Fiziksel Hidrojen Depolama

Sıkıştırılmış gaz depolamada gazın hacmi azaltılırken ayrıca bu gazı depolama ortamına sığdırmak için basınç arttırılmaktadır. Hidrojenin sıkıştırılması hem hidrojenin büyük bir hacme sahip olması sebebiyle zordur hem de ekonomik olarak pahalıdır [24]. Çeşitli malzemelerde H<sub>2</sub> depolamak için metal hidritler, sıvılaştırma, sıkıştırılmış gaz ve fiziksel adsorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır [16].

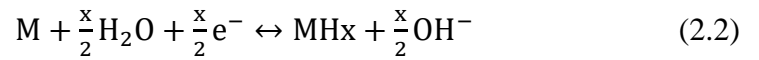
Kriyojenik depolama yöntemleri, H<sub>2</sub> gazının kaynama noktası olan -252,87 °C'nin altındaki son derece düşük sıcaklıklarda depolanmasını içerir. Bu yöntem birkaç adımdan oluşmaktadır. İlk aşamada H<sub>2</sub> gazı sıkıştırma ve arıtma yoluyla nem, CO<sub>2</sub> ve diğer tüm kirliliklerden arındırılır. Saflaştırılan H<sub>2</sub> daha sonra kriyojenik soğutucu

veya sıvılaştırıcı kullanılarak soğutulur ve sıvılaştırılır. Sıvılaştırmadan sonra hidrojen özel kriyojenik tanklarda veya kaplarda depolanmaktadır [25]. Kriyo-sıkıştırmasında ise H<sub>2</sub>, kriyojenik sıcaklıklarda tutularak en az 250-350 bara kadar sıkıştırılır. Soğuk sıkıştırılmış H<sub>2</sub>, sıvılaştırılmış H<sub>2</sub>'ye kıyasla daha yüksek bir yoğunluğa sahiptir [26]. Sıvı hidrojen prosesinde, H<sub>2</sub> gazı kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulur ve sıvıya yoğunlaştırılmaktadır. Sıvılaştırılmış hidrojen, sıkıştırılmış H<sub>2</sub> gazından daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu şekilde daha küçük bir hacimde daha fazla H<sub>2</sub> depolanabilir [27], [28].

### 2.2.2. Kimyasal Hidrojen Depolama

Hidrojen depolaması gözenekli malzemelerde fiziksel sorpsiyon ve hidritlerde kimyasal sorpsiyon yoluyla yapılabilir. Gözenekli karbon malzemeler yüksek yüzey alanlarına sahiptirler [29], [30]. MOF'ların yüksek adsorpsiyon entalpileri ve ortam sıcaklığına yakın daha iyi hacimsel H<sub>2</sub> kapasiteye sahi oldukları gözlemlenmiştir. Böylelikle bunların hidrojen depolamada etkin olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

Metal hidritlerle hidrojen depolanırken bunların H<sub>2</sub> atomlarını adsorbe etmeyi ve katı çözeltiler oluşturmayı kolaylaştıran yüksek bir yüzey enerjisine sahip olmasından yararlanılmaktadır.



Yukarıdaki denklemlerde M bir metali temsil etmektedir. Denklem (2.1) doğrudan ayrışmalı kemisorpsiyonu, denklem (2.2) ise elektrokimyasal su parçalanmasını göstermektedir. Bu tür bir parçalanma, genellikle Pd gibi bir katalizör gerektirir [31]. Metal hidritler, hidrojen depolama açısından güvenli ve ekonomik malzemelerdir; ancak, hidrojen depolama kapasiteleri genellikle düşüktür [32], [33]. Ayrıca, yüksek dehidrojenasyon sıcaklıkları ve yavaş reaksiyon kinetikleri bu malzemelerin pratik uygulamalarını sınırlamaktadır [34].

LOHC (Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcı) teknolojisinin, yüksek hidrojen depolama kapasitesi, sürdürülebilirliği, verimliliği ve güvenilirliği sayesinde, özellikle uzaktan ve ticari ölçekli hidrojen depolama ile taşımacılığı için uygun bir yöntem olduğu bilinmektedir. Önceki çalışmalar, hidrojenin genellikle yüksek saflıktaki monoaromatik veya azot katkılı bileşiklerde depolandığını göstermektedir. Ancak bu bileşiklerin çoğu sürdürülebilir olmayan fosil yakıtlardan elde edilmektedir.

Kimyasal hidritler hidrojenin depolanması açısından metal hidritlere kıyasla genellikle daha kararlı sistemlerdir. Fakat bu kararlılık, hidrojenin serbest bırakılabilmesi için yüksek miktarda enerji gereksinimini de beraberinde getirir. Amonyum boran (AB), şu ana kadar bulamaç formunda kullanılan tek metalik olmayan katı bileşik olup; bunun yanı sıra amonyak ve toluen gibi sıvılar da hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir [35], [36]. Hidrojen depolaması üzerine yapılan çalışmalarda en sık araştırılan nitrür hidrit bileşiği AB ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )'dir. Alkoller ve silikon yağları gibi apolar çözücülere kıyasla, AB; amonyak, su, iyonik sıvılar ve tetrahidrofuran gibi polar çözücülerde daha iyi çözünürlük göstermektedir [37].

2000'li yıllardan itibaren sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) ve doğrudan borhidrür yakıt hücreleri (DBFC) gibi sistemlerde hidrojen depolama açısından umut vadeden bir aday olarak öne çıkmıştır [38].  $\text{NaBH}_4$ , %10,8 gibi yüksek teorik gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine, kontrollü hidroliz özelliğine ve yüksek saflıkta hidrojen üretim yeteneğine sahiptir [39], [40].

Gözenekli malzemeler, geniş yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kontrollü koşullar altında hidrojenin geri dönüşümlü olarak adsorpsiyon/desorpsiyon özellikleri nedeniyle hidrojen depolama için önemli adaylar arasında yer almaktadır [41]. Kimyasal olarak aktif karbon yüzeylerinde hidrojen adsorpsiyonunu farklı sıcaklık ve basınçlarda inceleyen çalışmalar, 298 K'de hidrojen adsorpsiyonunun 20 MPa ve 50 MPa basınçta sırasıyla %3,2 ve %6,8 ağırlık oranlarında gerçekleştiğini göstermiştir [42]. Hidrojeni maksimum verimle depolamanın en etkili yolu, yüksek gözenekliliğe sahip karbon esaslı malzemelerin kullanımınıdır. Karbon nanoyapılar ve grafen türevleri, özellikle nanoölçekli cihazlarda gösterdikleri performans nedeniyle dikkat çekmektedir [43]. Hem grafen hem de karbon nanotüpler, gelişmiş karbon bazlı malzeme sınıfının en yaygın ve işlevsel türleri olarak öne çıkmaktadır.

### 3. SODYUM BORHİDRÜR

Bor bazlı hidritler hafiftir ve yüksek hidrojen içeriğine sahiptirler [44]. Bunlardan sodyum borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ , SB), kuru havadaki kararlılığı ve güvenli kullanımı nedeniyle en iyi çalışılmış borun formudur [45]. Şu anda araçlarda kullanılması önerilmese de taşınabilir ve niş uygulamalar için potansiyeli mevcuttur [46]. Sodyum borhidrür, katalitik bir çözücü ayrışma reaksiyonu yoluyla hidrojen üretir. Sodyum borohidrürün hidrolizi (denklem (3.1)) en iyi çalışılmış solvasyon reaksiyonudur ve yaklaşık %10,8 ağırlıkça potansiyel gravimetrik hidrojen yoğunluğuna (GHD) sahiptir. Reaksiyon (1), reaktörde geniş bir hız aralığında ( $0,6 \text{ L.dak}^{-1}$ ) hidrojen üretmiştir; katı SB ve GHD kullanıldığında %9 ağırlığa kadar ve stabilize SB kullanıldığında yaklaşık %4 ağırlığa kadar ve ağırlıkça %100 hidrojen üretebilecek kadar çok yönlüdür [47].

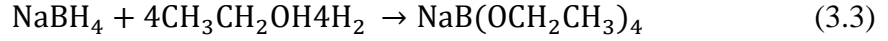


Su kullanımına bir alternatif olarak, alkoller etkili solvolitik ajanlar olarak önerilmiştir. Özellikle, metanoliz (SB'nin metanol ile reaksiyonu denklem (3.2)) yüksek potansiyel gravimetrik hidrojen yoğunluğu (GHD %4,9 ağırlık) ile sıfırın altında hidrojen üretimi olasılığı ve tepkime ürününün  $[\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4]$ ,  $\text{NaBO}_2$ 'de olduğu gibi reaktörleri tıkama eğilimi olmaması nedeniyle avantajlı olarak bildirilmiştir [48]. Şu anda, metanol kullanmayı amaçlayan bazı enerji teknolojileri geliştirme aşamasındadır.



Son zamanlarda etilen glikolün ( $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) bir çözücü ayrıştırıcı olduğu bildirilmiştir. Etilen glikol düşük sıcaklıklarda suyla reaksiyona girerek %4,2 ağırlıkta deneysel GHD'ye sahip hidrojen üretebilmektedir [49]. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), sodyum borhidrürün bir diğer çözücü ayrıştırıcısıdır. Biyolojik hammaddeden (biyoetanol) üretilebildiği için petrokimyasal hammaddelere olan bağımlılığı azalttığı düşünülmektedir. Sodyum borhidrürün etanolizasyonu (denklem (3.3)) ile alkol kullanımının avantajlarını (sıfırın altındaki sıcaklıklarda hidrojen üretimi, viskoz olmayan reaksiyon yan ürünleri) güvenli ve çevre dostu üretimle birleştirmektedir. Ancak etanolün sodyum borhidrürde ayrışmasının çok yavaş olduğu ve etanolün ağırlığının metanolden fazla olduğu, bunun da sistemin gravimetrik hidrojen

yoğunluğunun azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonun potansiyel GHD'si ağırlıkça %3,6'dır ve bu daha önce sodyum borhidrürün metanolizi için bildirilen ağırlıkça %3,4'lük en yüksek etkili GHD'ye yakındır [50]. Bu nedenle, sodyum borohidrürün etanololizi, başlangıçta polimer değişim membranlı yakıt hücrelerine (PEMFC'ler) güç sağlamak için hidrojen üretmenin bir yolu olarak araştırılmıştır.



$\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonuna kıyasla daha hızlı olan alkoliz reaksiyonu literatür incelendiğinde daha az çalışmanın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi hidroliz reaksiyonunun daha avantajlı olması değildir. Aksine alkoliz reaksiyonunun daha avantajlı olduğu durumlar bulunmaktadır.  $\text{NaBH}_4$  alkoliz reaksiyonu  $\text{NaBH}_4$ 'ün bir dizi reaksiyonla geri kazanılabilmesi, düşük sıcaklık şartlarında donma problemi olmadan kullanılabilmesi,  $\text{H}_2$  gazının birçok katalitik hidroliz reaksiyonuyla kıyaslandığında daha hızlı hidrojen salınımına sahip olması gibi avantajları sebebiyle hidroliz reaksiyonundan daha üstündür [44].

### 3.1. Sodyum Borhidrürün Alkolizi

Hidroliz reaksiyonu gibi metanoliz reaksiyonu da yakıt pili uygulamaları için ilgi çekici bir hidrojen kaynağıdır. Hidroliz reaksiyonu ile kıyaslandığında metanoliz reaksiyonu bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Katalitik olmayan metanoliz reaksiyonu 273 K'de hızlı bir reaksiyon kinetiğine sahiptir.
- Katalizsiz metanoliz reaksiyonunun hız sabiti, hidroliz reaksiyonuna göre daha yüksektir.
- Hidroliz reaksiyonu yan ürünlerinden farklı olarak metanoliz reaksiyonu yan ürünü olan  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$  reaktörde tıkanma problemi oluşturmaz.

Ayrıca metanolün düşük donma noktası  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında dahi hidrojen üretilebilmesine olanak sağlamaktadır [51].

$\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonu yan ürününün geri kazanımı maliyeti yüksekken metanoliz reaksiyonunu yan ürününün hidrolizi ile  $\text{NaBH}_4$  kolaylıkla geri kazanılabilmektedir.

Ayrıca hidroliz reaksiyon ısısının kararsız olması sistem tasarımında ve fizibilite çalışmalarında problem oluşturmaktadır. Alkoliz reaksiyonu oda sıcaklığında katalizör kullanılmadığı durumda bile daha hızlıdır ve de reaksiyon asit katalizörlerle hızlandırılabilir. Alkoliz reaksiyonunun dezavantajı ağırlıkça düşük hidrojen (metanoliz reaksiyonu %4,9 H<sub>2</sub> içerir) içeriğidir. Bir çalışmada NaBH<sub>4</sub> etilen glikolle alkoliz reaksiyonu sonuçları incelenmiş ve alkoliz reaksiyonunun hidroliz reaksiyonundan üstün ve eksik yanları belirtilmiş, hidroliz ve alkoliz reaksiyonlarının reaksiyon ısıları kıyaslanmıştır. Bu çalışmada zhang ve arkadaşları etilen glikolle alkoliz reaksiyonunun ısısını -227 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Aynı çalışmada hidroliz reaksiyonunun ısısı -210 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [52].

Alkoliz reaksiyonu birincil alkollerle gerçekleştirildiğinde daha hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu alkoller metanol, etanol ve etilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı alkollerdir. Alkoliz reaksiyonları kullanılan alkole göre sırasıyla metanoliz, etanoliz ve glikoliz olarak adlandırılmaktadır.

Tersiyer bütil alkol gibi kompleks alkollerle de alkoliz reaksiyonu gerçekleşir ancak bu reaksiyon çok yavaştır ve 24 saat içinde çok az miktarda H<sub>2</sub> gazı salınımı gerçekleşir. NaBH<sub>4</sub>'ün etilen glikolle rutenyum(II) klorür, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, demir(III) klorür, asetik asit, tartarik asit, hidroklorik asit, alüminyum folyo, silika jel ve bakır metali gibi asit katalizörlerle glikoliz reaksiyonu %95 hidrojen üretimi ile gerçekleşmektedir [53].

Alkoliz reaksiyonu reaksiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar bu reaksiyonun substrat konsantrasyonuna göre 1. dereceden, solvent konsantrasyonuna göre ise 2. dereceden reaksiyon kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir. Ramya ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda NiCl<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>B ve RuCl<sub>3</sub>'ün hidrojen üretiminde kullanılan etkili katalizörler olduğu belirtilmiştir [45]. Etilen glikolün alkoliz reaksiyonu gravimetrik %4,2 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. [53].

Alkoliz reaksiyonu üzerine yapılan çalışmada Co metali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine emdirme-kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış ve katalizörün etkinliği incelenmiştir. Ayrıca alkoliz reaksiyonunun yan ürününün (NaB(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) tekrar hidroliz reaksiyonuyla kolaylıkla geri kazanıldığı görülmüştür. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarının arttırılmasının katalizör etkinliğini arttırdığı gözlenmiş ve optimum kalsinasyon sıcaklığı Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için 600°C olarak belirlenmiştir. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

katalizörü alkoliz reaksiyonunu hızlandırırken hidroliz reaksiyonu üzerinde etki etmediği görülmüştür. Reaksiyon başlama süresi metanoliz reaksiyonu için kısalmıştır. Ayrıca bu çalışmada su-alkol farklı oranlarda karıştırılarak solvoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Solvoliz reaksiyonu  $\text{NaBH}_4$ 'ün aynı anda hem alkol hemde su ile reaksiyona sokularak gerçekleştirilen reaksiyona denilmektedir.

Alkol su oranının reaksiyon kinetiği üzerine etkisini açıklamak için su-su etkileşimi ve metanol-su molekülleri arasındaki etkileşimden Çeşitli çalışmalarda bahsedilmektedir. Su molekülleri karışım içerisinde hidroksil gruplarını çevrelemektedir ve bu sebeple su oranının yüksek olduğu karışımda metanolün hidroksil grupları su molekülleri tarafından tutularak metanoliz reaksiyonunu engellemektedir.

$\text{NaBH}_4$  ile metanol arasında gerçekleşen alkoliz reaksiyonu literatürde metanoliz olarak da geçmektedir. Metanoliz reaksiyonunda gravimetrik hidrojen yoğunluğu %3,4'tür.

Etanol alkoliz reaksiyonu olan bir diğer alkoldür. Biyolojik kaynaklardan (biyoetanol) üretimi mümkün olduğu için petrokimyasal malzemelere bağımlılığı azaltır ve daha çevreci bir prosestir. Ancak etanoliz reaksiyonunun çok yavaş olması ve etanolün metanole göre daha ağır olması sebebiyle gravimetrik hidrojen yoğunluğunu azaltması dezavantajlarıdır [51].

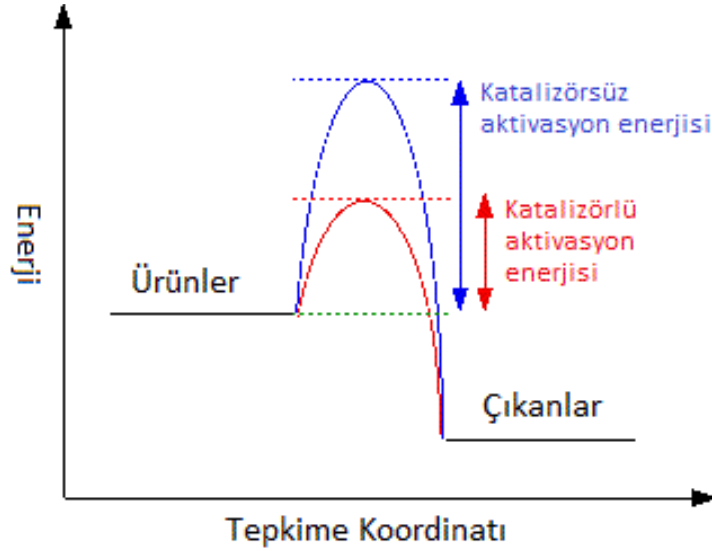
Arzac ve ark. tarafından  $\text{NaBH}_4$  etanoliz reaksiyonunun yakıt pilleri için uygunluğu ile ilgili yapılan çalışmada  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve asetik asitin etanoliz reaksiyonu performansı üzerine etkisi gözlemlenmiştir.  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  katalizörün reaksiyonu hızlandığı, metanol-etanol ve etanol-su çözeltilerinin sadece etanolle gerçekleştirilen reaksiyondan daha hızlı olduğu görülmüştür [52]. Çeşitli reaktanlarla  $\text{NaBH}_4$  hidroliz ve alkoliz reaksiyonları **Tablo 3.1**'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:**  $\text{NaBH}_4$ 'ün katalitik olmayan koşullarda alkollerle reaksiyonu [53].

Reaktan	Sıcaklık, °C	Süre	Reaktan Oranı
Su	25°C	24 saat	%50
Metanol	25°C	15 dakika	> %95
Etanol	25°C	30 dakika	> %95
t-bütül alkol	25°C	24 saat	Çok az
Etilen glikol	25°C	15 dakika	> %95
Propilen glikol	25°C	15 dakika	> %95

## 4. KATALİZÖRLER

Katalizörler kimyasal değişimlerin anahtarıdır. Çoğu endüstriyel sentez ve neredeyse tüm biyolojik reaksiyonlar katalizör gerektirir. Üstelik katalizörler çevrenin korunması yani emisyonun önlenmesi açısından en önemli teknolojidir. İyi bilinen bir uygulama otomotiv katalitik konvertörleridir. Katalizörler eski çağlardan beri kullanılıyordu ancak o zamanlar katalizörlerin temel prensipleri bilinmemekteydi. Örneğin şekerlerin etanole fermantasyonu ve etanolün asetik aside dönüşümü enzimler (biyokatalizörler) tarafından katalize edilir. Ancak katalizin sistematik bilimsel gelişimi yalnızca yaklaşık 200 yıl önce başlamış ve önemi bugün de artmaya devam etmektedir. “Kataliz” terimi ilk kez 1836 yılında Berzelius tarafından çeşitli ayrışma ve dönüşüm reaksiyonlarını tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. Katalizörlerin kimyasalların afinitesini etkileyen özel güçleri olduğunu ileri sürdü. Günümüzde geçerliliğini koruyan tanım Ostwald’ın (1895) tanımıdır ve buna göre ise katalizörler dengeyi bozmadan kimyasal reaksiyonları hızlandırırlar. Ostwald, katalizi fiziksel kimya yasalarıyla açıklanması gereken evrensel bir olgu olarak görüyordu. Daha önce katalizörün reaksiyon sırasında değişmediği varsayılıyordu. Ancak bugün, katalizörlerin katalitik proseslerde reaksiyona giren maddelerle kimyasal bağların oluşumunda rol oynadığını bilinmektedir. Kataliz bu nedenle döngüsel bir süreçtir. Bu döngü, tepkimeye giren maddelerin bir katalizör türüne bağlanması ve ürünlerin başka bir katalizör türünden salınarak orijinal durumlarına dönmesiyle meydana gelmektedir [54].

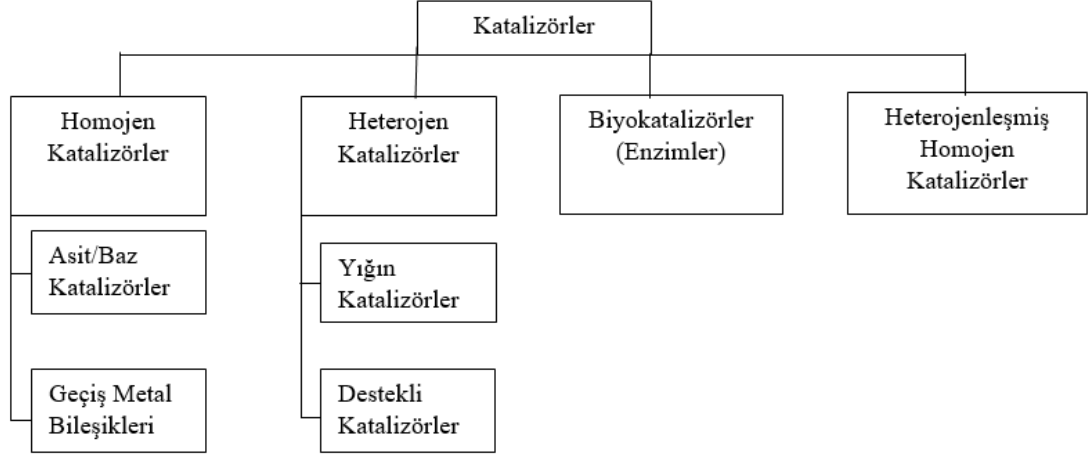


**Şekil 4.1:** H<sub>2</sub>O'nun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonu ve bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri grafiği [55].

Katalitik döngü Şekil 4.1'de gösterildiği gibi basitleştirilebilir. Çoğu durumda ara katalizör kompleksleri oldukça reaktiftir ve tespit edilmeleri zordur. Teorik olarak ideal bir katalizörün hiçbir zaman tükenmeyeceğini varsayılabilir, ancak gerçek dünyadaki durum teoriyle uyuşmuyor. Yarışan tepkimeler katalizörde kimyasal değişimlere neden olarak aktivitesinin azalmasına (katalizör deaktivasyonu) yol açmaktadır. Bu nedenle katalizörün rejenerasyonu veya eninde sonunda değiştirilmesi gerekmektedir.

#### 4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Homojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktifler aynı fazda yer almaktadır. Katalizör fazının tepkime fazından belirgin bir şekilde farklı olduğu durumdaki katalizörler, heterojen olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalizör genellikle katı halde olup gaz ve sıvı reaktiflerle temas etmektedir. Heterojen katalizörün en önemli özelliği, gaz ya da çözelti fazda bulunan reaktiflerin yüzeyine tutunmalarıdır. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması daha uygundur. Heterojen katalitik tepkimelerde akışkan fazdaki reaktif, katı katalizör üzerine geçmektedir. Heterojen katalitik tepkimelerde, seçilen aktif maddenin yüzeyinin kimyasal özellikleri çok daha önemlidir [56].



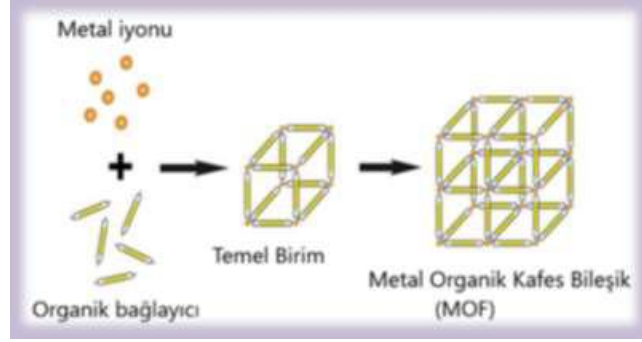
**Şekil 4.2:** Katalizörlerin sınıflandırılması [57].

Endüstriyel proseslerde; katalizör seçimi için 3 kriter önemlidir. Bu kriterler katalizörün seçiciliği, kararlılığı ve aktivesidir. **Şekil 4.2**'de gösterildiği üzere katalizörler homojen, heterojen, biyokatalizörler ve heterojenleşmiş katalizörler olarak 4 ana gruba ayrılabilir. Daha sonra ise bu katalizörler farklı sentez yöntem ve kaynaklarına göre alt gruplara ayrılabilirler.

## 4.2. Destekli Katalizörler

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunda yer almaktadırlar [57]. Destekli katalizörler katalitik olarak aktif materyaller içerir ve bunların büyük bir bölümünü metaller oluşturmaktadır. Bu katalizörler granül, pelet, halka ve farklı geometrilerde olabilirler. Destekler yalnız başına kullanıldıklarında katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın homojen ve iyi bir yayılım ile tutunduğu yüzeylerdir. Destekli katalizörlerin katalitik aktivite üzerindeki etkileri reaksiyona ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Özellikle zayıf katalizörlerin mekanik gücünü iyileştirmek için destekler kullanılırlar. Destekler aynı zamanda aktif yapının kararlılığına da yardımcı olurlar. Genellikle beraber çöktürme veya emdirme yöntemi ile hazırlanmaktadır [58].

### 4.2.1. Metal-Organik Çerçevesler



Şekil 4.3: Metal-organik kafes bileşik.

Yüksek performanslı heterojen katalizörlere, modern toplumdaki her geçen gün artan enerji ihtiyacından dolayı talep artmaktadır [59]. Bu katalizörlerin yüksek aktiviteye, aktif bölgelerinin iyi yapılanmış olmalarına ve hafif reaktif koşullara sahip ve maliyet açısından da uygun olmaları gerekmektedir [60]. Bu gereklilikler, baz-metal katalizörlerin aktivitesini iyileştirmek için aktif bölgeler oluşturmak üzere çeşitli yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır [61], [62]. Son araştırmalar, metal-metal oksit/nitrür arayüzlerinin geometrik, elektronik ve kimyasal etkileşimlere dayalı sinerjik etkiler yoluyla içsel katalitik aktiviteyi artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir [63]. Ancak bu arayüzlerin sınırlı aktif bölgeleri, zayıf yapısal kontrolü ve zorlu oluşum koşulları vardır ve bu da yaygın uygulamaları için ciddi zorluklar yaratmaktadır [64]. Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), büyük kimyasal değişkenliğe ve belirgin yapısal ayarlanabilirliğe sahip yeni bir gözenekli malzeme türüdür [65]. Kafesteki çok sayıda açık metal düğüm, diğer aktif türlerle aktif katalitik arayüzlerin oluşumu için fırsatlar sağlayabilmektedir [66]. Son çalışmalarda metal nanoparçacıkların (NP'ler) MOF boşluklarına(kanallarına) dahil edilmesinin, katalitik arayüzler oluşturmak için etkili bir strateji olduğunu göstermiştir [67]. MOF'ların esas olarak metal nanoparçacıklarını (NP'leri) kapsüllemek ve stabilize etmek için destek görevi gördüğü veya reaktanların adsorpsiyonunu ve difüzyonunu kolaylaştırmak amacıyla metal NP'lerin elektronik özelliklerini değiştirdiği çeşitli arayüz mekanizmaları önerilmiştir. Bu durum, dolaylı olarak katalize dahil olduklarını göstermektedir. Ancak, MOF'ların yüklü metal NP'lerle etkileşime girme olasılığı daha düşüktür. Açıkta kalan metal düğümler yalnızca iyonlara ev sahipliği yapmakla kalmaz, aynı zamanda dahili reaksiyon bölgeleri olarak da işlev görür. Bu nedenle, çift

aktif bölgeye sahip metal NP/MOF katalizörleri, reaksiyon süreci sırasında performansı önemli ölçüde artırabilir. Bugüne kadar, bu önemli metal NP/MOF arayüzey yapılarının üretimi hakkında çok az rapor yayınlanmış olup, yalnızca iki aktif bölgeye sahip tüm inşa edilmiş arayüzler büyük ölçüde sinerjistik değildir ve ikili reaksiyonlara izin vermezler [68].

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar); büyük özgül yüzey alanları ve gözenekli yapıları nedeniyle araştırma için yüksek oranda ilgi çekmiştir ve kataliz, adsorpsiyon, gaz yakalama ve azot alanlarında yaygın olarak incelenmiştir [69]. Son yıllarda çok sayıda raporda MOF'ların güneş enerjisiyle hidrojen üretimi için çok yönlü bir yöntem olarak potansiyeli vurgulanmıştır. Yüksek gözenekliliğe ve yüksek oranda katalitik moleküler üniteye sahip iki boyutlu metal-organik çerçeve bileşikler enerji sektöründe büyük ilgi görmektedir [70]. Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), metal iyonlarının veya kümelerinin organik bağlayıcılarla koordinasyonu ile bir araya getirilen kristal gözenekli malzemelerdir [71]. MOF'lar, gözenekleri içindeki doğal sınırlama etkisi nedeniyle floresan sensörler olarak daha çekici ve umut verici hale gelir; bu da konak-misafir etkileşimini artırır ve yüksek hassasiyet, hızlı tepki süresi ve kolay görselleştirme ile yanıt vermektedir [72].

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), düzgün gözenekli destekler içinde koordineli olarak doymamış tek metal alanları veya açık metal alanları (OMS) oluşturmak için çok yönlü uygulamalar sunduğunu kanıtlamıştır. MOF'lar, iyi tanımlanmış yapılar, kimyasal ve yapısal olarak tekdüze aktif bölgeler ve moleküler yapı taşlarının dikkatli seçimi yoluyla rasyonel tasarım ile karakterize edilir [73].

Bir MOF içindeki bireysel alanlar, düğümler veya bağlayıcılar üzerinde hareketsizleştirilmiş elemanlar veya kapsüllenmiş türler olarak tasarlanabilir. MOF'lar içerisinde reaktif OMS üretimi, yüksek performanslı homojen katalizörlerinkine benzer bir yerel ortam sağlayabildikleri için en çekici stratejilerden biridir [74]. MOF'ların uzun menzilli düzeni, geleneksel katı desteklerin yapısal değişkenliğini ortadan kaldırır ve reaksiyon seçiciliğini ayarlamak, yapı-özellik ilişkilerini belirlemek için kimyasal fonksiyonel grupların hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanır. Ayrıca, OMS'lerin lokal ortamında bulunan oksijen içeren karboksilat grupları gibi kimyasal fonksiyonel gruplar, bireysel metal atomlarına ek olarak aktif atomlar sağlayarak moleküler adsorpsiyonu, aktivasyonu, reaksiyonu ve desorpsiyonu

destekler. Bu ileri uygulamaların gerçekleştirilmesi büyük ölçüde kullanılan malzemelerin iyileştirilmesine bağlıdır.

Son yıllarda, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) üzerine yapılan araştırmalar, önde gelen birçok dergide yayınlanan çok sayıda makalenin de kanıtladığı gibi, malzeme ve kimya dünyasında en aktif araştırma alanlarından biri haline gelmiştir [65]. Genel olarak MOF'lar, farklı metal kümeleri veya iyonlarının organik ligandlarla birleştirilmesiyle doğrudan tasarlanıp sentezlenebilir. Çerçeve yapısı X-ışını, senkrotron ve/veya nötron kırınımı teknikleri kullanılarak karakterize edilebilir. Çok yüksek gözeneklilikleri, kontrol edilebilir gözenek boyutları, kristal yapıları ve son derece düzenli mimarileri nedeniyle MOF'lar gaz çıkarma ve enerji dönüştürme süreçlerinde etkili bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca, MOF'ların diğer işlevsel malzemelerle (örneğin, yarı iletkenler, grafen) uygun kombinasyonu, işlevsel birimler arasındaki sinerjik etkiler nedeniyle bireysel bileşiklerden daha iyi performans gösteren iyileştirilmiş kompozit malzemelere yol açabilmektedir. Ayrıca, nanoyapılı MOF'lar, karbon bazlı malzemelerden düzenli gözenekli yapılara sahip metal bazlı malzemelere kadar çeşitli nanomalzemelerin üretimi için yaygın olarak araştırılmıştır (örneğin oksitler, karbürler, kalkogenitler ve fosfitler) [67]. MOF türevlerinin geliştirilmesi, MOF bazlı malzemelerin yapıların optimize edilmesinde ve bileşenlerin özelleştirilmesinde dikkate değer avantajlarını göstermeye devam etmektedir.

#### **4.2.2. MOF Uygulama Alanları**

MOF'lar iki ana yapısal birimden oluşmaktadır. Bu benzersiz özellikleri ile MOF'ları fazlaca oldukça yönlü olan ve muhtelif şekil, ebat ve işlevler sergileyebilen hususi bir araç-gereç kategorisi haline getirmektedir. Ayrıca, kalıcı gözenekliliğe sahip MOF'lar öteki gözenekli malzemelere bakılırsa daha yaygın ve çeşitlidir. Şimdiye kadar 100.000'den fazla değişik MOF sentezlenmiş ve incelenmiştir. MOF'ların özgül yüzey alanı, karbon ve zeolit benzer biçimde geleneksel gözenekli malzemelerin özgül yüzey alanını aşarak 1.000 ila 10.000 m<sup>2</sup>/g'a kadar ayarlanabilmektedir. Bu özellikler MOF'ları gaz depolama ve kataliz için öncü adaylar haline getirmektedir.

##### **4.2.2.1 Hidrojen Enerjisi Uygulaması İçin MOF Tabanlı Malzemeler**

Hidrojen, ideal bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmakta ve hidrojen ekonomisi fosil yakıtların tükenmesi ve modern toplumdaki çevre sorunlarının giderek kötüleşmesi

sorunuyla başa çıkabilmek için en umut verici çözümlerden biri olarak görülmektedir. Hidrojenin gravimetrik yanma ısı, 120 MJ/kg ile benzininkinden (44,5 MJ/kg) daha yüksektir bu da enerji salınımından sonra sadece su buharı gibi temiz bir yan ürün vermesini sağlamaktadır. Bu avantajları sayesinde hidrojen enerjisi, araç motorlarında yakıt olarak önemli bir aday olarak ortaya çıkmaktadır ve hidrojen depolama ile hidrojen evrim reaksiyon (HER) konuları büyük oranda ilgi çekmektedir.

Hidrojen depolama alanında "MOF" (Metal-Organik Çerçevesel) kavramı, gaz adsorpsiyonu ve depolama kapasitesini iyi bir şekilde tanımlamaktadır. MOF'ların yapısal optimizasyonu ve hidrojen depolama potansiyeli üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. 2002 yılında, ABD hidrojen depolama konusundaki araştırmaların desteklenmesi için bir DOE (Enerji Bakanlığı) girişimi başlatmış ve bu çalışmalara yeni bir yön vermiştir. 2003 yılında MOF-5'in hidrojen depolama kapasitesini duyurduğundan bu yana, hidrojen depolama için yüzlerce MOF tasarlanmış ve geliştirilmiştir.

MOF'lar, yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek düşük yoğunlukları sayesinde, gravimetrik H<sub>2</sub> depolamada mükemmel bir kapasite sunmaktadır. Şu ana kadar elde edilen en yüksek H<sub>2</sub> gravimetrik alımı rekoru, karbon ve zeolit bazlı malzemelerin performansını aşarak MOF-210'dadır. 80 bar ve 77 K'de %17,6 ağırlık sunmaktadır. Ancak, MOF-210'nun rekor performansı dahi DOE'nin mevcut hidrojen depolama hedeflerine ulaşamamaktadır. MOF-210; kütle bazında %5,5 ağırlık H<sub>2</sub> alımı sağlamakta ve 100 bar altında 233 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda 40 g/L hacim bazında enerji kapasitesi sunmaktadır.

MOF'ların tasarımı ve yapısal optimizasyonu alanındaki teknolojiler sürekli geliştirilmeye çalışılmasına rağmen hedeflenen süreye ulaşmak zor görünmektedir. Bunun temel nedeni; H<sub>2</sub> depolamasındaki adsorpsiyon kuvvetinin Van der Waals zayıf etkileşimine dayanması ve bunu da artan sıcaklıklarda zayıf hale gelmesidir. Araştırmacılar, hidrojen molekülleri ve MOF'lar arasındaki etkileşimi arttırabilmek için MOF matrislerine açık metal alanları gibi ek alanlar ekleyerek bu sorunu çözmeye çalışmışlar ve bu da izosterik ısının arttırılması ile sonuca ulaştırılmıştır [74].

#### 4.2.2.2 Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi

Son yıllarda, suyun elektrokimyasal indirgenerek hidrojen molekülleri üretilmesi üzerine çok sayıda araştırma yürütülmektedir. Reaksiyonun aşırı potansiyelini azaltmak ve istenen katalitik akım yoğunluğunu elde etmek amacıyla etkili bir elektrokimyasal katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır.

MOF bazlı malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen elektrolitik su ayrıştırması yoluyla verimli hidrojen üretimi, temiz ve yenilenebilir yakıtların elde edilmesi için önemli stratejilerden biri olarak öne çıkmaktadır. MOF'a katalitik olarak aktif bölgelerin entegre edilmesiyle,  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'lik bir akım yoğunluğuna ulaşmak için 238 mV'luk (geri dönüşümlü hidrojen elektroduna (RHE) göre) düşük bir aşırı potansiyel yeterli olmaktadır. Bu değer, doğrudan biriktirilen Ni-S sisteminde gözlenen 560 mV'a kıyasla oldukça düşüktür.

Ayrıca, MOF öncüllerinden yararlanarak hidrojen evolüsyon reaksiyonu (HER) için elektrokimyasal katalizörler geliştirmek amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin, NENU-5 ( $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ; BTC = benzen-1,3,5-trikarboksilik asit), inert bir gaz atmosferinde sentezlenmiştir. Elde edilen  $\text{MoC}_x$  elektrokatalizörleri, hem alkali hem de asidik ortamlarda yüksek katalitik aktivite sergilemektedir. Alkali çözeltide elde edilen Tafel eğimi, aynı koşullarda kullanılan ticari Pt/C katalizöründen daha düşük olup  $59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

Başka bir çalışmada, hibrit zeolit-imidazolat iskeletinden (HZif) doğrudan türetilmiş üç boyutlu (3B)  $\text{MoC}_x$  tabanlı bir elektrokatalizör ( $\text{MoCN-3D}$ ) geliştirilmiştir. Bu yeni tasarım yalnızca HZif'in avantajlarını korumakla kalmamakta, aynı zamanda sıfır boyutlu (0D)  $\text{MoC}_x$ 'i üç boyutlu grafit karbon matrisine, geniş yüzey alanına ve yüksek oranda dağılmış aktif nitrojen bölgelerine entegre etmektedir.  $\text{MoCN-3D}$ , HER için ticari Pt/C katalizörüne kıyasla üstün elektrokimyasal performans göstermektedir.

$\text{MoC}_x$  nanoparçacıkları ile gözenekli karbon matrisi arasındaki bağlantıların, hibrit sistemin Fermi seviyesini etkili bir şekilde değiştirebileceği ve HER sırasında proton adsorpsiyonu ile indirgenme bariyerini sinerjik biçimde azaltabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bol miktarda bulunan birinci sıra geçiş metalleri esaslı elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performansı da son yıllarda önemli ölçüde gelişmiş; bu gelişimde MOF türevli malzemeler belirleyici bir rol oynamıştır [75].

Nikel parçacıklarının MOF'tan türetilmiş ultra ince karbon kafesler içinde kapsüllenebileceği ve bunun düşük aşırı potansiyelerde etkili su elektrolizi yapılmasına olanak tanıdığı bildirilmiştir. Bu akıllı tasarım, aktif metal nanoparçacıklarını oksidasyondan korumakla kalmaz, aynı zamanda elektronları metal çekirdekten uzaklaştırarak karbon kafesinin işlevselliğini de önemli ölçüde artırır. Zhang ve arkadaşları, karbon kafesinin yüzeyini azot ve bor atomlarıyla süslemişlerdir. Bu iki katkı maddesi arasındaki bağlar, karbon yüzeyinde geometrik kusurlar oluşturarak yalnızca ek aktif bölgeler yaratmakla kalmaz, aynı zamanda hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerjisini ( $\Delta G_{H^*}$ ) sıfıra yakın bir değere getirerek katalitik performansı iyileştirir.

#### **4.2.2.3 Süperkapasitörler için MOF Tabanlı Malzemeler**

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları ve mükemmel hız performanslarıyla enerjiyi depolamanın hızlı ve verimli bir yolunu temsil etmektedir. Enerji depolama mekanizmasına bağlı olarak, süperkapasitörler temel olarak üç kategoriye ayrılmaktadır.

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler); karbon elektrotlara veya bunların türevlerine dayalı bu sistemler, elektrot yüzeyinde elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu yoluyla yük depolar. Bu kapasitörler, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla çalışmaktadır.

Psödokapasitörler türü kapasitörlerde yük,  $RuO_2$ ,  $MnO_2$  veya metal nitrürler/karbürler gibi malzemelerin yüzeyinde, tersinir Faradaik reaksiyonlar yoluyla depolanır. Faradaik süreçler sayesinde daha yüksek özgül kapasitans değerleri elde edilebilmektedir.

Hibrit süperkapasitörlerde ise yüksek enerji yoğunluğu ve düşük güç tüketimi arasında denge kurmak amacıyla, pil benzeri elektrotlar (örneğin  $Li^+/Na^+$  iyon tipi) kapasitif elektrotlarla birleştirilir. Böylece hem enerji hem de güç yoğunluğu avantajı sağlanabilmektedir.

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı; elektrot malzemesinin gözenekliliği, yüzey alanı, elektroaktif türlerin boyutu ve kristalliliği ile doğrudan ilişkilidir.

MOF'lar (metal-organik çerçevesler), hem metal hem de organik bileşenler içermeleri nedeniyle gözenekli yapılara sahip malzemelerdir. Bu yapılar, özellikle EDLC ve hibrit süperkapasitörler (HSC'ler) için geniş yüzey alanları ve yeterli elektroaktif bölgelere olanak tanır. Karbon bazlı EDLC'ler; hafiflik, hızlı şarj/deşarj kabiliyeti ve çift yönlü (bipolar) çalışmaya uygunluk gibi avantajlara sahiptir.

MOF'ların çeşitli kimyasal yapıları, optimize edilmiş bileşimlere sahip nanoporöz karbon (NPC) türevlerinin elde edilmesini mümkün kılar. NPC üretimi için karbon kaynağı olarak MOF-5 kullanılmıştır. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde sentezlenen karbon el elektrot, 5 mV·s<sup>-1</sup> tarama hızında 204 F·g<sup>-1</sup> özgül kapasitans değeri sergilemiş ve bu da MOF türevi NPC'lerin EDLC uygulamalarındaki yüksek performansını göstermiştir [76].

Daha sonra, çubuk benzeri MOF-74'ün termal dönüşümüyle tek boyutlu (1D) karbon nanorodlar elde edilmiştir. Bu nanorodlar, 10 mV·s<sup>-1</sup> tarama hızında 193 F·g<sup>-1</sup> özgül kapasitans sergilemiş; ancak tarama hızının artmasıyla kapasitansın yaklaşık %35 oranında azaldığı gözlemlenmiştir.

İçi boş nanomalzemeler, katı yapıları olanlara kıyasla aktif bölge ile elektrolit arasındaki temas alanını artırarak süperkapasitör performansını iyileştirme potansiyeline sahiptir [77].

**Tablo 4.1:** MOF'ların yapıları ve performansları [77].

Malzemeler	MOF Türü	Yapı	Uygulama Alanı	Performans
MOF-210 Bozulmamış MOF	MOF-210	Partikül	Hidrojen Depolama	80 bar ve 77 K'de ağırlıkça %17
MOF-253-Pt Bozulmamış MOF	MOF-253	Partikül	Fotokatalitik HER	Kuantum Verimliliği: %1,63
Karbon-MoC MOF türevi	NENU-5	Nano-oktahedra	Elektrokatalitik HER	Tafel eğimi: 59Mv.dec <sup>-1</sup>
MOF-74-Mg Bozulmamış MOF	MOF-74-Mg	Partikül	CO <sub>2</sub> depolama	1 atm ve 296 K'de ağırlıkça %35,2

**Tablo 4.1'in devamı:**

UiO-66/ONNSS Kompozit	UiO-66	Çekirdek-kabuk yapısı	Fotokatalitik CO <sub>2</sub> indirgemesi	CO verimi: %59,4 mol·g <sup>-1</sup> CN
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> TCPP-Co Bozulmamış MOF	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -TCPP	İnce film	Elektrokatalitik CO <sub>2</sub> indirgemesi	Fardik verimlilik: CO için %76
Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (carboxylate) <sub>12</sub> Bozulmamış MOF	Zr Tabanlı MOF	Partikül	Fotokatalitik OER	TOF:04
Nikel fosiller MOF Türevi	PBA	Plaka benzeri	Elektrokatalitik OER	Set potansiyeli: 1.48 V
Co-C@Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> MOF türevi	Zif-67	Çift kabuklu nanokafes	Elektrokatalitik OER	Set Potansiyeli: 0.96V
CNT'ler/Ko-karbon MOF türevi	Zif-67	Hiyerarşik boru yapısı	Lityum piller	1281 mA·saat·g <sup>-1</sup>
Ni-Co/CoO/N-karbon MOF türevi	Ni-Co-Zif	Mezogözenekli yapı	Sodyum piller	500 mA·g <sup>-1</sup> akımda 218 mA·saat·g <sup>-1</sup>
CHOLDH-MOF	Zif-67	Çift kabuklu nanokafes	LU-S Piller	Ağırlıkça %75 sülfür içerir
NiS MOF'tan Üretilmiştir	Ni-Co PBA	İçi boş nanokafes	Süper Kapasitörler	1.0 A·g <sup>-1</sup> akımda 2112 Fg <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub> /Zif-8-MOF Kompozit	Zif-8	Çekirdek-kabuk yapısı	Güneş Pilleri	Voc66 mV'ye arttırıldı

Elektroğrılmış Zif-8/poliakrilonitril (PAN) kompozit öncüsünün kolay karbonizasyon işlemi yoluyla EDLC'ler için hiyerarşik içi boş karbon yapıları hazırlamak için etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir. Elektroğrılmış PAN içerisine ultra ince Zif-8 nanokristallerinin gömülmesiyle oluşan kompozit, karbonize edilmiş ve doğrudan birbirine bağlı azot katkılı içi boş karbon nanopartiküllerinden (HPCNFs-N) oluşan hiyerarşik gözenekli bir nanoyapı oluşturarak fiber haline dönüştürülebilmektedir.

### 4.2.3. Zn-Mofların Sentezi

Zn-MOF'ların hazırlanmasında hidrotermal yöntemler kullanılabilir. Örneğin, karboksilat ve N-donör ligandları kullanan bir çalışmada, çift ligand stratejisi kullanılarak üç farklı Zn-MOF sentezlenmiştir. Sentezlenen Zn-MOF'ların emisyon spektrumu analizleri incelendiğinde, üçünün de çözücü çeşidine bağlı olarak farklı emisyonlar sergilediği gözlemlenmiştir. Floresan söndürme etkisiyle nitroaromatik bileşiklerin oldukça hassas bir şekilde tespit edilmesine olanak tanımaktadır [78]. Floresan söndürme etkisi, elektron çeken nitro bileşiği ve elektron veren MOF tarafından meydana getirilmektedir. Böylelikle nitro-ikameli kimyasalları tespit etmede potansiyel olarak kullanılacak elektron açısından zengin lüminesan MOF'ları hazırlamak için bir yöntem sağlar. Tereftalik asit ve çinko nitratin, çekirdek metal iyonu olarak  $Zn^{2+}$  içeren bir MOF türü olan MOF-5'i oluşturmak için optimize edilmiş bir hidrotermal işlemde kullanıldığı bildirilmiştir [79]. Zeolitik imidazolat iskeletler (Zif'ler), basit imidazolat ligandları ile bağlanan  $MN_4(M)Co$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  vb'den oluşmaktadırlar. Bunlar, tetrahedral kümelerden oluşan yeni bir nano gözenekli bileşik sınıfıdır [79]. Zif'ler, geleneksel MOF'ların ayarlanabilir gözenek boyutuna ve kimyasal işlevselliğine sahip metal-organik çerçevelerin (MOF'lar) bir alt ailesidir. Aynı zamanda zeolitlerin kimyasal stabilitesine ve zengin yapısal çeşitliliğine de sahiptir [80]. Bu özellikleri sayesinde Zif, hidrojen depolama uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, diğer MOF'lar üzerine yapılan çok sayıda kapsamlı çalışmanın aksine  $H_2$ -Zif etkileşimlerinin doğası ve hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon modu ile ilgili şimdiye kadar hiçbir deneysel veri yayınlanmamıştır. Bu tür temel araştırmalar, bu yeni Zif malzeme sınıfını pratik hidrojen depolama uygulamaları için optimize etmenin anahtarıdır. Özellikle ana adsorpsiyon bölgeleri ve bunların bağlanma enerjileri, belirli bir sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon özelliklerini belirleyen sistemin temel özellikleridir [81].

Zif-8, SOD (sodalit) zeolit yapısına ( $Zn(MeIM)_2$ , MeIM) 2-metilimidazolat) sahip tipik bir Zif bileşiğidir 4 ve 6 halkalı  $ZnN_4$  kümelerinden oluşur Nanogözenek yalnızca altı halkalı huni şeklindeki bir kanaldan erişilebildiği için  $H_2$  moleküllerinin nasıl adsorplandığı, birincil bağlanma yerlerinin nerede bulunduğu ve bağlanma enerjilerinin ne olduğu belirsizliğini korumaktadır. Bu sebeple, nötron tozu kırınımı verilerinin diferansiyel Fourier analizini birinci prensip hesaplamalarıyla birlikte kullanılarak incelendiğinde şaşırtıcı bir şekilde güçlü adsorpsiyon bölgelerinin

çoğunun  $ZnN_4$  tetrahedronlarının üçgen yüzeylerine (yani metal bölgelerine) değil, doğrudan organik bağlayıcılara bağlı olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre ise metal oksit tetrahedronların yüzlerinin genellikle birincil adsorpsiyon bölgeleri olduğu diğer MOF'lerden farklı olduğu belirlenmiştir. Yüksek  $H_2$  yüklemesinde, Zif-8 yapısı, yeni, oldukça simetrik üç boyutlu (3B) birbirine bağlı  $H_2$  nanokümelere biçiminde  $28^\circ$ 'e kadar  $H_2$  molekülünü (yani %4,2 ağırlık) barındırabilmektedir. Zif-8, solvotermal bir yöntem kullanılarak sentezlenebilmektedir. Üç boyutlu metal-organik çerçevelerin (MOF'lar) bir alt sınıfı olan Zif-8, zeolitlerin topolojisine benzer tetrahedral çerçeveler oluşturan imidazolatlardan (organik bağlayıcılar) ve geçiş metal iyonlarından ( $Zn^{2+}$ ) oluşur. Zif'lerden türetilen malzemeler kimyasal olarak ve mekanik olarak kararlıdır ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler, bu da onları elektrokimyasal katalizörlerde geniş bir uygulama yelpazesine uygun hale getirir. Zif-8 kristallerinden elde edilen PC üzerine kobalt biriktirilerek Co/PC sentezlenmiştir. Co/PC'nin kobalt parçacıklarıyla sarılmış karbon tabakası, gazın oksijen reaksiyonları için aktif bölgelere ulaşması için bir yol oluşturur. Ayrıca, bu gözenekli nanomalzeme (Co/PC) yüksek özgül yüzey alanı ve büyük gözenek hacmi sergiledikleri gözükmektedir.

MOF'ların alt familyası olan zeolitik imidazol çerçeveler (Zif) son birkaç yıldır gözenekli malzeme bilimi için yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları sayesinde yükselişe geçmiştir. Bu malzemelerin yapıları zeolitler ile izomorftur. Zif'ler kimyasal ve ısı kararlılığına sahip malzemelerdir. Gaz adsorpsiyonları, termal ve kimyasal kararlılıkları ile çok avantajlı olan bu yapılar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [82]. Zif yapılarında,  $Zn^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  gibi metal iyonları protonlarından arındırılmış imidazol halkalarının atomları ile bağlantılıdır. Zif'ler metal iyonları ile imidazol yapıların bağlanması ile farklı topolojilerin işlevsel hale getirilmesi ile sentezlenebilmektedir [83]. Bu önemli tasarım özelliği sentetik gözenekli kristaller olan bu yeni sınıfın büyümesine olanak sağlamıştır. İmidazolun farklı fonksiyonel grupları  $-CH_3$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-CN$ ,  $-CHO$  ve  $-NH_2$  bağlanmasıyla farklı Zif'ler oluşturulabilmektedir. Bunların sonucunda Zif-7, Zif-11, Zif-68, Zif-8 gibi birçok farklı topoloji, gözenek ve kimyasal yapıya sahip Zif sentezi gerçekleştirilmektedir. Katalizör, algılama, elektronik cihazlar ve ilaç salımı gibi alanlarda eskiden beri kullanılan Zif'lerin membranla ayırma süreçlerinde kullanımını içeren yeni araştırmalar sayesinde gaz ayırımında da kullanılabileceği konusunda çalışmalar başlatılmıştır [84].

#### 4.2.4. Zif-8 Karbonizasyonu

MOF'lerden elde edilen karbonlar, büyük özgül yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık, yüksek gözeneklilik ve gözenek kontrol edilebilirliği gibi benzersiz avantajlara sahiptir. Bu özellikler ise bunları elektrotlarda ve enerji depolama malzemesi olarak kullanım için ideal hale getirmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon süreci sırasında bu tür esnek karbon malzemeler yük transferi için birbirine bağlı kanallar sağlayabilmektedir. Üstelik MOF'tan elde edilen karbon, işlevsel malzemeler oluşturmak için diğer malzemeler veya elementlerle kolayca modifiye edilebilir ve böylelikle uygulama yelpazesi de daha fazla genişlemektedir [85]. Özellikle çinko bazlı MOF'lara dayalı gözenekli karbonlar için, indirgenmiş çinko, gözenek özelliklerini uyarlamak ve karşılık gelen enerji yoğunluğunu ve kütle yüklemesini optimize etmek için farklı deneysel koşullar altında buharlaştırılabilir. Çinko esaslı MOF, zeolitik imidazolat iskelet (Zif-8), yeni gözenekli 3 boyutlu malzemelerden biridir. Bu nedenle, genellikle gözenekli karbonun hazırlanmasında yararlı bir şablon olarak kullanılmaktadır [86]. Lityum-iyon pillerde anot olarak kullanılan kompozit, yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü ve mükemmel hız kabiliyeti ile önemli ölçüde iyileştirilmiş elektrokimyasal özellikler sergilemektedir. Yüksek iletkenliğe sahip Zif-8 türevi karbon, elektrokimyasal aktiviteyi artırabilir ve karbon malzeme içindeki gözenekler nedeniyle hacim değişimini azaltabilmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda yerinde büyüme ve ardından termal tavlama yoluyla sandviç benzeri bir morfolojiye sahip Zif-8 türevi N-doplanmış karbon modifiyeli grafen nano tabakalarını (NCG'ler) hazırlamışlardır [87]. Kompozit malzeme 30-50 nm karbon nanopartiküllerden ve bir grafen alt tabakadan oluşmaktadır. Hazırlanan NCG kompozit elektrot, azot katkısı ve geniş yüzey alanı sayesinde süperkapasitörler için iyileştirilmiş özgül kapasitans, kararlılık ve hız kapasitesi sergilemektedir.

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), özellikle zeolitik imidazolat çerçeveler (Zif'ler), zeolitlere benzer yani gözenekli ve üç boyutlu malzemelerdir. Karbon ve nitrojen ligandları açısından zenginlerdir ve geçiş metal iyonları açısından da durumları uygundur. Bunlar geçiş metalleri içerir ve azot katkılı gözenekli karbon malzemelere verimli piroliz için uygun kendi kendini feda eden öncüllerdir [85]. Geçiş metallerinin aktif bölgeleri katalitik reaksiyonlarda aktif bölge olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra, bol miktarda bulunan azot bölgeleri karbon atomlarının yükünü ve spin

yoğunluğunu değiştirebilmektedir. Örneğin; metallerin katalitik performansı, elektriksel iletkenliklerinin ve elektron hareketliliğinin artırılmasıyla iyileştirilebilmektedir [86]. Gözenekli azot katkılı karbondan yapılmış MOF'lara gömülü Fe, Co, Ni, Mo ve Cu nanoparçacıklarını sentezlenerek AB'den hidrojen üretimi için mükemmel katalitik hidroliz gösterilmiştir. Basit bir kiral MOF Co(salen)'in karbonizasyonu ve ardından amonyak boran ile hidroliz yoluyla gözenekli nitrojen katkılı karbon üzerinde Co nanopartiküllerini hareketsizleştirerek ve dakikada 5,6 mol H<sub>2</sub> mol/metal hızında oldukça kararlı hidrojen üretmektedirler [88]. Bu malzemeler çoğunlukla doğrudan Zif'lerden türetilmesine rağmen, genellikle düşük katalitik aktivite ve geri dönüşüm kararlılığı gösterirler. Zif'ler arasında, yüksek özgül yüzey alanı ve kristaliniteye sahip olan ZnCo-Zif, Co-Zif ve Zn-Zif'in bir karışımıdır [85]. Öncelikle Zn ilavesi Co atomları arasındaki mesafenin daha iyi kontrol edilmesini sağlayarak nanopartiküllerin oluşumunu teşvik etmekte ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyondan sonra bunların kümeleşmesini önlemektedirler. Böylece onları katalitik aktivite için uygun hale getirmektedirler [86]. Başka bir açıdan bakıldığında, ZnCo-Zif tek adımda karbonizasyonla manyetik azot katkılı karbon kompozitlere karbonize edilebilmektedir.

Manyetizmanın, karbon yüzeyinde oluşan ve havada kolayca Co<sup>+2</sup>'ye oksitlenen metalik Co'dan kaynaklandığı düşünülmektedir [87]. Yüksek azot içeriklerinde gözlenen manyetik özellikler, ZnCo-Zif yapısında bulunan imidazolün varlığından kaynaklanmaktadır. Böylece nanomalzemelerin manyetik olarak ayrılmasını sağlayarak katalizör ayırma ve geri dönüşümünü kolaylaştırır ve katalizör kütle kaybını önlemektedir. Aynı zamanda katkılanmış azot, karbon atomlarının yük ve spin yoğunluğunu değiştirerek metali daha iletken hale getiriyor ve katalitik performansını iyileştiriyor. Co'ya bir bimetallik alaşım oluşturmak için başka bir geçiş metalinin eklenmesi, iki farklı metal arasındaki elektronik yapılarıdaki dengesizlik ve sinerjik etkilerden kaynaklanan katalitik aktiviteyi artırabilmektedir [85]. Geçiş metallerinin düşük maliyeti, alaşımların mükemmel katalitik performansı ve karbonize ZnCo-Zif'in avantajları göz önüne alındığında, ZnCo-Zif'ten elde edilen azot katkılı, karbon sabitlenmiş, dağılmış bimetallik NiCo alaşım nanopartikülleri AB hidrolizi için mükemmel katalitik aktivite göstermesi beklenmiştir. Ancak, AB hidrolizi için NiCo azot katkılı karbon (NiCo-NC) alaşımlarının hazırlanmasında ZnCo-Zif'lerin kullanılmasına yönelik araştırmalar henüz yeni başlamaktadır. ZnCo-Zif içerisine bir

nikel kaynağı eklenerek ve daha sonra karbonize edilerek ve indirgenerek, dodekahedral morfolojiye sahip, soy metal içermeyen bir NiCo-NC nanokatalizörü sentezlenmiştir. Böylelikle AB hidrolizi yoluyla katalitik hidrojen üretimi için kullanılmaktadır. NiCo-NC'ler oda sıcaklığında mükemmel katalitik performans, iyi geri dönüştürülebilirlik ve manyetik özellikler sergilemektedir. Mükemmel katalitik aktivite esas olarak gözenekli karbondaki azotun bolluğundan, MOF'ların genel olarak en çok tercih edilen özelliği karbon esaslı malzemelerin üretiminde kullanılma potansiyelidir. MOF'lar bol miktarda heteroatom ve çinko gibi metal türleri içerir ve bunlar yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonla kolayca uzaklaştırılabilir ve bu da onları bol miktarda aktif bölge ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip gözenekli karbon bazlı malzemeler üretmek için ideal hale getirir bu da onları bir öncü olarak kullanılabilir hale getirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çinko türlerinin uzaklaştırılmasıyla MOF'lardan hazırlanan karbon bazlı malzemeler, alkali ortamda ORR için daha yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergilediği bilinen çalışma vardır [87]. Gözenekli karbonlu zeolit imidazol iskeleti üzerine desteklenen farklı miktarlarda kobalt atomları içeren bir dizi kobalt katalizörü, Zif-8'i 1050°C'lik yüksek sıcaklıkta ve azot atmosferinde kalsine ederek hazırladık. Zif-8 kompozit malzemenin sinterlenmesi sonucu PC adı verilen gözenekli karbon elde edilebilmektedir. Sıralı biriktirme yöntemi ile Co nanopartikülleri PC üzerine kolaylıkla immobilize edilerek şarj edilebilir çinko-hava pillerinin hava elektrodunda kullanılan Co/PC katalizörü oluşturulabilmektedir. Sentezlenen Co/PC, elektrolit ve iyonların taşınması için etkili bir yol sağlayan katmanlı bir yapıya sahiptir. Sentezlenen Co/PC, yeterli katalitik aktivite ve kararlılığa sahip şarj edilebilir çinko-hava pilleri için etkili MOF tabanlı elektro katalizörlerin rasyonel olarak tasarlanması için kolay bir yaklaşımı temsil etmektedir.

## 5. DENEYSEL

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar, katalizörlerin ve destek malzemelerinin sentez ve karakterizasyon yöntemleri belirtilecek, katalizörlerin katalitik aktivitelerinin test edildiği deney düzeneği tanıtılacaktır.

### 5.1. Kimyasallar

**Tablo 5.1**'de deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasalların listesini içermektedir.

**Tablo 5.1:** Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Marka	Saflık
NaBH <sub>4</sub>	Alfa Aesar	%98,0
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	%97,7
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	%99,0
Metanol	VWR	%99,9
Metilimidazol	Alfa Aesar	%97
Çinko nitrat	Alfa Aesar	%99,9
Amonyum Hidroksit	ISOLAB	%25
PEG-1000	VWR	%99,9

NaBH<sub>4</sub> malzemesi katalizör sentezinde indirgeyici ajan olarak, katalizörlerin hidrojen üretim testlerinde ise hidrojen taşıyıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Co-Cr-Zif-8 ve Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin sentezinde kobalt nitrat tuzu (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), krom nitrat tuzu (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) ve destek malzemesi Zif-8 ve Zif-8 C için ise metilimidazol, çinko nitrat, amonyum hidroksit kullanılmıştır.

Tüm aşamalarda 18,2 MΩ/cm iletkenlik değerine sahip ultra saf su ile çalışılmıştır.

### 5.2. Ekipmanlar

Çalışma için laboratuvarında birden fazla ekipman kullanılmıştır. **Tablo 5.2**'de deneysel çalışmalarda kullanılan tüm laboratuvar ekipmanlarının listesi bulunmaktadır.

**Tablo 5.2:** Deneysel ekipman listesi.

<b>Ekipman</b>	<b>Marka</b>
Vakumlu etüv	Nüve
Vakum pompası	KNF
Santrifüj	Nüve
Tüp fırın	Protherm
Soğutucu termostat	Lauda
Isıtcılı manyetik karıştırıcı	IKA
Ultrasonik banyo	U400S
Hassas terazi	Kern,Sohn
Mikropipet	Brand
Saf su sistemi	SartoriusArium UV

Hammaddelerin tartımında hassas terazi, çözelti hazırlamada mikropipet, çözeltilerin karıştırılmasında ısıtcılı manyetik karıştırıcı, çözeltilerin dispersiyonunda ultrasonik banyo, katalizörlerin çözeltiden ayrılmasında santrifüj, katalizörlerin vakum altında kurutulmasında vakum pompası ve vakumlu etüv, destek malzemesinin kalsinasyon işleminde tüp fırın ve katalitik aktivite testlerinde reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması için soğutucu termostat kullanılmıştır. Bu ekipmanlar dışında deneysel süreç boyunca beher, mezür, petri kabı, balon joje, büret, desikatör, kroze, filtre kağıdı, pastör pipeti, havan, santrifüj tüpü, Ncam, plastik ve porselen gibi birçok laboratuvar sarf malzemesi kullanılmıştır.

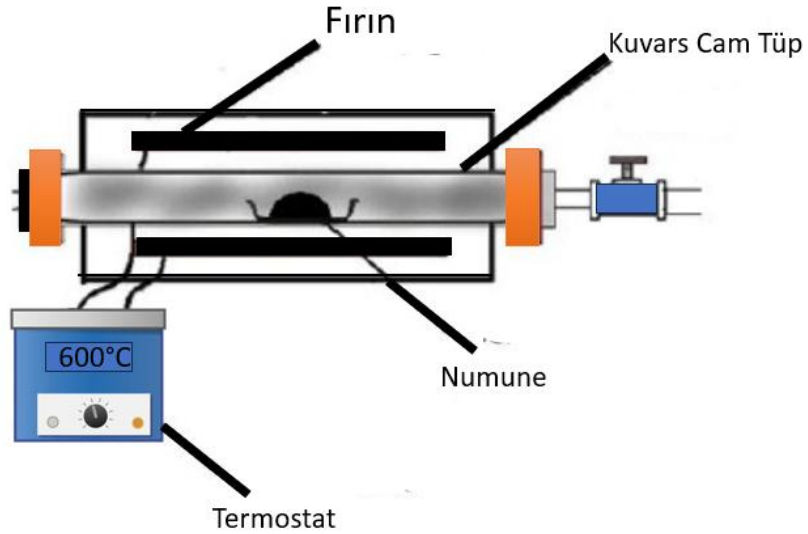
### **5.3. Yöntem**

#### **5.3.1. Zif-8 Destek Sentezi**

İlk olarak hazırlanan çözeltide çinko nitrat 1,98 g olarak 25 ml'lik behere tartılmıştır. Tartılan çinko nitrata 10 ml su eklenmiştir. İkinci çözeltide metilimidazol 1,095 g olarak 25 ml'lik behere tartılmıştır. Tartılan metilimidazole 14 ml amonyum hidroksit eklenmiştir. Bu çözeltiye manyetik karıştırıcı eklenerek hot plate karıştırıcısında karıştırılmıştır. Karışmakta olan ikinci çözeltiye birinci çözelti pipet ile damla damla olacak şekilde eklenmiş ve saat camıyla üstü kapatılmıştır. 15 dakika karıştıktan sonra karıştırıcı durdurularak çözelti kenara alınmıştır. Üzeri parafilm ile kapatılmıştır. 24 saat sonra bekleyen çözelti filtrasyon tekniği ile filtre edilerek 80°C vakumlu etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuş ve miktarı tartılmıştır.

### 5.3.2. Zif-8 Karbonizasyonu

Karbonizasyon işlemi Şekil 5.1’de gösterilen bir cihaz yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Cihaz azot tüpüne bağlanmıştır. Cam boru tüp içerisine krozelere konulmuş Zif-8 destek malzemesi yerleştirilmiştir. Karbonizasyon cihazının seçeneklerinden süre olarak 120 dakika seçilmiştir. Azot tüpünün vanası açılarak akış 0,3 litre/dak olacak şekilde ayarlanmış ve borusu cihaza bağlanmıştır. Cihazdan run tuşuna basılarak karbonizasyon başlatılmıştır. Sıcaklık zamanla birlikte giderek yükselmeye başlamıştır. Sıcaklık 2 saatte 600°C’ye ulaşmıştır. Sıcaklık 600°C’ye ulaştıktan sonra 4 saat olarak bu sıcaklıkta sabit olarak kalmıştır. Toplamda 6 saat sonunda azot gazı tüpünün vanası kapatılıp sonra kendi kendine soğumaya bırakılır. Sıcaklık ortam koşullarına ulaştıktan sonra destek malzemesi dikkatli bir şekilde cihazdan alınarak yavaş bir şekilde içerisindeki karbonize olan numune tartım kabına boşaltılarak tartılır.



Şekil 5.1: Karbonizasyon düzeneği.

### 5.3.3. Katalizör Sentezi

Co-Cr/Zif-8 ve Co-Cr/Zif-8 C katalizörleri için 50 ml’lik beherde 88 mg destek malzemesi (Zif-8 ve Zif-8 C) tartılarak üzerine 20 ml’lik saf su eklenir. Ultrasonik cleanerda 5 dakika disperse edilir. Farklı stokiometrilere metaller ayrı bir beherde

karıştırılır ve saf su ile 10 ml'ye tamamlanır.1 dakika ultrasonik cleanerda disperse edilir ve Zif-8 ve Zif-8 C'ye eklenir. Metaller eklendikten sonra 1 damla 1 M HNO<sub>3</sub> eklenerek, manyetik karıştırıcı konularak 700 rpm hızıyla hot platete 2 saatlik karıştırma işlemi başlatılır. Her bir katalizör karışımı için 40 mg NaBH<sub>4</sub>'e 4 ml saf su eklenerek 1 dakika ultrasonik cleanerda disperse edilir. 2 saat karışmış olan katalizör karışımına NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltisi damla damla olacak şekilde eklenerek indirgeme reaksiyonu başlatılır. İndirgeme reaksiyonunun bitmesinin ardından karışımlar filtre edilerek 80° C vakum altındaki etüvde 24 saat kurutularak tartılır.

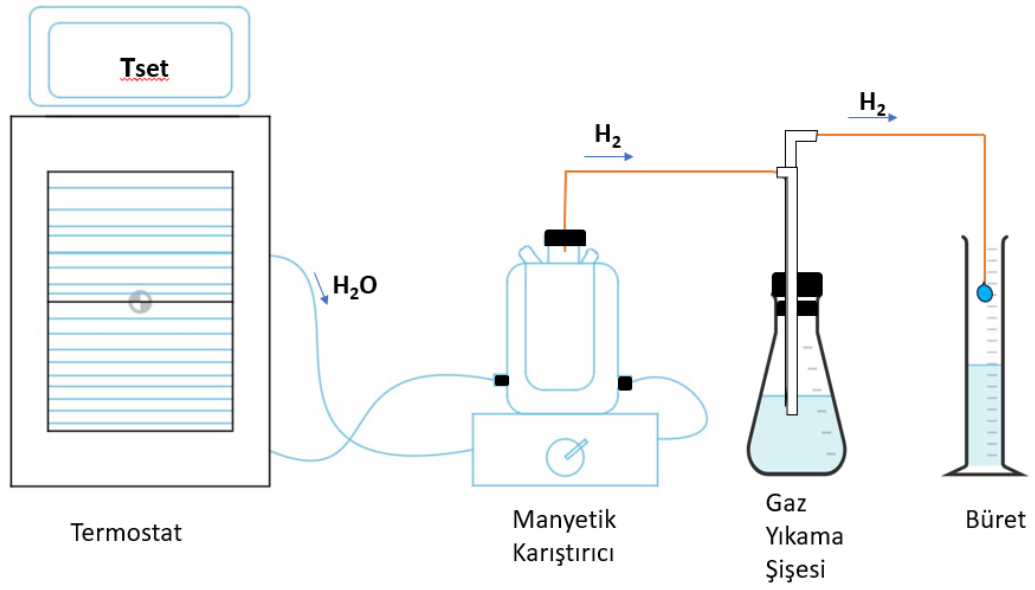
## 5.4. Karakterizasyon

Katalizör yüzeyinin dokusal ve elementel analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30 SFEG) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS, Bruker) ile karakterize edilmiştir. 40 kV ve 40 mA voltaj ve akım değerlerinde Cu-K $\alpha$  radyasyonlu X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku D/Max - 2200/PC),  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$  aralığında 3°/dk tarama hızı ile numunelerin kristal yapısını araştırmak için kullanılmıştır. Katalizörlerin kimyasal içeriğini doğrulamak ve elektronik yapılarını analiz etmek için Mg - K $\alpha$  radyasyonu ile X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi'ne (XPS, Thermo Fischer Scientific) başvurulmuştur. Shirley tipi arkaplan ve Lorenz-Gaussian çizgi şekli ile XPS fitleme işlemi için CasaXPS yazılımı kullanılmıştır.

## 5.5. Katalitik Aktivite Test Düzenegi

Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin test edildiği ve üretilen hidrojen hacmini belirlemek için kullanılan deney düzenegi **Şekil 5.2**'de verilmektedir. Sodyum borhidrürün katalitik alkoliz reaksiyonu kesikli ve ceketli bir reaktörde gerçekleşmiştir. Metanol üzerine katalizör ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karışım 5 dakika karıştırılır.5 dakika sonrasında sodyum borhidrür eklenerek reaksiyon başlatılır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, işlem sırasında sıcaklığı kontrol etmek için bir soğutucu termostat kullanılır. Reaktörde üretilen hidrojen, gaz yıkama şişesinden geçerek bürete ulaşır (gaz halindeki tek ürün hidrojendir). Bürette biriken hidrojen hacmi her 5 ml'de bir kaydedilir ve toplam hidrojen hacmi hesaplanır. Çalışmanın tüm deneyleri için hidrojen salınım hızı (HSH), reaksiyonun %50'nin tamamlandığı nokta esas alınarak hesaplanmıştır. HSH değerleri, L/gmetal·dk

biriminde, üretilen toplam hidrojen miktarının reaksiyon süresine ve katalizör içeriğindeki toplam metal miktarına (Co,Cr ve Co+Cr) bölünmesi ile elde edilir. İlerleyen bölümlerde bahsi geçen katalizör verimi, deneysel olarak üretilen hidrojen hacminin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmine oranının yüzdelik ifadesidir. Reaktör çözeltisinin karıştırma hızı (700 rpm), yakıt çözeltisi miktarı (5 mL) ve içerdiği metal miktarı esas alınarak testte kullanılması gereken katalizör miktarı (5 mg metal) deneylerde sabit tutulan parametrelerdir.



**Şekil 5.2:** Katalitik aktivite test düzeneği.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Katalitik Aktivite Testleri

Katalitik aktivite testlerine öncelikle Co-Cr/Zif-8 katalizörlerinin optimum koşullardaki performanslarının incelenmesiyle başlanmıştır. Katalizör için kobalt ve krom yüklemesi, yakıt çözeltisindeki  $\text{NaBH}_4$  derişimi gibi parametreler incelenerek optimum katalizör içeriği ve reaksiyon koşulları tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için katalitik performanslar belirlenmiş ve Arrhenius denklemi kullanılarak katalizörlü tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde ise katalizörlerin performanslarını arttırmak için Zif-8 desteğinin karbonlaştırılmasına karar verilmiştir. Zif-8 desteğinin karbonlaştırılmasının ardından bu desteğe farklı stokiyometrik oranlarda kobalt ve krom metallerinin yüklenmesiyle en aktif Co-Cr/Zif-8 C katalizörleri elde edilmiştir. Daha sonrasında en aktif Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün optimum koşullardaki performanslarının belirlenmesi amacıyla yakıt çözeltisindeki  $\text{NaBH}_4$  derişimi, katalizör derişimi ve sıcaklık değişimi gibi parametreler değiştirilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik testleriyle katalizörlerin ilk kullanımı ve dört kullanımdan sonraki katalitik aktiviteleri kıyaslanarak yüzdece kullanım ömürleri hesaplanmıştır. Son olarak geliştirilen nihai katalizörler, destek ve geçiş metali ile katkılandırılmış destek versiyonları ile kıyaslanarak HSH değerlerinde gözlenen belirgin artış miktarının gerekçeleri tartışılmıştır.

Katalitik aktivite testleri Co-Cr/Zif-8 ve Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün optimizasyon testlerini, içermektedir.

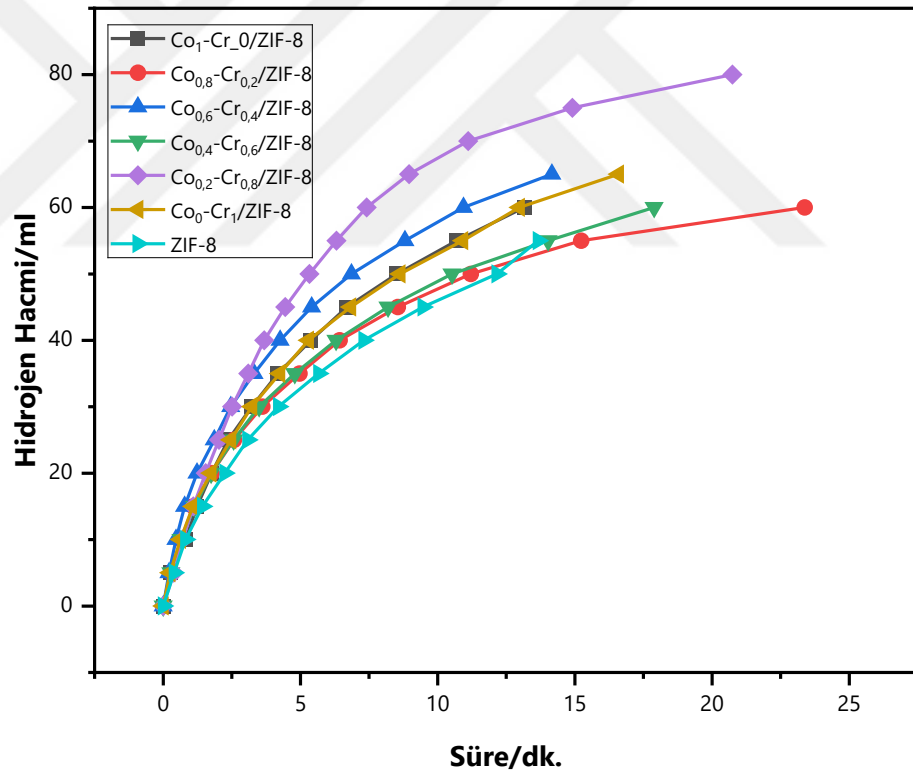
#### 6.1.1. Co-Cr/Zif-8 Katalizörü

##### 6.1.1.1 Co-Cr/Zif-8 Katalizörünün Katalitik Aktivite Testleri

Deneysel çalışmalara, Zif-8 metal organik çerçevesi desteğin sentezlenmesinden sonra bu desteğin tek başına katalitik aktivitesinin ölçülmesiyle başlanmıştır. Zif-8 desteğinin tek başına katalitik aktivitesi incelendikten sonra bu desteğe tek başlarına olmak üzere kimyasal indirgeme yöntemiyle ağırlıkça sırasıyla %12 Co veya %12 Cr eklenerek Co/Zif-8 veya Cr/Zif-8 katalizörleri elde edilmiştir. Daha sonra ise Co ve Cr metallerinin aralarındaki sinerjik etkiyi gözlemek amacıyla farklı stokiyometrik

oranlarda Zif-8 desteği ile katalizörleri elde edilmiştir. Zif-8 desteği ile elde edilen tüm bu 6 adet katalizörün ve Zif-8 desteğinin tek başına katalitik aktivite performanslarının reaksiyon koşulları; 5 mg katalizör veya destek malzemesi, sıcaklık 25°C, 5ml metanol, 40 mg NaBH<sub>4</sub> şeklindedir. Bu sonuçlara göre Co ve Cr metallerrinin tek başlarına ve birlikte Zif-8 desteğinin katalitik aktivitesine etkisinin olup olmadığı incelenmiştir.

**Şekil 6.1**'de destek ve katalizörlerin katalitik performans kıyaslaması grafiksel olarak gösterilmiştir. **Tablo 6.1**'de HSH değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre Co<sub>0,4</sub>-Cr<sub>0,6</sub>/Zif-8 katalizörü aralarındaki en iyi sinerjik etkiye sahip olarak en aktif katalizör olarak belirlenmiştir.



**Şekil 6.1:** Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

**Tablo 6. 1:** Destek ve katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları.

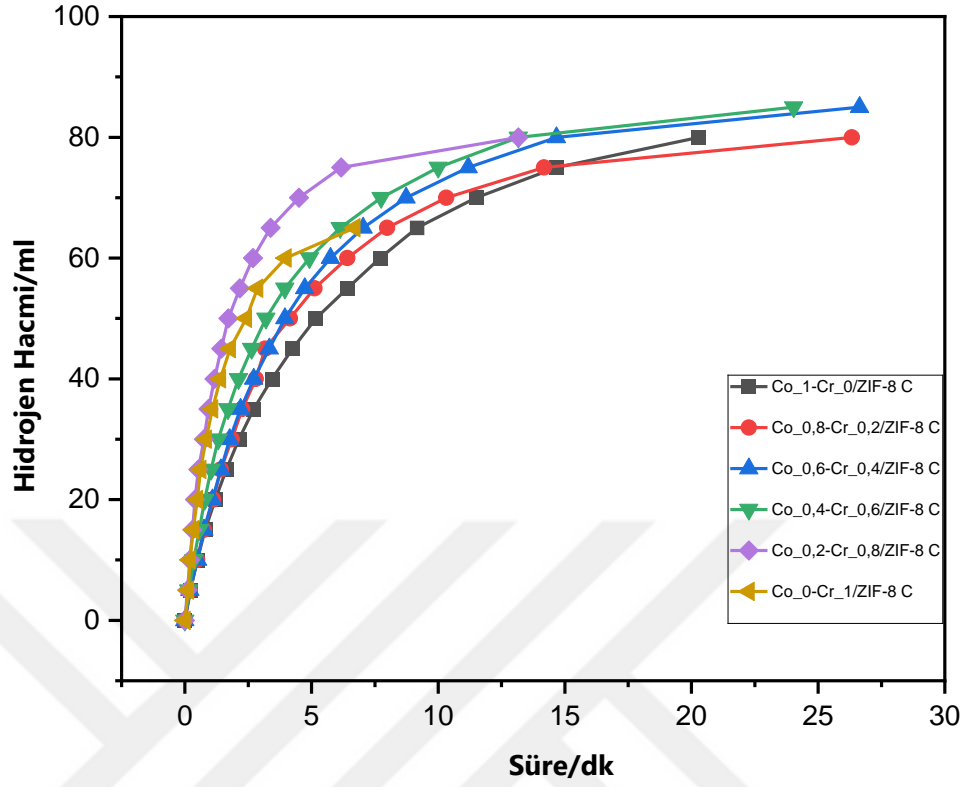
<b>Katalizör</b>	<b>HSH (L/g<sub>metal</sub>·dk)</b>
Co <sub>1</sub> Cr <sub>0</sub> /Zif-8	1,57
Co <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> /Zif-8	1,47
Co <sub>0,6</sub> Cr <sub>0,4</sub> /Zif-8	1,97
Co <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,6</sub> /Zif-8	1,33
Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8	1,74
Co <sub>0</sub> Cr <sub>1</sub> /Zif-8	1,55
Zif-8	0,94

**Şekil 6.1** ve **Tablo 6.1** incelendiğinde katalizörlerin sırayla HSH değerleri Co<sub>1</sub>Cr<sub>0</sub>/Zif-8'nin 1,57 L/g<sub>metal</sub>·dk, Co<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>/Zif-8'in 1,47 L/g<sub>metal</sub>·dk, Co<sub>0,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>/Zif-8'in 1,97 L/g<sub>metal</sub>·dk, Co<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>/Zif-8'in 1,33 L/g<sub>metal</sub>·dk, Co<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8'in 1,74 L/g<sub>metal</sub>·dk, Co<sub>0</sub>Cr<sub>1</sub>/Zif-8'in 1,55 L/g<sub>metal</sub>·dk olarak ölçülmüştür. Daha sonrasında tek başına aynı koşullarda test edilen Zif-8 metal organik çerçeve desteğinin HSH değeri 0,94 L/g<sub>metal</sub>·dk olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde ise Zif-8 desteğinin tek başına da yapısındaki Zn varlığından dolayı karbona dönüştürülerek Zn'nun uzaklaştırılmasına karar verilmiştir.

### **6.1.2. Co-Cr/Zif-8 C Katalizörü**

#### **6.1.2.1 Co-Cr/Zif-8 C Katalizörünün Katalitik Aktivite Testleri**

Deneysel çalışmalara, Zif-8 metal organik çerçeveli desteğin karbonlaştırılması ile başlanılmıştır. Elde edilen karbonize Zif-8(Zif-8 C) desteğine kimyasal indirgeme yöntemiyle %12 Co ve %12 Cr eklenerek Co/Zif-8 ve Cr/Zif-8 katalizörleri elde edilmiştir. Daha sonrasında Co-Cr toplam yüzdeleri %12 olacak şekilde farklı stokiometrik oranlarla Co-Cr/Zif-8 C katalizörleri elde edilmiştir. Bu katalizörlerin katalitik performansı incelendikten sonra bu desteğe Elde edilen katalizörlerin katalitik aktivite performansları reaksiyon koşulları sıcaklık 25°C, 5 ml metanol, 40 mg NaBH<sub>4</sub> şeklinde oluşturularak gerçekleştirilmiş ve Zif-8 desteğine etkisinin olup olmadığı incelenmiştir.



**Şekil 6.2:** Katalizörlerin katalitik aktivite karşılaştırması.

**Tablo 6.2:** Katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları.

Katalizör	HSH (L/gmetal·dk)
Co <sub>1</sub> Cr <sub>0</sub> /Zif-8 C	2,44
Co <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> /Zif-8 C	3,04
Co <sub>0,6</sub> Cr <sub>0,4</sub> /Zif-8 C	3,03
Co <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,6</sub> /Zif-8 C	3,92
Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	7,17
Co <sub>0</sub> Cr <sub>1</sub> /Zif-8 C	5,95

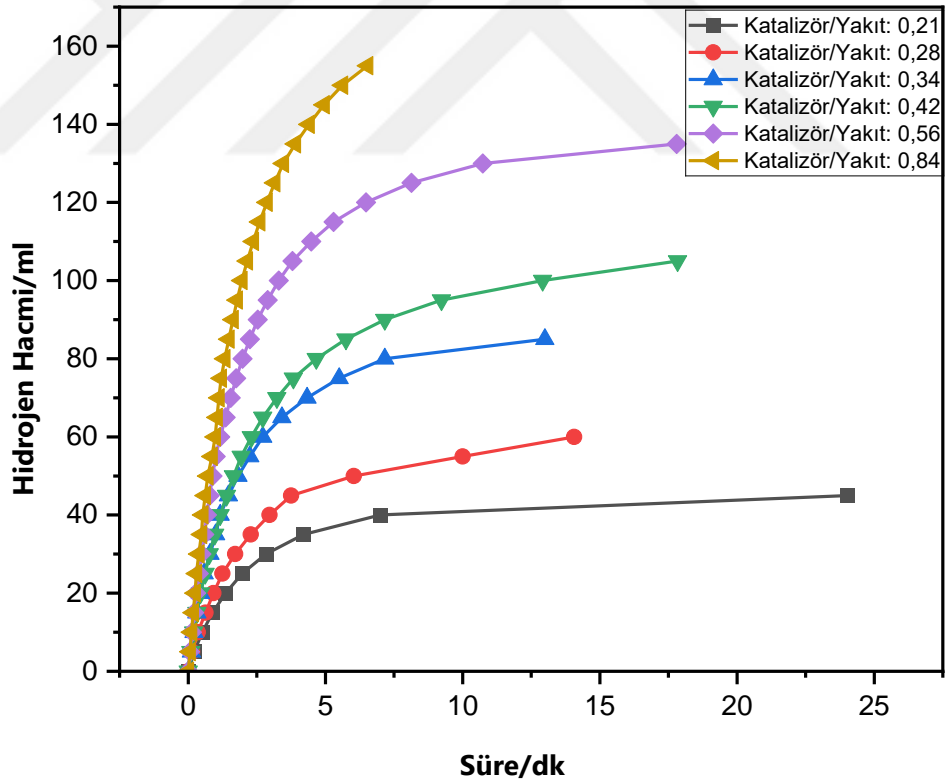
Şekil 6.2 'de destek ve katalizörlerin katalitik performans kıyaslaması grafiksel olarak gösterilmiştir. Tablo 6.2'de HSH değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre Co<sub>0,2</sub>-Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8 C katalizörü en aktif katalizör olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.2 ve Tablo 6.2 incelendiğinde katalizörlerin sırayla HSH değerleri Co<sub>1</sub>Cr<sub>0</sub>/Zif-8 C'nin 2,44, Co<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>/Zif-8 C'nin 3,04, Co<sub>0,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>/Zif-8 C'nin 3,03, Co<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>/Zif-8 C'nin 3,92, Co<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8 C'nin 7,17, Co<sub>0</sub>Cr<sub>1</sub>/Zif-8 C'nin 5,95 L/gmetal·dk olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde ise Zif-8 desteğinin karbonize edilmesinin katalizörlerin HSH değerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Zif-8 C'ler yüksek

özgül yüzey alanlarına sahiplerdir [88]. Zif-8'in organik linkeri (2-metilimidazol) karbonizasyonda N-doped karbon yapılar oluşturarak suyun daha hızlı salınmasını sağlamaktadır [89]. Elde edilen Zif-8 C desteğinin Co ve Cr metalleriyle farklı stokiyometri testlerinde ise en aktif olan katalizör 7,17 (L/gmetal·dk) değeriyle  $Co_{0,2}Cr_{0,8}/Zif-8$  C'dir. Bu sebeple optimizasyon çalışmalarına  $Co_{0,2}Cr_{0,8}/Zif-8$  C katalizörü ile devam edilmiştir.

### 6.1.2.2 Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Sodyum borhidrürün ( $NaBH_4$ ) alkolizi sırasında hidrojen gazı ( $H_2$ ) üretimi, doğrudan sodyum borhidrür miktarına bağlıdır çünkü bu reaksiyonun stokiyometrisi gereği  $NaBH_4$ , hidrojen gazının kaynağıdır [90]. Sodyum borhidrür konsantrasyonunun yüksek olması, yakıt çözeltisindeki gravimetrik hidrojen yoğunluğunun yüksek olduğu anlamına gelir.



Şekil 6.3: Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.

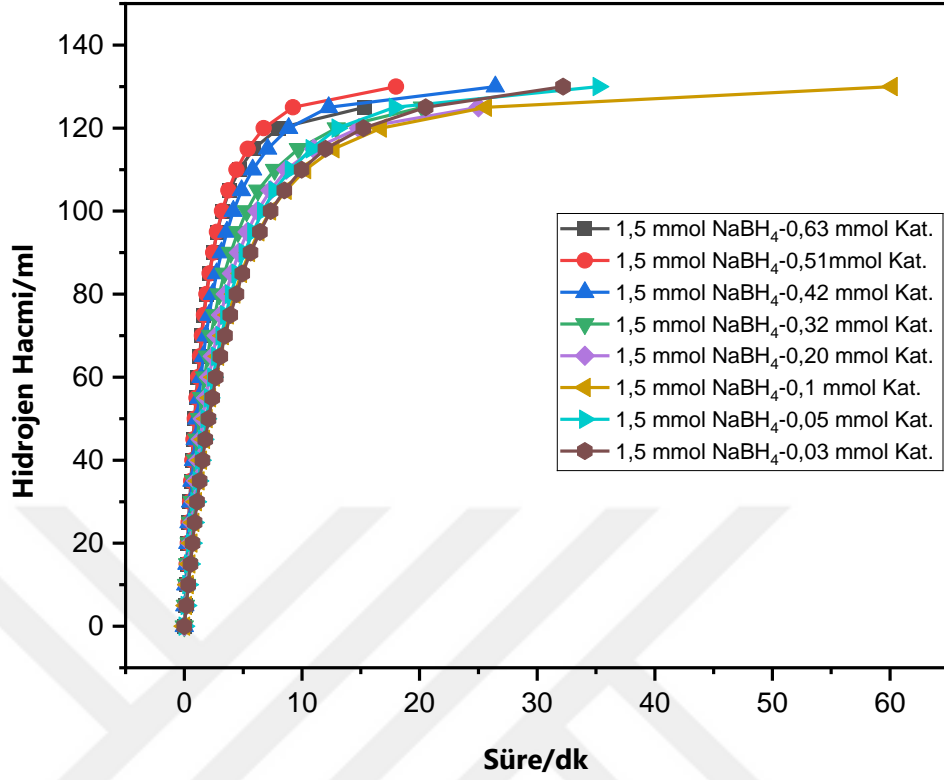
**Tablo 6.3:**Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.

<b>Katalizör/Yakıt Oranı</b>	<b>Katalizör</b>	<b>HSH(L/gmetal·dk)</b>
0,84	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	2,81
0,56	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	3,89
0,42	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	7,17
0,34	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	6,43
0,28	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	10,34
0,21	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	13,01

**Şekil 6.3** ve **Tablo 6.3** incelendiğinde Co<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8 C katalizörünün 5 mg metal içeren 0,42 mmol katalizör miktarı sabit tutulduğunda buna göre katalizör mmol miktarının yakıt (NaBH<sub>4</sub>) mmol miktarına oranlarına göre HSH değerleri sırasıyla; 0,84 oranı için 2,81 L/g<sub>metal</sub>·dk, 0,56 oranı için 3,89 L/g<sub>metal</sub>·dk, 0,42 oranı için 7,17 L/g<sub>metal</sub>·dk, 0,34 oranı için 6,43 L/g<sub>metal</sub>·dk, 0,28 oranı için 10,34 L/g<sub>metal</sub>·dk ve 0,21 oranı için 13,01 L/g<sub>metal</sub>·dk olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre Co<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8 C katalizörünün en yüksek HSH değerine sahip olduğu ağırlıkça NaBH<sub>4</sub> oranının en yüksek olduğu testtir. Ağırlıkça NaBH<sub>4</sub> miktarı arttıkça HSH değeri artış göstermiştir.

### **6.1.2.3 Optimum Koşullar İçin Yakıt-Katalizör Oranının Belirlenmesi**

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun yüksek olması, yakıt çözeltisindeki gravimetrik hidrojen yoğunluğunun yüksek olduğu anlamına gelir.



Şekil 6.4: Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.

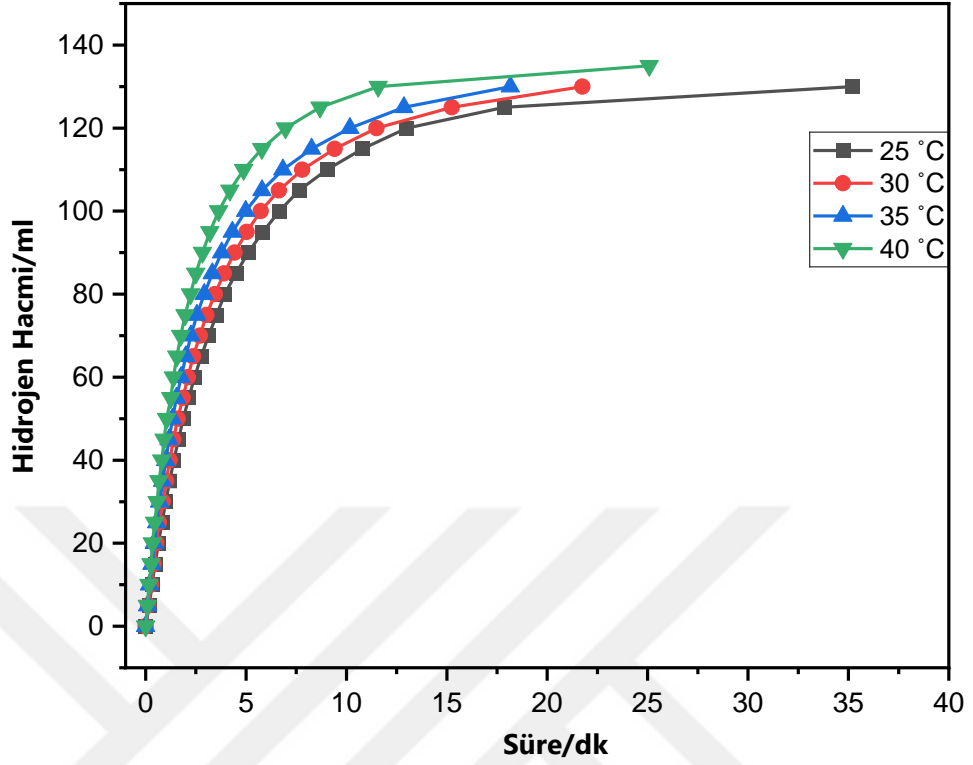
Tablo 6.4: Sodyum borhidrür derişiminin katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.

Yakıt-Katalizör	Katalizör	HSH(L/gmetal·dk)
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,63 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	7,86
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,51 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	8,99
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,42 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	9,1
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,32 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	10,1
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,20 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	12,79
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,1 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	21,2
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,05 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	43,26
1,5 mmol NaBH <sub>4</sub> -0,03 mmol Kat.	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	71,07

**Şekil 6.4** ve **Tablo 6.4** incelendiğinde  $\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün 1,5 mmol  $\text{NaBH}_4$  miktarı sabit tutulduğunda buna göre katalizör mmol miktarları farklı miktarlarda göre HSH değerleri sırasıyla; 0,63 mmol için 7,86  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,51 mmol için 8,89  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,42 mmol için 9,1  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,32 mmol için 10,1  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,20 mmol için 12,79  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,1 mmol için 121,2  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ , 0,05 mmol için 43,26  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$  ve 0,03 mmol için 71,07  $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre  $\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün en yüksek HSH değerine sahip olduğu ağırlıkça  $\text{NaBH}_4$  oranının en yüksek olduğu testtir. Ağırlıkça  $\text{NaBH}_4$  miktarı arttıkça HSH değeri artış göstermiştir.

#### **6.1.2.4 Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi**

Katalizörlerin aktiviteleri, belirli bir sıcaklık noktasına (katalizör bozunma sıcaklığı) kadar sıcaklıkla doğru orantılıdır. Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için, reaksiyonda yer alan moleküllerin birbirleriyle çarpışması ve belirli bir enerji seviyesine ulaşması gerekir. Bu enerji seviyesine aktivasyon enerjisi denir. Sıcaklık arttığında moleküller daha hızlı hareket eder ve çarpışır. Bu da aktivasyon enerjisine ulaşan molekül sayısını artırır. Böylelikle reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon hızı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade etmek için Arrhenius denklemi kullanılır. Bu denklem, reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir. Reaksiyon hız sabiti, reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunu belirleyen bir faktördür. HSH ve sıcaklık arasındaki bu doğru orantı **Şekil 6.5** ve **Tablo 6.5**'de açıkça görülmektedir.



Şekil 6.5: Sıcaklığın katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.5: Sıcaklığın katalizörlerin hidrojen salınım hızına etkisinin sonuçları.

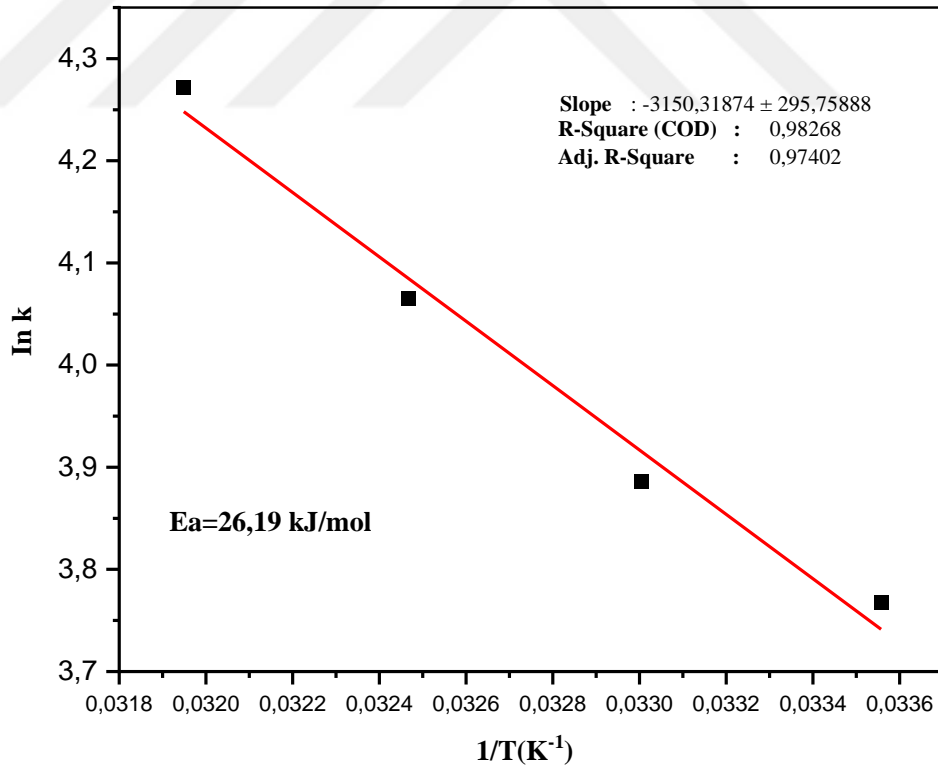
Sıcaklık	Katalizör	HSH(L/g <sub>metal</sub> ·dk)
25°C	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	43,26
30°C	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	48,72
35°C	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	58,25
40°C	Co <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	71,64

Şekil 6.5 ve Tablo 6.5 incelendiğinde Co<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>/Zif-8 C katalizörünün farklı sıcaklıklardaki HSH değerleri ölçülmüştür. Bu değerler sırasıyla 25°C NaBH<sub>4</sub> için 43,26 L/g<sub>metal</sub>·dk, 30°C için 48,72 L/g<sub>metal</sub>·dk, 35°C için 58,25 L/g<sub>metal</sub>·dk ve 40°C için 71,64 L/g<sub>metal</sub>·dk'dir. Bu değerlere göre Co<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>/Zif-8 C katalizörünün en yüksek HSH değerine sahip olduğu sıcaklık değeri 40°C'dir. Sıcaklık derecesi arttıkça HSH değeri artış göstermiştir.

### 6.1.2.5 Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarını ifade eden bir terimdir ve uygun bir katalizör kullanımı ile reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülmesi mümkündür. Katalizlenen reaksiyonun aktivasyon enerjisini belirlemek için  $\text{Co}_0,2\text{Cr}_0,8/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün 20–40 °C sıcaklık aralığında, optimum sentez ve reaksiyon koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. İlgili sıcaklık değerlerine karşılık gelen HSH değerleri, Arrhenius denkleminin lineerleştirilmiş formuna yerleştirilir (denklem 6.1) ve Şekil 6.6’da gösterilen  $\ln k$ ’ya karşılık  $1/T$  grafiği çizilir. Burada  $k$  reaksiyon hızı, yani deneylerden elde edilen HSH değeri ( $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ ),  $k_0$  reaksiyon hız sabiti ( $\text{L/g}_{\text{metal}} \cdot \text{dk}$ ),  $R$  evrensel gaz sabiti (8,314  $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ),  $E_a$  aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ/mol}$ ) ve  $T$  reaksiyon sıcaklığıdır (K).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6.1)$$



Şekil 6.6: Katalizörlerin aktivasyon enerjisi.

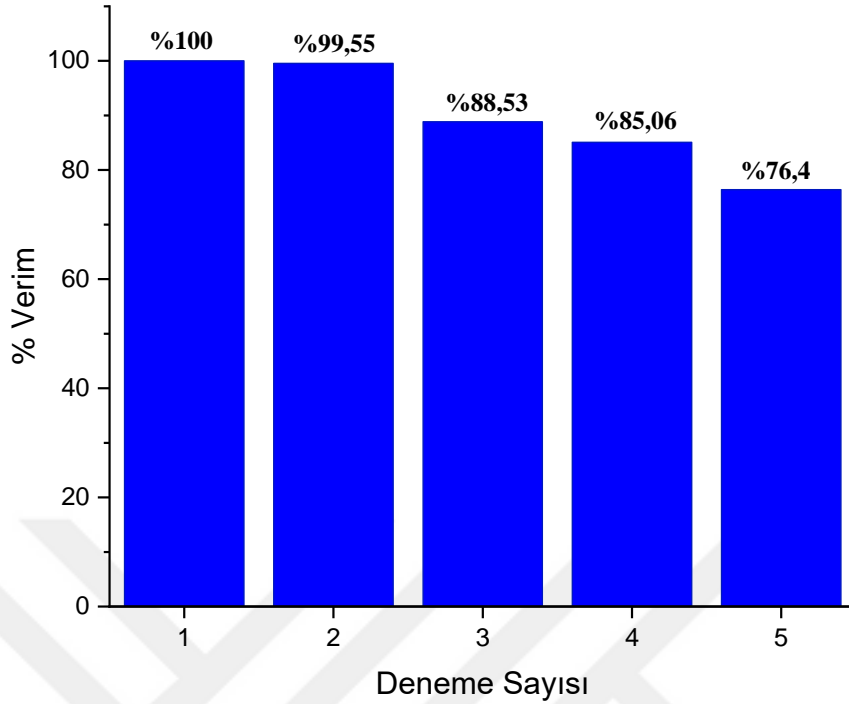
Şekil 6.6'da gösterildiği üzere aktivasyon enerjisi  $E_a=26,19$  kJ/mol olarak elde edilmiştir.

#### 6.1.2.6 Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi

Endüstriyel uygulamalarda, bir katalizörün kararlı bir şekilde çalışabilmesi ve katalitik performansını koruyabilmesi beklenir.  $Co_{0,2}Cr_{0,8}/Zif-8$  C katalizörünün yeniden kullanılabilirlik oranını belirlemek için yapılan deneyler Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Optimum koşullar altında 5 mg metal (kobalt-krom) içeren katalizör üzerine yakıt çözeltisi düzenli aralıklarla dört kez eklenmiştir.

Denemeler arasında doğrusal ve karşılaştırılabilir grafikler elde etmek için, her reaksiyonun %70'lik tamamlanma noktasında yakıt çözeltileri reaktöre eklenmiştir. Literatürde tekrar kullanılabilirlik testleri genellikle katalizörün reaksiyon ortamından alınarak yıkanması, kaybolan miktarın taze katalizör ile değiştirilmesi ve tekrar kullanılması şeklinde yapılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan, tüm denemelerde tek bir katalizörün reaktörde olduğu ve yakıtın periyodik olarak verildiği yaklaşımın tekrar kullanılabilirlik hakkında daha doğru bilgiler verdiği düşünülmektedir.

$Co_{0,2}Cr_{0,8}/Zif-8$  C katalizörü dört kullanım sonrasında ilk denemedeki katalitik aktivitesinin %76,4'ünü koruyabilmiştir.



**Şekil 6. 7:** Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testi yüzdece verimleri.

## 6.2. Karakterizasyon

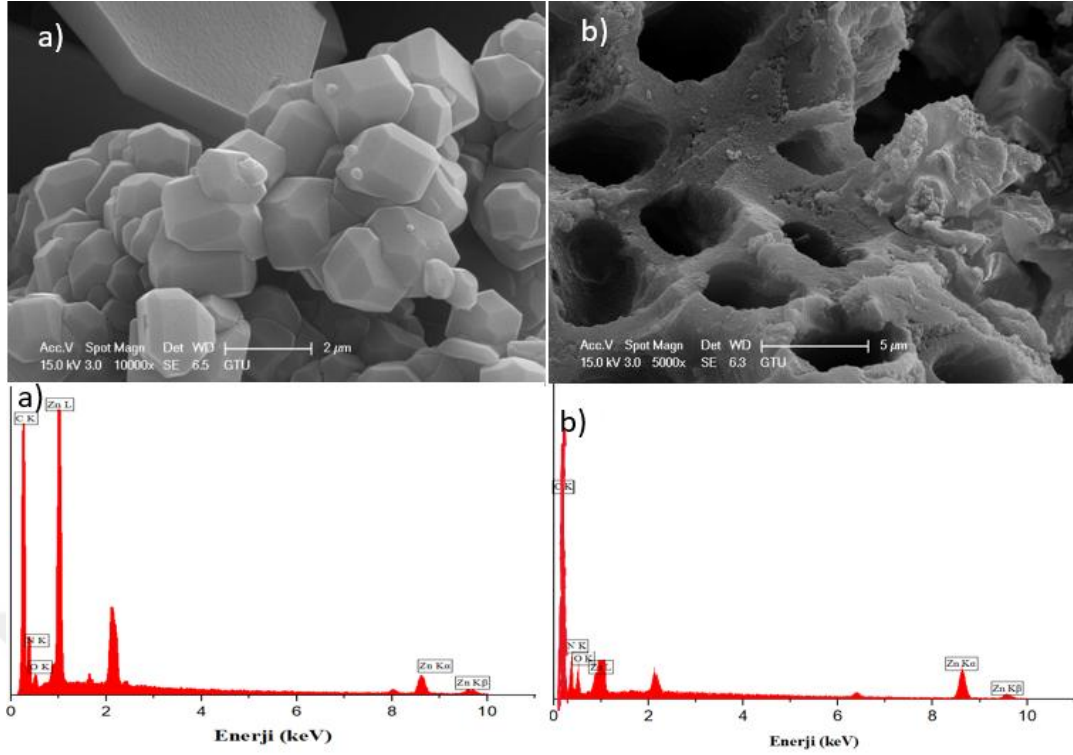
Co-Cr/Zif-8 ve Co-Cr-/Zif-8 C katalizörlerinin morfolojik özelliklerinin ve kimyasal özelliklerinin tespiti ve kimyasal içeriklerinin aydınlatılması amacıyla bazı karakterizasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Bu doğrultuda karakterizasyon bölümü, katalizörlerin SEM-EDS, BET, XRD ve XPS analizlerini içermektedir.

### 6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri

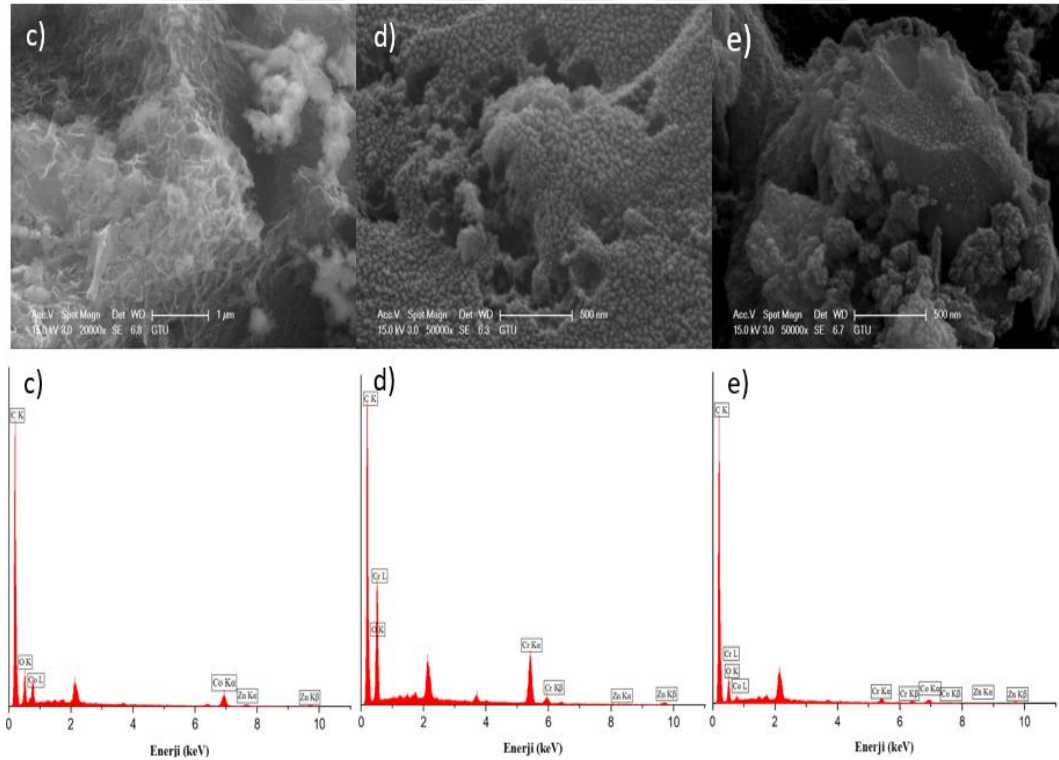
Zif-8, Zif-8 C desteklerinin ve Co/Zif-8 C, Cr/Zif-8 C, Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin yüzey morfolojileri ve element bileşimleri EDS destekli SEM ile karakterize edilmiştir. **Şekil 6.8 a**'da 2 µm ölçeğinde ve **Şekil 6.8 b**'de 5 µm ölçeğinde gösterilmiş olan Zif-8 ve Zif-8 C desteklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. **Şekil 6.8 a**'da Zif-8'in görüntüsü eşkenar dörtgen dodekahedron yapıdadır. Bu yapılar ise Zif-8'in morfolojik özelliklerine uygundur [91]. **Şekil 6.8 b**'de açıkça Zif-8 desteğinin karbonizasyon işleminden sonra yüzey özelliklerinin değişerek eşkenar dörtgen

dodekahedron yapısının kaybolduğu ve bu yapıların boşluklara dönüştüğü görülmüştür. Nanopartiküllerinin aglomerasyonu kullanılan Zif-8 ve Zif-8 C ile önlenmiştir. **Şekil 6.9 c**, **Şekil 6.9 d** ve **Şekil 6.9 e**'de sırasıyla kobalt katkı metali, krom katkı metali ve kobalt-krom katkı metallerinin Zif-8 C ile yüzey özelliklerinde yaptığı değişimler gözlemlenmiştir. İki etkinin bir arada olduğu durumda ise (**Şekil 6.9 e**), yüzey özelliklerinde de önemli gelişmeler kaydedilmiştir. **Şekil 6.9 c**'de Co/Zif-8 C katalizörünün görüntüsüne bakıldığında Co metalinin literatüre uygun olarak ağsı yapıda olduğu belli olmaktadır [92]. **Şekil 6.9 d**'de Cr/Zif-8 C katalizörünün görüntüsü incelendiğinde Co/Zif-8 C katalizörünün görüntüsünden farklı olarak Cr metallerinin Zif-8 C desteğinin yüzeyinde kendisini partiküller halinde gösterdiği görülmektedir. Son olarak Co-Cr/Zif-8 C aktif katalizörünün **Şekil 6.9 e**'de görüntüsüne bakıldığında partikül yapısında yüzeyde kendini gösterdiğinden dolayı daha çok Cr/Zif-8 C katalizörünün görüntüsüne benzediği fakat kendine özgü olarak diğerlerinden farklı olduğu gözlemlenmiştir [93].

Katalizörlerin içeriğinde bulunan elementler ve ağırlıkça yüzdeleri EDS analizi ile belirlenmiş ve gösterilmiştir. Tüm spektrumlarda yaklaşık 2,4 keV bağlanma enerjisindeki pik, analiz sırasında kaplama malzemesi olarak kullanılan altına karşılık gelmektedir. Kobalt (Co), krom (Cr), çinko (Zn), oksijen (O), karbon (C), azot (N) pikleri spektrumların ilgili bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir. Elementel kompozisyon sonuçlarına göre, Co-Cr/Zif-8 içeriğinde kobalt ve kromun atomik yüzdesi %12'dir. Karbon ve indirgenmiş metallerin oksidasyonu göz önüne alındığında, bu değerler katalizör sentezindeki değerler ile neredeyse örtüşmektedir.



Şekil 6.8: a) Zif-8 ve b) ZiF-8 C desteklerinin SEM-EDS görüntü ve grafikleri.



Şekil 6.9: c) Co/Zif-8 C, d) Cr/Zif-8 C ve e) Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin SEM-EDS görüntü ve grafikleri.

## 6.2.2. Katalizörlerin XRD Analizleri

Zif-8 desteklerinin ve Co/Zif-8 C, Cr/Zif-8 C, Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin kristal yapısını incelemek için XRD tekniği kullanılmıştır.

Zif-8'in kristalit boyutu, Debye – Scherrer denklemi ile'deki 36,406 °'deki ana kırınım piki kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem (6.2) aşağıda verilmektedir.

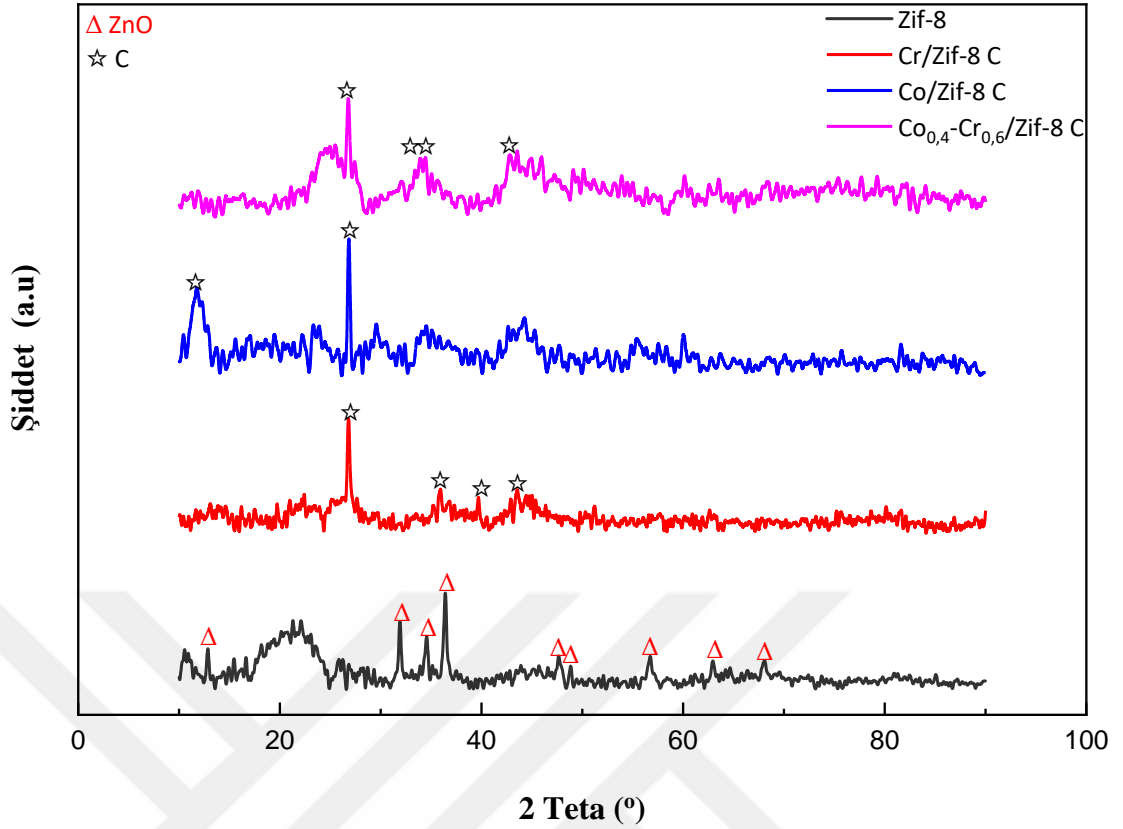
$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (6.2)$$

Kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi (d-boşluk değerini) hesaplamak için denklem (6.3)'te verilen Bragg yasası kullanılmıştır:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.3)$$

Bu iki denklemde, L kristalit boyutu, K boyutsuz Scherrer sabiti,  $\lambda$  X-ışını dalga boyu,  $\beta$  maksimum yüksekliğin yarısındaki genişlik (FWHM), d düzlemler arası boşluk,  $\theta$  ise radyan cinsinden Bragg açısıdır. Hesaplamalarda Scherrer sabiti ve dalga boyu ( $\lambda$ ) sırasıyla 0,89 ve 0,15406 nm olarak alınmıştır [94]. Debye – Scherrer denklemine göre Zif-8'in kristalit boyutu 4,801 nm ve Bragg denklemine göre d boşluk değeri 1,076 nm olarak hesaplanmıştır.

ZnO'nun pikleri dışında, katalizörlerin XRD grafiği olan **Şekil 6.10**'da  $2\theta = 26,8^\circ$  ana pikinde olmak üzere;  $11,6^\circ$ ,  $35,9^\circ$ ,  $39,6^\circ$ ,  $43,5^\circ$ ,  $33,9^\circ$ ,  $34,5^\circ$  ve  $43,5^\circ$ 'de yer alan piklerde C pikleri görülmektedir.



**Şekil 6.10:** Zif-8 desteğinin ve Co/Zif-8 C, Cr/Zif-8 C, Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin XRD desenleri.

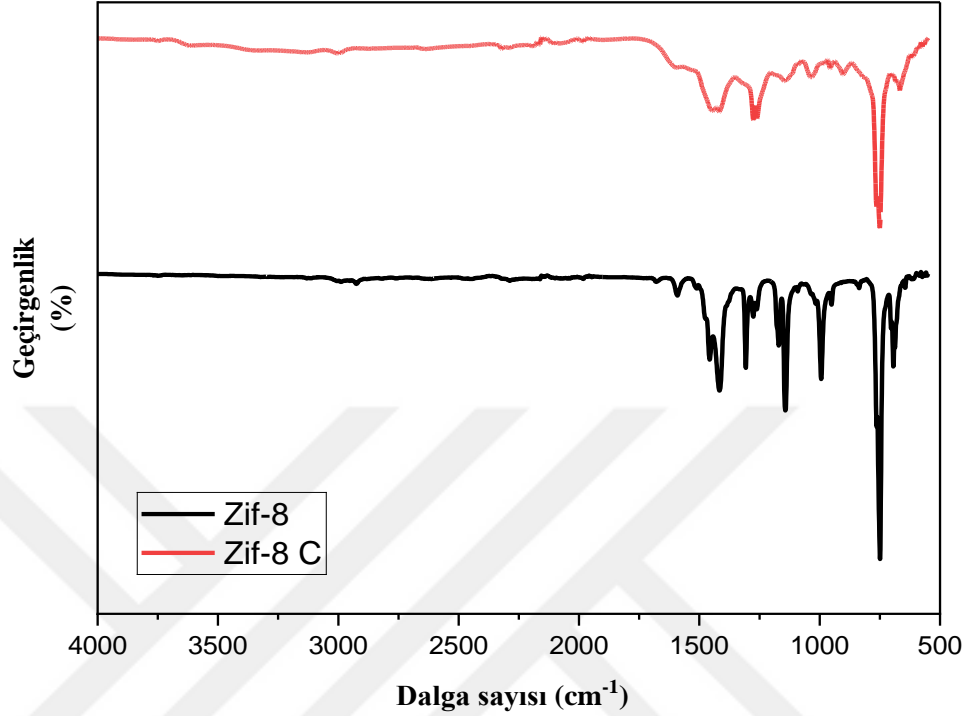
### 6.2.3. Destek Malzemelerinin FTIR Analizleri

Zif-8 desteğinin ve Zif-8 C desteğinin FT-IR analiz sonucuna göre kimyasal bağ yapısına yönelik karakteristik dalga sayısı bölgeleri tespit edilmiştir. **Şekil 6.11**'de bu analizin sonuçları grafik halinde görülmektedir. Bu bölgeler;

Zif-8 nanopartikülleri için; C-H bağı titreşiminin karakteristiğine atanabilen 694 ve 2931 cm<sup>-1</sup>'deki bir bant açıkça görülebilir. 994 ve 1142 cm<sup>-1</sup>'de C-N gerilme titreşimi gözlemlenmiştir. 1416 cm<sup>-1</sup>'de Zn-N bağı görülmektedir. C=N gerilme bantları 1456 ve 1592 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. N-H bağları ise 1170 ve 2620 cm<sup>-1</sup>'de açıkça gözükmemektedir. Bu nedenle, FTIR çalışmaları Zif-8 ve Zif-8 C'nin başarılı kombinasyonunu güçlü bir şekilde doğrulanmıştır.

Zif-8 C nanopartikülleri için; 665 cm<sup>-1</sup>'de C=H bağı görülmektedir. 743 cm<sup>-1</sup>'de N=H bağı görülmektedir. 1035 cm<sup>-1</sup>'de C-N gerilme titreşimi görülmektedir. 1450 cm<sup>-1</sup>'de

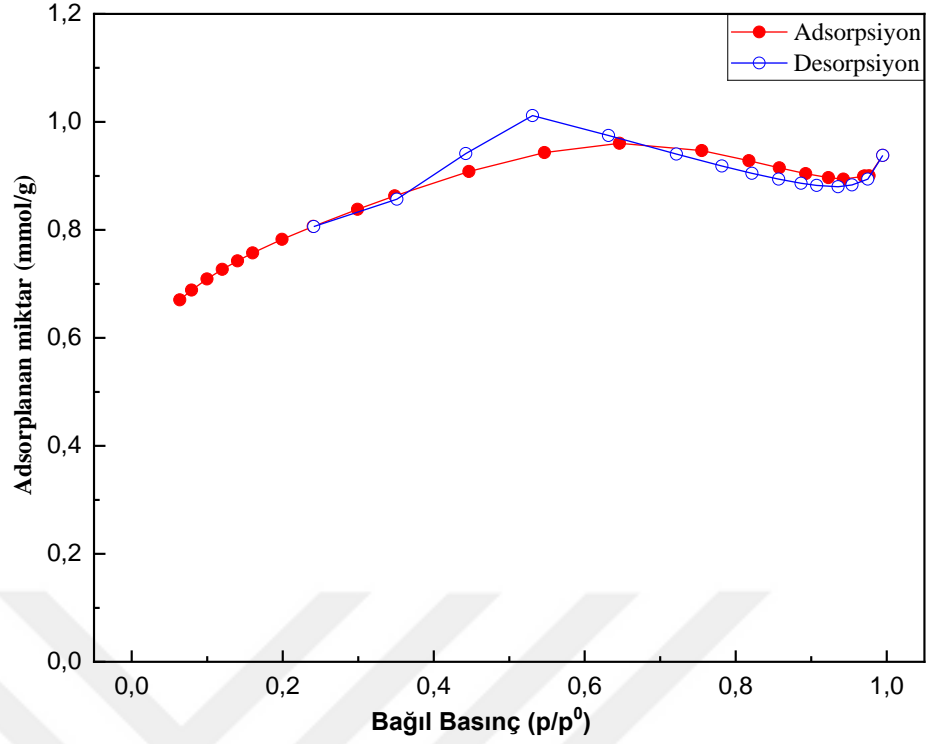
C=N gerilme bantları gözlemlenmiştir. 2926  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H bağı titreşiminin karakteristiğine atanabilmektedir.



Şekil 6.11: Zif-8 ve Zif-8 C destek malzemelerinin FTIR sonuçları.

#### 6.2.4. Co-Cr/Zif-8 C Katalizörünün Bet Analizi

Şekil 6.12'de katalitik aktivite test sonuçlarına en aktif olarak belirlenen Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğilimlerini temsil etmektedir. Gözenek boyutları ve gaz sorpsiyon izotermi IUPAC standartları tarafından sınıflandırılmıştır. Tablo 6.6'da gösterildiği gibi katalizörün Bet yüzey alanı  $61.33 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca mikrogözenek alanı  $23.09 \text{ m}^2/\text{g}$  iken, dış yüzey alanı  $38.25 \text{ m}^2/\text{g}$  ve ortalama gözenek çapı ise  $3.07 \text{ nm}$  olarak ölçülmüştür.



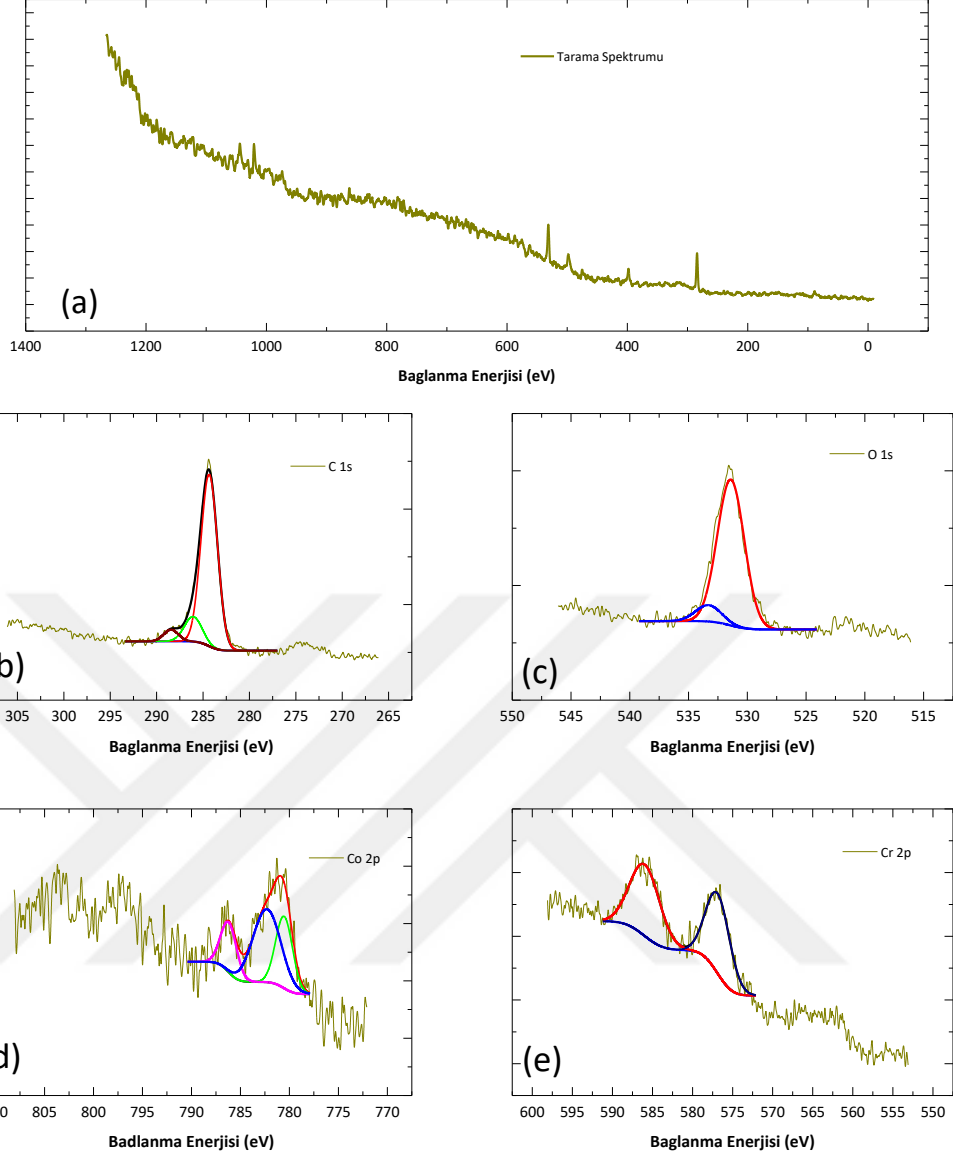
**Şekil 6.12:** Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün BET analizi grafiği.

**Tablo 6.6:** Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün BET yüzey alanı sonucu.

Malzeme	Bet Yüzey Alanı
Co-Cr/Zif-8 C	61,3308 m <sup>2</sup> /g

### 6.2.5. Katalizörlerin XPS Analizleri

Şekil 6.13 Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün yüzey element içeriğini ve yüzey kimyasal bağ yapısını belirlemek için gerçekleştirilen XPS analizinin sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.13:** Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün XPS spektrumları (a) Genel Tarama, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Co 2p ve (e) Cr 2p.

Co-Cr/Zif-8 C katalizörünün yüzey kimyasal bileşimi ve elektronik yapısı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Geniş tarama spektrumu C, O, Co ve Cr elementlerinin varlığını doğrulamaktadır.

C 1s spektrumu **Şekil 6.13 b'de**, bağlanma enerjileri 284.4, 286.3 ve 288.0 eV olan üç farklı tepe gözlemlenmiştir. Bunlar sırasıyla C=C, C-N veya C-O ve C=N veya C=O gruplarına atfedilmektedir [95], [96]. O 1s spektrumu ise 531.3 ve 533.4 eV'de iki belirgin zirve göstermekte olup, bunlar sırasıyla C=O ve C-O gruplarına karşılık gelmektedir [97].

Co 2p spektrumu **Şekil 6.13 d** incelendiğinde, kobaltın 2p<sub>1/2</sub> (797.0 eV) ve 2p<sub>3/2</sub> (781.0 eV) orbitalleri arasındaki enerji farkının 16 eV olduğu ve bunun Co<sup>2+</sup> iyonuna işaret ettiği görülmektedir [98]. Co 2p<sub>3/2</sub> orbitalinde 780.6, 782.5 ve 786.5 eV’de gözlenen alt zirveler, CoO varlığını doğrulamaktadır. Eğri uydurma sonuçları saf CoO ile yüksek uyum göstermektedir.

Cr 2p spektrumu **Şekil 6.13 e** incelendiğinde, Cr 2p<sub>1/2</sub> ve Cr 2p<sub>3/2</sub> bağlanma enerjilerinin sırasıyla 586 eV ve 577 eV olduğu belirlenmiştir. 577 eV’deki alt bağlanma enerjisi tepesi, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumuna işaret etmektedir [99].

### 6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

**Tablo 6.7:** Sodyum borhidrürün alkolizi ile literatürde yapılan çalışmalar.

Katalizör	HSH (L/g <sub>metal</sub> ·dk)	Ea (kJ/mol)	Kaynakça
Co@AC	8,51	31,9	[45]
Co-B/tsepyolit	4,24	-	[45]
Co-CFC katalizörü	1,12	-	[100]
Co-P/CNTs-Ni köpüğü	2,43	49,94	[101]
Ru <sub>5</sub> Co/C	2,58	23,82	[102]
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	21,9	[103]
HCl ile muamele edilen C. Vulgaris mikroalg suşu üzerinde desteklenen Co-B katalizörü	13,21	25,22	[104]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Co katalizörü tarafından desteklenen spirulina tabağı	5,74	34,67	[105]
Co <sub>0,2</sub> -Cr <sub>0,8</sub> /Zif-8 C	7,17	26,19	Bu çalışma

**Tablo 6.7’**de bu çalışmanın diğer çalışmalarla karşılaştırılması verilmiştir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, sodyum borhidrürün ( $\text{NaBH}_4$ ) alkolizi yöntemiyle hidrojen üretimini optimize etmek amacıyla metal-organik çerçeve (MOF) türevi destekli Co-Cr bazlı katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve performans değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, düşük sıcaklık koşullarında, hızlı ve kararlı hidrojen üretimini sağlayan, çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir bir katalizör sistemi geliştirmektir. Elde edilen bulgular, hem laboratuvar ölçeğinde hidrojen üretimi açısından umut verici sonuçlar ortaya koymuş hem de endüstriyel uygulamalar için yol gösterici olmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Co-Cr/Zif-8 C katalizörlerinin sodyum borhidrürün alkoliz reaksiyonundaki katalitik etkinliği detaylı olarak incelenmiştir. Bu katalizörlerin sentez sürecinde kullanılan Zif-8 destek malzemesi, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde metal partiküllerinin homojen dağılımını sağlamış, böylece aktif bölgelerin sayısını artırmıştır. Katalizörlerin hidrojen salınım performansı, reaktör ortamında gerçekleştirilen testlerle değerlendirilmiş ve  $\text{Co}_{0,2}\text{-Cr}_{0,8}/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün en yüksek hidrojen üretim hızına ulaştığı belirlenmiştir. Bu katalizör ile  $7,17 \text{ L/gmetal}\cdot\text{dk}$  gibi yüksek bir hidrojen salınım hızı elde edilmiş, bu da metal yükleme oranlarının ve destek yapısının doğru seçilmesinin katalitik aktivite üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermiştir.

Reaksiyon kinetiği analizleri sonucunda,  $\text{Co}_{0,2}\text{-Cr}_{0,8}/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün aktivasyon enerjisi  $26,19 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır. Bu düşük aktivasyon enerjisi, oda sıcaklığında hızlı hidrojen salınımını destekleyen etkili bir katalizör sistemi geliştirildiğini göstermektedir. Ayrıca, katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve  $\text{Co}_{0,2}\text{-Cr}_{0,8}/\text{Zif-8 C}$  katalizörünün dört döngü sonrasında %76,4 oranında aktivitesini koruduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, katalizörün uzun vadeli kullanım potansiyelini ortaya koymuş ve endüstriyel ölçekli uygulamalara yönelik umut verici bir aday olduğunu göstermiştir.

Katalizörlerin yapısal ve kimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. XRD analizleri, katalizörlerin kristal yapısının sentez süreci boyunca korunduğunu ve metal partiküllerinin yüzeye homojen şekilde

dağıldığını göstermiştir. SEM-EDS analizleri, katalizör yüzeyindeki metal partiküllerinin boyutunu ve dağılımını doğrulamış, bu dağılımın katalitik aktiviteyi artıran önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur. BET analizleri ise katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve bu yapının hidrojen salınım verimliliğini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

Bu tez çalışmasının bulguları doğrultusunda, hidrojen üretiminde daha verimli ve ekonomik sistemlerin geliştirilmesi için bazı öneriler sunulmuştur. İlk olarak, katalizör performansının daha da artırılması amacıyla kobalt ve krom oranlarının daha hassas bir şekilde optimize edilmesi önerilmektedir. Farklı metal kombinasyonları ve destek malzemeleri ile yapılacak çalışmalar, katalitik aktivitenin daha da iyileştirilmesine katkı sağlayabilir.

Bunun yanı sıra, katalizörlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi için saha testlerinin yapılması önem arz etmektedir. Laboratuvar koşullarında elde edilen başarılı sonuçların, gerçek dünya uygulamalarında da tekrarlanabilmesi, bu teknolojinin ticarileştirilmesine olanak tanıyacaktır. Ayrıca, reaksiyon ortamında farklı çözücü sistemlerinin (örneğin etanol veya izopropanol) kullanılması, hidrojen üretim hızının artırılmasına ve yan ürünlerin minimize edilmesine katkı sağlayabilir.

Katalizör sentezi sürecinde çevresel etkilerin ve maliyet analizlerinin detaylı olarak incelenmesi, sürdürülebilir ve ekonomik bir üretim sürecinin tasarlanmasını mümkün kılacaktır. Katalizörlerin geri dönüşümlü kullanımı ve rejenerasyon süreçlerinin iyileştirilmesi, bu teknolojinin çevre dostu ve ekonomik olmasını destekleyen önemli unsurlar arasında yer almaktadır.

Son olarak, bu çalışma, hidrojen üretiminde  $\text{NaBH}_4$  alkoliz yönteminin etkinliğini ortaya koymuş ve MOF türevi katalizörlerin bu alandaki potansiyelini kanıtlamıştır. Gelecekte yapılacak çalışmaların, bu katalizörlerin performansını artırmaya ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini sağlamaya odaklanması önerilmektedir. Bu doğrultuda, hidrojen enerjisi alanında sürdürülebilir ve yenilikçi çözümler sunulabilir, fosil yakıtlara olan bağımlılık azaltılarak çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kang, S. Y., Park, J. E., Jang, G. Y., Kim, O.-H., Kwon, O. J., Cho, Y.-H., Sung, Y.-E., (2022), "High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(25), 12817–12824.
- [2] Do, H. H., (2022), "Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(1), 495–518.
- [3] Gökçeoğlu, G., (2022), "Farklı tepkime ortamlarının borhidrür bileşiklerinin alkolizi üzerine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi.
- [4] Graetz, J., (2009), "New approaches to hydrogen storage", *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73–82.
- [5] Niaz, S., Manzoor, T., Pandith, A. H., (2015), "Hydrogen storage: Materials, methods, and perspectives", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457–469.
- [6] Rawea, A. S., Urooj, S., (2018), "Strategies, current status, problems of energy, and perspectives of Yemen's renewable energy solutions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1653–1663.
- [7] Juangsa, F. B., Irhamna, A. R., Aziz, M., (2021), "Production of ammonia as potential hydrogen carrier, Review on thermochemical and electrochemical processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 3919–3930.
- [8] Tarhan, C., Çil, M. A., (2021), "A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods", *Journal of Energy Storage*, 40, 102676.
- [9] Ritter, J. A., Ebner, A. D., Wang, J., Zidan, R., (2003). "Implementing a hydrogen economy", *Materials Today*, 6(7–8), 18–23.
- [10] Sdanghi, G., Schaefer, S., Maranzana, G., Celzard, A., Fierro, V., (2020), "Application of the modified Dubinin-Astakhov equation for a better understanding of high-pressure hydrogen adsorption on activated carbons", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(10), 5673–5684.
- [11] Lamb, K. E., Webb, C. J., (2022), "A quantitative review of slurries for hydrogen storage – Slush hydrogen, and metal and chemical hydrides in carrier liquids", *Journal of Alloys and Compounds*, 920, 165952.
- [12] Jain, V., Kandasubramanian, B., (2020), "Functionalized graphene materials for hydrogen storage", *Journal of Materials Science*, 55(13), 4875–4906.
- [13] Kendall, C., Caldwell, E. A., (1998), "Fundamentals of Isotope Geochemistry", Elsevier, 2, 51-86.

- [14] Pukazhselvan, D., Kumar, V., Singh, S. K., (2012), "High capacity hydrogen storage: Basic aspects, new developments, and milestones", *Nano Energy*, 1(1), 56–74.
- [15] Bao, W., Yu, J., Chen, F., Du, H., Zhang, W., Yan, S., Lin, T., Li, J., Zhao, X., Zhu, B., (2023), "Controllability construction and structural regulation of metal-organic frameworks for hydrogen storage at ambient condition: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(3), 1245–1267.
- [16] Öner, H., (2023), "Metal Oksit Destekli Bimetalik Kobalt Katalizörleri ile Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi", *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [17] Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M., (2019), "Hydrogen energy, economy, and storage: Review and recommendation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 2091–2114.
- [18] Mulky, L., Srivastava, S., Lakshmi, T., Sandadi, E. R., Gour, S., Thomas, N. A., Priya, S. S., Sudhakar, K., (2023), "An overview of hydrogen storage technologies – Key challenges and opportunities", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(5), 4537–4554.
- [19] Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Hefny, M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. H., Rooney, D. W., (2022), "Hydrogen production, storage, utilization, and environmental impact", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156, 111827.
- [20] Hannauer, J., Demirci, U. B., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J. M., Miele, P., (2010), "Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride", *Energy and Environmental Science*, 3(2), 127–135.
- [21] Xu, D., Zhao, L., Dai, P., Ji, S., (2012), "Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(2), 182–188.
- [22] Savva, P. G., Olympiou, G. G., Costa, C. N., Ryzhkov, V. A., Efstathiou, A. M., (2005), "Hydrogen production by ethylene decomposition over Ni supported on novel carbon nanotubes and nanofibers", *Catalysis Today*, 102–103, 241–245.
- [23] Arat, H. T., Sürer, M. G., (2017), "State of art of hydrogen usage as a fuel on aviation", *European Mechanical Science*, 2(1), 14–22.
- [24] Raza, A., Arif, M., Glatz, G., Mahmoud, M., Al Kobaisi, M., Alafnan, S., Iglauer, S., (2022), "A holistic overview of underground hydrogen storage: Influencing factors, current understanding, and outlook", *Fuel*, 330, 125596.
- [25] Mulky, L., Srivastava, S., Lakshmi, T., Sandadi, E. R., Gour, S., Thomas, N. A., Priya, S. S., Sudhakar, K., (2023), "An overview of hydrogen storage technologies – Key challenges and opportunities", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(5), 4537–4554.

- [26] Moussa, G., Moury, R., Demirci, U. B., Sener, T., Miele, P., (2013), "Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage", *International Journal of Energy Research*, 37(6), 825–842.
- [27] Muir, S. S., Yao, X., (2011), "Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6762–6781.
- [28] Demirci, U. B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R., Miele, P., (2010), "Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art, and applicability upstream from a fuel cell", *Fuel Cells*, 10(3), 335–350.
- [29] Li, Z., Li, H., Wang, L., Liu, T., Zhang, T., Wang, G., (2014), "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using supported amorphous alloy catalysts (Ni-Co-P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11039–11046.
- [30] Xu, D., Zhang, Y., Cheng, F., Zhao, L., (2014), "Enhanced hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride in the presence of phosphorus-modified boehmite", *Fuel*, 136, 316–322.
- [31] Ramachandran, P. V., Hazra, D., Raju, B. C., Mereddy, V. R., Bhattacharya, A., (2012), "Method of controlled alcoholysis and regeneration of a borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2330–2338.
- [32] Hannauer, J., Demirci, U. B., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J. M., Miele, P., (2010), "Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride", *Energy and Environmental Science*, 3(2), 127–135.
- [33] Xu, D., Zhao, L., Dai, P., Ji, S., (2012), "Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(2), 182–188.
- [34] Zhang, J., Fisher, T. S., Gore, J. P., Hazra, D., Ramachandran, P. V., (2006), "Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(7), 961–965.
- [35] Mereddy, V. R., (2012), "Development of Novel Hydrogen-Based Power Systems for Its Applications: Phase I (Doctoral dissertation)", University of Minnesota Duluth, Department of Chemistry and Biochemistry.
- [36] Arzac, G. M., Fernandez, A., (2015), "Hydrogen production through sodium borohydride ethanolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(15), 5287–5294.
- [37] Savva, P. G., Olympiou, G. G., Costa, C. N., Ryzhkov, V. A., Efstathiou, A. M., (2005), "Hydrogen production by ethylene decomposition over Ni supported on novel carbon nanotubes and nanofibers", *Catalysis Today*, 102–103, 241–245.

- [38] Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., (2000), "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous sodium borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10), 969–975.
- [39] Davis, J., Zidan, R., (2004), "Hydrogen storage in sodium borohydride", *Materials Science and Engineering: B*, 108(1–2), 42–47.
- [40] Züttel, A., (2003), "Materials for hydrogen storage" *Materials Today*, 6(9), 24–33.
- [41] Bhatia, S. K., Myers, A. L., (2006), "Optimum conditions for adsorptive storage", *Langmuir*, 22(4), 1688–1700.
- [42] Darkrim, F., Malbrunot, P., Tartaglia, G. P., (2002), "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes" *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(2), 193–202.
- [43] Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J., (1997), "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, 386(6623), 377–379.
- [44] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, (2009), "An overview of hydrogen production technologies," *Catalysis Today*, vol. 139, no. 4, 244.
- [45] Demirci U., P. Miele, (2009), "Hydrogen generation via hydrolysis and alcoholysis of sodium borohydride: Advances and challenges", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, 2638–2649.
- [46] Zhaou X., Wang Y. Li., (2006), "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with cobalt catalysts supported on carbon nanotubes", *Energy Fuels*, 20 (6), 2254–2258.
- [47] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Kawai, Y., (2002), "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 1029–1034.
- [48] Sakai, T., Kato, K., Yamamoto, T., (2005), "Hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride", *Journal of Power Sources*, 152, 1–4.
- [49] Zhang, Y., Wang, D., Xu, D., (2009), "Hydrogen generation from alcoholysis of sodium borohydride using ethylene glycol as solvent", *Journal of Power Sources*, 193(2), 869–873.
- [50] Demirci, U. B., Miele, P., (2009), "Sodium borohydride hydrolysis and alcoholysis: Evaluation of the gravimetric hydrogen storage capacity", *Journal of Power Sources*, 192(1), 311–316.

- [51] Candra, F., Lismont, M., Demirci, U. B., (2013), "Catalyst-free alcoholysis of sodium borohydride: Hydrogen production at sub-zero temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16), 6730–6736.
- [52] Zhang, X., Xu, D., Wang, Q., Wang, W., Li, Y., (2019), "Comparative study on the alcoholysis and hydrolysis of sodium borohydride: Reaction kinetics and thermodynamics", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 13268–13275.
- [53] Yılmaz, A., Demir, B., (2019), "NaBH<sub>4</sub>'ün etilen glikol ile glikoliz reaksiyonunda çeşitli asit katalizörlerinin etkisi üzerine bir çalışma", *Journal of Hydrogen Energy Research*, 25(3), 145–152.
- [54] Ay, B., (2011), "Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [55] Sakallıoğlu, H., (2013), "Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56] Hagen, K. D., (1999), "Heat transfer with applications", Prentice Hall.
- [57] Indovina, F., (1998), "Algunes consideracions sobre la ciutat difusa. Documents d'Anàlisi Geogràfica," (33), 49–59.
- [58] Kattel, S., Liu, P., Chen, J. G., (2017), "Tuning selectivity of CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions at the metal/oxide interface", *Journal of the American Chemical Society*, 139, 9739–9754.
- [59] Ye, T. N., Park, S. W., Lu, Y. F., Li, J., Sasase, M., Kitano, M., Tada, T., Hosono, H., (2020), "Vacancy-enabled N<sub>2</sub> activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst", *Nature*, 583, 391–395.
- [60] Feng, K., Zhong, J., Zhao, B. H., Zhang, H., Xu, L., Sun, X. H., Lee, S. T., (2016), "Cu<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O nanoparticles on graphene oxide as a synergistic catalyst for high-efficiency hydrolysis of ammonia–borane", *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 11950–11954.
- [61] Kibsgaard, J., Jaramillo, T., Besenbacher, F., (2014), "Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sub>2</sub>-clusters", *Nature Chemistry*, 6, 248–253.
- [62] Suchorski, Y., Kozlov, S. M., Bepalov, I., Datler, M., Vogel, D., Budinska, Z., Neyman, K. M., Rupprechter, G., (2018), "The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation", *Nature Materials*, 17, 519–522.

- [63] Lee, C. W., Shin, S. J., Jung, H., Nguyen, D. L. T., Lee, S. Y., Lee, W. H., Won, D. H., Kim, M. G., Oh, H. S., Jang, T., Kim, H., Min, B. K., Hwang, Y. J., (2019), "Metal-oxide interfaces for selective electrochemical C-C coupling reactions", *ACS Energy Letters*, 4.
- [64] Zhang, H., Feng, Q., Zhang, Y., Zhang, J., Wu, X., Li, Y., Yin, L., Huang, J., Kong, X., (2022), "In situ formation of nickel sulfide quantum dots embedded into a two-dimensional metal-organic framework for water splitting", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9, 1100-1106.
- [65] Chen, Z., Li, P., Anderson, R., Wang, X., Zhang, X., Robison, L., Redfern, L. R., Moribe, S., Islamoglu, T., Gómez-Gualdrón, D. A., Yildirim, T., Stoddart, J. F., Farha, O. K., (2020), "Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy", *Science*, 368, 297.
- [66] Mu, Q., Zhu, W., Li, X., Zhang, C., Su, Y., Lian, Y., Qi, P., Deng, Z., Zhang, D., Wang, S., Zhu, X., Peng, Y., (2020), "Electrostatic charge transfer for boosting the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on metal centers of 2D MOF/rGO heterostructure", *Applied Catalysis B: Environmental*, 262, 118144.
- [67] Xu, F., Wu, F., Zhu, K., Fang, Z., Jia, D., Wang, Y., Jia, G., Low, J., Ye, W., Sun, Z., Gao, P., Xiong, Y., (2021), "Boron doping and high curvature in Bi nanorolls for promoting photoelectrochemical nitrogen fixation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119689.
- [68] Horcajada, P. (2010), "Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging", *Nature Materials*, 9.
- [69] Giménez-Marqués, M., Hidalgo, T., Serre, C., Horcajada, P., (2016), "Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 307, 342-360.
- [70] Rogge, S. M. J., (2017), "Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts", *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3134-3184.
- [71] Haque, E., (2010), "Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates", *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 535-542.
- [72] Qian, X., (2013), "Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16710-16715.
- [73] Chen, Z., Yan, Z., Xu, X., Zheng, M., Zhang, Y., Li, P., Yang, S., Song, C., Chen, X., Ding, Z., Han, X., Zhang, K., Zuo, X., Wang, J., Wang, Y., Zhang, D., Zhang, H., Wang, Y., (2019), "Engineering open metal sites in metal-organic frameworks for enhanced hydrogen storage and catalysis", *Advanced Functional Materials*, 29(40), 1904696.

- [74] Liu, M., Yang, Y., Wang, H., (2020), "Transition metal-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, 49(15), 4924–4945.
- [75] Zhang, L., He, T., Wang, Y., Li, Y., (2020), "Metal-organik iskelet türevli elektrokatalizörlerin hidrojen üretimindeki son gelişmeleri: HER için yapısal tasarım stratejileri", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(25), 13459–13476.
- [76] Chen, Y., Li, Z., Pei, J., Yang, Z., (2019), "MOF-5 türevli nanoporöz karbonların süperkapasitör performansı üzerine etkisi", *Electrochimica Acta*, 308, 128–136.
- [77] R. Udaya Rajesha, Tessa Mathew, Hemanth Kumar, Anchal Singhal, Libi Thomas, "Metal-organic frameworks: Recent advances in synthesis strategies and applications", *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110548.
- [78] Li, Y., Zhang, S., Zhang, H., Yang, J., Zhang, W., (2021), "Çift ligand stratejisiyle sentezlenen üç Zn(II)-MOF'un nitroaromatik bileşiklerin tespiti için floresan sensör olarak kullanımı", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 407, 113038.
- [79] Hui Wu, Wei Zhou, Taner Yildirim, "Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8", *Journal of the American Chemical Society*, 129(17), 5314–5315.
- [80] Yurtsever H., Satık E., Topuz B., (2016), "The Effect of Synthesis Conditions and Zinc Precursor on the Gas Permeation Properties of Zif-L Membranes", *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 18(54), 333–349.
- [81] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., (2005), "MOF'larda hidrojen adsorpsiyonu: ZIF-8 örneğiyle bağlanma enerjilerinin ve adsorpsiyon bölgelerinin incelenmesi" *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 17170–17171.
- [82] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., (2008), "Kimyasal ve ısıl kararlılığı yüksek ZIF'lerin gaz adsorpsiyon performansları. *Science*", 319(5865), 939–943.
- [83] Tian, Y. Q., Zhao, Y. M., Chen, Z. X., Zhang, G. N., Weng, L. H., Zhao, D. Y., (2007), "Çeşitli imidazol türevleriyle farklı topolojilere sahip Zif'lerin sentezi", *Chemical – A European Journal* 13(14), 4146–4154.
- [84] Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L. (2011), "Zif membranlarının gaz ayırımı uygulamaları: Zif-8 örneği" *Chemical Communications*, 47(7), 2071–2073.
- [85] Xia, W., Zhu, J., Guo, W., An, L., Xia, D., Zou, R., (2017), "MOF-türevli karbonların elektrokimyasal enerji depolamadaki avantajları", *Energy and Environmental Science*, 10(9), 1837–1866.

- [86] Zhang, Y., Lin, B., Wang, J., Tian, J., Sun, Y., Zhang, X., Yang, H., (2017), "All-solid-state asymmetric supercapacitors based on ZnO quantum dots/carbon/CNT and porous N-doped carbon/CNT electrodes derived from a single ZIF-8/CNT template", *Journal of Materials Chemistry A*, 5(15), 7125–7132.
- [87] Li, Y., Kim, J., Wang, J., Liu, N., Bando, Y., Alshehri, A. A., Yamauchi, Y., Hou, C.-H., Wu, K. C.-W., (2018), "High performance capacitive deionization using modified Zif-8-derived porous carbon", *Nanoscale*, 10(9), 4092–4099.
- [88] Nie, H., Mi, K., Song, L., Zheng, X., (2019), "Nitrogen-doped hierarchical porous CNF derived from fibrous structured hollow Zif-8 for a high-performance supercapacitor electrode", *RSC Advances*, 9(69), 40188–40195.
- [89] Wang, X., Li, Y., Sun, Y., Zhang, M., Wang, W., Wang, L., (2023), "Zif-8-derived Zn, N-codoped porous carbon as a high-performance piezocatalyst for hydrogen production, *Journal of Colloid and Interface Science*", 642, 828–837.
- [90] Jing, Y., Lei, Q., Hu, G., He, J., Lei, X., Wang, F., Li, J., Yang, Y., Zhang, X., (2020), "PVP/Zif-8-derived Zn, Ni co-loaded N-doped porous carbon as a catalyst for an efficient hydrogen evolution reaction", *Frontiers in Chemistry*, 8, 723.
- [91] Akın, M. B., Şahin, Ö., (2025), "Hydrogen production via methanolysis of sodium borohydride using acetic acid as a catalyst", *Renewable Energy*, 240, 122247.
- [92] Li, Y., Li, X., Zhao, X., Yang, H., Zhang, Y., (2022), "Preparation of Zeolitic Imidazolate Framework-8-Based Nanofiber Composites for Carbon Dioxide Adsorption", *Nanomaterials*, 12(8), 1392.
- [93] Siva, V., Murugan, A., Shameem, A., Thangarasu, S., Bahadur, S. A., (2022), "A simple synthesis method of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Zif-8) nanocrystals as superior electrode material for energy storage systems", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(12), 4707–4714.
- [94] Ekinçi, S., Onat, E., (2024), "Activated carbon assisted cobalt catalyst for hydrogen production: Synthesis and characterization", *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(3), 1297146.
- [95] Jiang M, Cao X, Zhu D., (2016), "Hierarchically porous N-doped carbon derived from Zif-8 nanocomposites for electrochemical applications", *Electrochim Acta* 196, 699–707.
- [96] Chen C, Fu Q, Chen X, (2022), "An effective pre-burning treatment boosting adsorption capacity of sorghum distillers grain derived porous carbon", *Diam Relat Mater* 124, 108914.
- [97]. Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC, (2011), "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni", *Appl Surf Sci*, 257, 2717–30.

- [98] Gupta, P., Bhargava, R., Das, R. Poddar, (2013), "P. Static and dynamic magnetic properties and effect of surface chemistry on the morphology and crystallinity of DyCrO<sub>3</sub> nanoplatelets", RSC Advances 3, 26427–26432.
- [99] Demirci, S., Mert, B. D., (2018), "Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites as catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride", Applied Clay Science, 160, 67-75.
- [100] Kustov, L. M., Kurbanov, M. A., (2018), "Enhanced H<sub>2</sub> generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis and methanolysis using Co-CFC catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 43(13),6811–6819.
- [101] Li, Y., Song, J., (2018), "Co–P nanoparticles supported on dandelion-like CNTs–Ni foam composite as high performance catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", International Journal of Hydrogen Energy, 43(27), 12200–12210.
- [102] Huang, Y., Lu, H., (2023), "Preparation of Ru/C hydrogen evolution catalyst by mixed salt co-electroreduction for sodium borohydride hydrolysis", Electrochimica Acta, 457, 142191.
- [103] Gülcan, M., Görgün, E., Özkar, S., (2024), "Catalytic activity of Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microwave-assisted aqueous phase impregnation method for hydrolysis of sodium borohydride", Fuel, 355, 129319.
- [104] Gürbüz, F., Özkar, S., (2019), "Highly efficient Co-B catalysts supported on HCl treated Chlorella vulgaris microalgae for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>", International Journal of Hydrogen Energy, 44(21), 10744–10755.
- [105] Şahin, Ö., Durgun, M., (2019), "Investigation of hydrogen production from sodium borohydride using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Spirulina platensis biomass-based catalyst", Eurasian Journal of Science and Technology, 15(2), 515–524.

## ÖZGEÇMİŞ

Öznur KARA, 2018 yılında Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği'nden mezun olmuştur. Doç. Dr. Oya Irmak Cebeci danışmanlığında "Aromatik Madde Üretimi" konulu lisans bitirme tezini tamamlamıştır. Yüksek Lisans Eğitimi'ne 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği ana bilim dalında Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR danışmanlığında devam etmiştir.



## TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Kara Ö., Özdemir E., (2024), "Sodyum Borhidrürün Alkolizinden Hidrojen Üretimi İçin Metal Organik Çerçeve Destekli Katalizörlerin Geliştirilmesi", GTÜ 8. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu.

