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

# POLİMER-NANOPARTİKÜL HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Ümit ECER
DANIŞMAN: Prof. Dr. Tekin ŞAHAN
II. DANIŞMAN: Doç. Dr. Adem ZENGİN

VAN-2022

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

# POLİMER-NANOPARTİKÜL HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Ümit ECER

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2021-9410 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2022

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Tekin ŞAHAN danışmanlığında, Ümit ECER tarafından sunulan "Polimer-Nanopartikül Hibrit Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılması" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince ../../2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Şenol KUBİLAY İmza:

Üye: Prof. Dr. Tekin ŞAHAN İmza:

Üye: Doç. Dr. Duygu ALPASLAN İmza:

Üye: Doç.Dr. Orhan BAYTAR İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Özgül GÖK İmza:

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

İmza

Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

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

Ümit ECER

# ÖZET

## POLİMER-NANOPARTİKÜL HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

ECER, Ümit
Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Tekin ŞAHAN
II. Danışman: Doç. Dr. Adem ZENGİN
Ağustos 2022, 145 sayfa

Bu çalışmada, hidrojen üretimi için polimer destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve bu katalizörlerin $NaBH_4$ hidrolizi ile hidrojen üretim kapasiteleri araştırılmıştır. Tez kapsamında hidroliz reaksiyonunda kullanılmak üzere iki farklı polimerik malzeme sentezlenmiştir. İki polimerik materyallerden ilki için pomza minerallerinin (PMC) yüzeyinde jel polimer fırçalar ($P4VP_{GB}$@PMC) sentezlenmiştir. İkinci polimerik materyal için kaolin (KLN) kiline öncelikle ikili çöktürme yöntemi kullanılarak magnetik özellik kazandırılmış ($Fe_3O_4$@KLN) ve ardından poli tannik asit (p(TA)) ile kaplanmıştır (p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN). Ardından $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile kobalt (Co) ve paladyum (Pd) nanopartikül yüklü katalizörler elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi yöntemler kullanılarak gerçekleştirimiştir. Sentezlenen polimerik katalizörler kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin ($NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı, metal yükleme oranı ve sıcaklık) optimizasyonu Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelere karşılık istenilen cevap hidrojen üretim hızı (HGR, mL/g dak) olarak seçilmiştir. Hidrojen üretiminde kullanılan katalizörler için elde edilen optimum şartlar altında tekrar kullanılabilirlik performansları araştırılmış ve nanokatalizörün oldukça kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Cevap yüzey yöntemi, Hidroliz, Hidrojen üretimi, Katalizör, Polimer nanopartiküller, Sodyumborhidrür.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF POLYMER-NANOPARTICLE HYBRID MATERIALS, CHARACTERİZATION AND USE AS CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION

ECER, Ümit
PhD Thesis, Department of Chemical Engineering
Supervisor: Prof. Dr. Tekin ŞAHAN
II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adem ZENGİN
August 2022, 145 pages

In this study, the synthesis and characterization of polymer supported catalysts for hydrogen generation and the hydrogen production capacities of these catalysts by $NaBH_4$ hydrolysis are introduced. Within the scope of the thesis, two different polymeric materials were synthesized to be used in the hydrolysis reaction. For the first polymeric material, cross-linked polymer brushes ($P4VP_{GB}$@PMC) were grafted on the surface of pumice minerals (PMC). For the second polymeric material, kaolin (KLN) clay was first given magnetic properties by the co-precipitation method ($Fe_3O_4$@KLN), and then the surface of these magnetic particles was polymerized with poly tannic acid (p(TA)). Then cobalt (Co) and palladium (Pd) nanoparticles loaded catalysts were obtained by the $NaBH_4$ reduction method. The surface morphology and structural properties of the prepared catalysts were determined using methods such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer - Emmett-Teller (BET), vibrating sample magnetometer (VSM) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The optimization of the most important variables ($NaBH_4$ amount, NaOH amount, catalyst amount, metal loading rate and temperature) affecting the hydrolysis of $NaBH_4$ using synthesized polymeric catalysts was carried out using the Response surface methodology (RSM). Depending on the evaluated parameters, the desired response was determined as the hydrogen production rate (HGR, mL/g min). The reusability performances of catalysts used in hydrolysis of $NaBH_4$ were investigated under optimum conditions and it was concluded that the nanocatalyst was quite stable.



**Keywords:** Response Surface Methodology, Hydrolysis, Hydrogen production, Catalyst, Polymer Nanoparticles, Sodium Borohydride.

# ÖN SÖZ

Lisansüstü eğitimime başladığım ilk günden bugüne kadar destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve bundan sonraki yaşantımda da bilgisine her zaman ihtiyaç duyacağım değerli hocam Prof. Dr. Tekin ŞAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecinde özellikle rehberliği, yorumları, yapıcı eleştirileri, cesaretlendirmeleri ve sabırları için hocam Doç. Dr. Adem ZENGİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Katkı ve önerilenden dolayı Prof. Dr. Şenol KUBİLAY ve Doç. Dr. Duygu ALPASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana karşı sürekli manevi destek, ilgi ve anlayışlarını ifade eden, teşvik edici bir ortam sağlayan; gösterdikleri sıcaklık ve gülümseyen yüzleri bana her zaman ilham veren arkadaşlarım Dr. Berdan ULAŞ, Dr. Şakir YILMAZ, Mehmet ORUÇ, Fırat SALMAN ve İhsan Nuri AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim süresince "Geleceğin Türkiyesi için Güçlü Nesiller Yetiştirme Projesi" olan YÖK 100/2000 Projesi kapsamında YÖK 100/2000 Doktora Bursiyeri olduğum için Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın ilerleme sürecinde finansal kaynak sağladığı için Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne (Proje No: FDK-2021-9410) teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her döneminde bana destek olan, daima güvenen, sabır gösteren canım aileme, sevgili eşime ve zamanlarından çaldığım Yekta Adar ve Arden'e çok teşekkür ederim.

Ümit ECER

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET ..... i
ABSTRACT ..... iii
ÖN SÖZ ..... v
İÇİNDEKİLER ..... vii
ÇİZELGELER LİSTESİ ..... xi
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... xvii
EKLER DİZİNİ ..... xix
1. GİRİŞ ..... 1
1.1. Enerji Kaynakları ..... 1
1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları ..... 3
1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları ..... 4
1.1.2.1. Güneş enerjisi ..... 4
1.1.2.2. Rüzgâr enerjisi ..... 5
1.1.2.3. Jeotermal enerji ..... 6
1.1.2.4. Biyokütle enerjisi ..... 6
1.1.2.5. Hidroelektrik enerji ..... 7
1.1.2.6. Hidrojen enerjisi ..... 7
1.1.2.6.1. Hidrojenin özellikleri ..... 8
1.1.2.6.2. Hidrojen üretim yöntemleri ..... 9
1.1.2.6.3. Hidrojenin depolanması ..... 12
1.2. Katalizör ve Katalizlenme ..... 17
1.3. Katalizör Bileşenleri ..... 21
1.3.1. Aktif bileşen ..... 21
1.3.2. Destek bileşen ..... 21
1.3.3. Güçlendirici bileşen ..... 22

**Sayfa**

1.4. Katalizör Sentez Yöntemleri .....22
1.4.1. Emdirme yöntemi .....22
1.4.2. Birlikte çöktürme yöntemi .....22
1.4.3. Sol-jel yöntemi .....23
1.4.4. Kimyasal indirgeme yöntemi .....23
1.5. Polimerik Destek Materyaller .....23
1.5.1. Polimer fırçalar .....24
1.5.2. Tannik asit .....28
1.6. Manyetik Nanotanecikler .....29
1.7. Karakterizasyon Yöntemleri .....31
1.7.1. Fourier transform ınfrared (FTIR) spektroskopisi .....32
1.7.2. X-ışınları fotoelektron spektroskopi (XPS) .....32
1.7.3. X-ışını kırınım cihazı (XRD) .....33
1.7.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) .....33
1.7.5. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) .....34
1.7.6. Yüzey alanı ölçümü (Brunauer Emmett Teller, BET) .....35
1.7.7. Titreşimli örnek manyometresi (VSM) .....35
1.8. Tepkime Kinetiği .....36
1.8.1. Sıfırıncı dereceden kinetik model .....37
1.8.2. Birinci dereceden kinetik model .....37
1.8.3. n'inci dereceden kinetik model .....38
1.8.4. Arrhenius eşitliği .....38
1.9. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY) .....39
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....43
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....55
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....55

**Sayfa**

3.2. Kullanılan Destek Materyalleri ..... 56
3.3. Katalizörlerin Sentezi ..... 56
3.3.1. Metal yüklü polimer fırça sentezi ..... 56
3.3.1.1. γ-MPS@PMC sentezi ..... 56
3.3.1.2. P4VP$_{GB}$@ γ-MPS@PMC sentezi ..... 57
3.3.1.3. Metal yüklü katalizörlerin sentezi ..... 57
3.3.2 Metal yüklü poly tannik asit modifiyeli manyetik polimer sentezi ..... 58
3.3.2.1. $Fe_3O_4$@KLN sentezi ..... 58
3.3.2.2. p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi ..... 59
3.3.2.3. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi ..... 59
3.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu ..... 60
3.5. $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi sonucu açığa çıkan gaz miktarının ölçülmesi ..... 60
3.6. Deneysel Tasarım: Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ..... 61
3.6.1. Hidrojen üretimi için deneysel tasarım ..... 63
3.6.1.1. M@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü ile $H_2$ üretimi ..... 63
3.6.1.2. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü ile $H_2$ üretimi ..... 66
3.6.2. Sonuçların optimizasyonu ..... 69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 71
4.1. Hazırlanan ve Sentezlenen Malzemelerin Karakterizasyonu ..... 71
4.1.1. M@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörlerinin karakterizasyonu ..... 71
4.1.2. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörlerinin karakterizasyonu ..... 81
4.2. M@P4VP$_{GB}$@PMC Kullanılarak Hidrojen üretimi ..... 91
4.2.1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması ..... 91
4.2.2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması ..... 96
4.3. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN Kullanılarak Hidrojen Üretimi ..... 102
4.3.1. Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması ..... 102
4.3.2. Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması ..... 108

**Sayfa**

4.4. Sonuçların Optimizasyonu.....113
4.5. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi .....115
4.5.1. Sentezlenen katalizörünün kinetik analizi .....116
4.6. Katalizörlerin Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği .....123
5. SONUÇ .....125
KAYNAKLAR.....129
EKLER .....141
ÖZ GEÇMİŞ.....145

# ÇİZELGELER LİSTESİ

**Çizelge** **Sayfa**


Çizelge 1.1. Hidrojen üretim yöntemlerinin sınıflandırılması ..... 10

Çizelge 3.1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler ..... 64

Çizelge 3.2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler ..... 65

Çizelge 3.3. Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler ..... 67

Çizelge 3.4. Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler ..... 68

Çizelge 4.1. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin BET analiz sonuçları ..... 77

Çizelge 4.2. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt ..... 92

Çizelge 4.3. MKT için regresyon analiz sonuçları (Co@P4VP$_{GB}$@PMC) ..... 93

Çizelge 4.4. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt ..... 97

Çizelge 4.5. MKT için regresyon analiz sonuçları (Pd@P4VP$_{GB}$@PMC) ..... 98

Çizelge 4.6. Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt ..... 103

Çizelge 4.7. MKT için regresyon analiz sonuçları (Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN) ..... 104

Çizelge 4.8. Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt ..... 109

Çizelge 4. 9. MKT için regresyon analiz sonuçları (Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN) ..... 110

Çizelge 4. 10. Numerik analiz kullanılarak elde edilen optimum sonuçlar ..... 114

Çizelge 4.11. Farklı metal katalizörler tarafından katalize edilen $NaBH_4$'ün hidrolizi için aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması ..... 122

# ŞEKİLLER LİSTESİ

**Şekil** **Sayfa**


Şekil 1.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması. ..... 3

Şekil 1.2. $NaBH_4$ molekülünün yapısı ..... 15

Şekil 1.3. Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş durumlarında reaksiyonun potansiyel enerji değişimi ..... 17

Şekil 1.4. Katalizörlerin sınıflandırılması ..... 18

Şekil 1.5. Yüzeye bağlı polimer zincirlerin a) mantar, b) pan kek ve c) fırça konformasyonları ..... 24

Şekil 1. 6. a) 'Yüzeye aşılama', b)'yüzeyden aşılama' ve c)'yüzey boyunca aşılama' yöntemlerinin şematik olarak gösterimi ..... 26

Şekil 1.7. Tannik asidin yapısı ..... 29

Şekil 3.1. γ-MPS@PMC'nin sentezi. ..... 56

Şekil 3.2. $P4VP_{GB}$@PMC'nin sentezi. ..... 57

Şekil 3.3. M@$P4VP_{GB}$@PMC'nin sentezi. ..... 58

Şekil 3.4. $Fe_3O_4$@KLN sentezi. ..... 58

Şekil 3.5. p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi. ..... 59

Şekil 3.6. Metal yüklü katalizörlerin hazırlanması. ..... 59

Şekil 3.7. Deney düzeneği. ..... 61

Şekil 4.1. a)PMC, b) $P4VP_{GB}$@PMC, c) Co@$P4VP_{GB}$@PMC ve d) Pd@$P4VP_{GB}$@PMC'nin FTIR spektrumları. ..... 72

Şekil 4.2. a)PMC, b) $P4VP_{GB}$@PMC, c) Co@$P4VP_{GB}$@PMC ve d) Pd@ $P4VP_{GB}$@PMC'nin SEM görüntüleri. ..... 73

Şekil 4.3. Co@$P4VP_{GB}$@PMC'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması ..... 74

Şekil 4.4. Pd@$P4VP_{GB}$@PMC'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması ..... 75

Şekil 4.5. PMC, $P4VP_{GB}$@PMC, Co@$P4VP_{GB}$@PMC ve Pd@$P4VP_{GB}$@PMC'ye ait XRD desenleri. ..... 76

Şekil 4.6. PMC, $P4VP_{GB}$@PMC, Co@$P4VP_{GB}$@PMC ve Pd@$P4VP_{GB}$@PMC'nin $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri. ..... 77

Şekil 4.7. a)PMC ve b) $P4VP_{GB}$@PMC için genel XPS taraması. ..... 78

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 4.8. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörünün a) genel, b) C 1s, c) O 1s, d) N 1s ve e) Co 2p kısmi spektrumları. ..... 79

Şekil 4.9. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörünün a) genel, b) C 1s ve c) Pd 3d kısmi spektrumları. ..... 80

Şekil 4.10. a)KLN ve $Fe_3O_4$@KLN, b) Saf TA, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin FTIR spektrumları. ..... 82

Şekil 4.11. a)KLN, b)$Fe_3O_4$@KLN ve c) p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüleri. ..... 83

Şekil 4.12. a) Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve b)Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüleri. ..... 84

Şekil 4.13. Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması. ..... 85

Şekil 4.14. Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması. ..... 85

Şekil 4.15. KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin XRD desenleri. ..... 86

Şekil 4.16. a) $Fe_3O_4$@KLN genel spektrumu ve b) Fe 2p spektrumu. ..... 87

Şekil 4.17. a) p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel, b) O 1s, c) C 1s ve d) N 1s spektrumları. ..... 88

Şekil 4.18. a) Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel ve b) Co 2p spektrumu. ..... 89

Şekil 4.19. a) Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel ve b) Pd 3d spektrumu. ..... 89

Şekil 4.20. $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin VSM eğrileri. ..... 90

Şekil 4.21. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki. ..... 94

Şekil 4.22. NaOH ve $NaBH_4$ miktarlarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi..... 95

Şekil 4.23. Sıcaklık ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi..... 96

Şekil 4.24. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki. ..... 99

Şekil 4.25. NaOH ve $NaBH_4$ miktarlarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 101

Şekil 4.26. Sıcaklık ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 102

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 4.27. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki. ..... 105

Şekil 4.28. $NaBH_4$ miktarı ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 107

Şekil 4.29. NaOH miktarı ve metal yükleme oranının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 108

Şekil 4.30. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b) tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki. ..... 111

Şekil 4.31. NaOH miktarı ve $NaBH_4$ miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 112

Şekil 4.32. Katalizör miktarı ve metal yükleme oranının hidrojen üretim hızına simultane etkisi. ..... 113

Şekil 4.33. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan $NaBH_4$ miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi. ..... 117

Şekil 4.34. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan NaOH miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi. ..... 118

Şekil 4.35. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi. ..... 119

Şekil 4.36. Elde edilen katalizörlerin katalitik aktivitelerine sıcaklığın etkisi. ..... 120

Şekil 4. 37. Optimum şartlarda 5 döngü boyunca katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği (İç metin: her döngüden sonra hidrojen üretim hızı). ..... 124

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| **Simgeler** | **Açıklama** |
|---|---|
| % | Yüzde |
| °C | Santigrat derece sıcaklığı |
| cm | Santimetre |
| Co | Kobalt |
| $E_a$ | Aktivasyon enerjisi |
| g | Gram |
| kcal | Kilokalori |
| kg | Kilogram |
| kj | Kilojoule |
| L | Litre |
| $m^3$ | Metreküp |
| mg | Miligram |
| mL | Mililitre |
| mm | Milimetre |
| Pd | Paladyum |
| $R^2$ | Regresyon kararlılığı |

| **Kısaltmalar** | **Açıklama** |
|---|---|
| BET | Yüzey Alanı Ölçümü (Brunauer Emmett Teller) |
| CYY | Cevap Yüzey Yöntemi |
| EDX | Enerji Yayılımlı X-Işını |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi |
| HGR | Hidrojen Üretim Hızı (Hydrogen Generation Rate ) |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| HRTEM | Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Spektroskopisi |
| ICP-MS | Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi |
| KLN | Kaolin Kili |
| MKT | Merkezi Kompozit Tasarım |
| PMC | Pomza Kili |
| RSM | Response Surface Methodology |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| TA | Tannik Asit |
| TEM | Geçirimli Elektron Mikroskobu |
| TOF | Çevrim Frekansı (Turnover Frequency) |
| VSM | Titreşimli Örnek Manyometresi |
| XPS | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | X-Işını Kırınım Cihazı |

## EKLER DİZİNİ

**EK** **Sayfa**

Ek 1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için MKT çıktısı ..... 141

Ek 2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için MKT çıktısı ..... 142

Ek 3. Co@TA@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için MKT çıktısı ..... 143

Ek 4. Pd@TA@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için MKT çıktısı ..... 144

# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve enerji kaynaklarının hızla tükenmesi alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmış ve fosil yakıtların çevreye verdiği zarar temiz yakıt arayışlarına yol açmıştır. Sürekli olarak artan çevre kirliliği, $CO_2$ salınımı ve fosil yakıt maliyetleri yakın gelecekte fosil yakıtların yerine geçecek alternatif kaynakları aramayı kaçınılmaz hale getirecektir. Bunlar göz önüne alındığında bütün dünyayı ilgilendiren bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin aktif bir şekilde kullanılması için pratik olarak üretilmesi ve depolanması önemli bir konu haline gelmiştir.

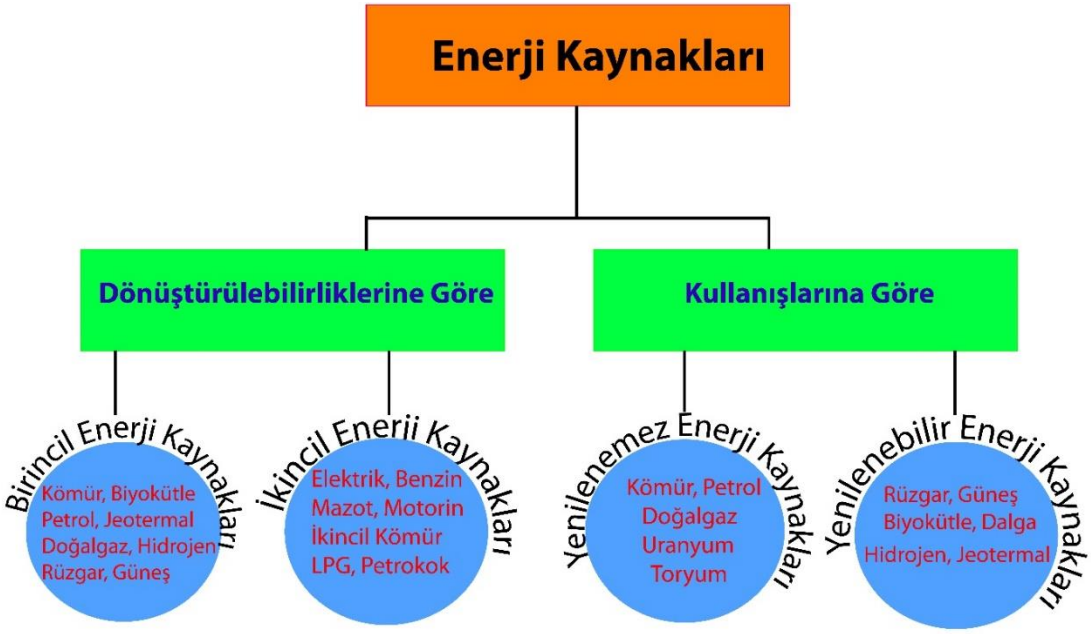
Tez çalışması kapsamında $NaBH_4$ hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için yeni katalizörler sentezleme ve elde edilen bu katalizörlerin karekterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi çapraz bağlı polimer fırçalar ile kaplanan PMC ve politannik asit ile yüzeyi polimer kaplanan manyetik özellik kazandırılmış KLN olmak üzere iki farklı polimerik materyal sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu polimerik katalizörler Co ve Pd metallerin farklı oranlarda polimer yüzeyinde indirgenmesi ile elde edilmiş katalizörlerin hidrojen üretim verimi incelenmiştir. Hidrojen üretimini etkileyen en önemli parametrelerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, metal oranı, sıcaklık gibi) optimizasyonu için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Bu yöntem ile belirlenen deney programı çerçevesinde hidrojen üretim sürecini etkileyen parametrelerinin etkileri incelenmiş ve modellenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ve gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

## 1.1. Enerji Kaynakları

Enerji, insanlık tarihi boyunca en önemli ve kalıcı ihtiyaçlardan biridir. Ülkelerin kalkınma düzeyleri, enerji üretimi ve tüketim miktarları ile ölçülmektedir. Son yıllarda nüfus, kentleşme ve sanayileşmenin hızla artışından dolayı enerjiye olan ihtiyacın arttığı görülmektedir (Sahiner ve ark., 2016). Son yıllarda sürekli artan enerji

ihtiyacının büyük bir kısmını kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar karşılamaktadır. Fosil yakıtlar; yanma reaksiyonları sırasında çevreye toz, kül ve $CO_x$, $SO_x$, $NO_x$ gibi sera gazları salmasından dolayı çevreye ciddi zararlar verir (Munawer, 2018). Dünyada artan sera gazları, yeryüzü ve atmosferdeki sıcaklığın artmasına ve bunların sonucu olarak küresel ısınma meydana gelmektedir. Son yıllarda hem hava kirliliğini hemde küresel ısınmanın önüne geçmek için fosil yakıtlara alternatif olarak dikkatler daha çok hidrojen, güneş, biyodizel, hidroelektrik ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanmıştır (Panwar ve ark., 2011).

Çeşitli sınırlandırmalara tabi tutulan enerji kaynakları dönüştürülebilirliklerine ve kullanışlarına göre sınıflandırılabilmektedir (Ellabban ve ark., 2014). Şekil 1.1'de enerji kaynaklarının sınıflandırılması verilmiştir. Dönüştürülebilirliklerine göre yapılan sınıflandırmaya göre enerji kaynakları birincil ve ikincil enerji kaynakları ve kullanılışlarına göre ise yenilenemez ve yenilenebilir kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır (Koç ve Kaya, 2015). Enerjinin herhangi bir dönüşüm ve değişime uğramamış hali primer (birincil) enerji olarak adlandırılmaktadır. Bunlar; petrol, doğal gaz, kömür, hidrolik, güneş, biyokütle, nükleer, dalga-gelgit, ve rüzgârdır. Bu enerjinin dönüştürülmesi ile elde edilen enerji ise sekonder (ikincil) enerji olarak adlandırılmaktadır. Bu tür enerji kaynaklarına elektrik, kömür, motorin, benzin ve sıvılaştırılmış petrol gazı örnek olarak verilebilir (Bayrakçeken ve Kuş, 2006).




Şekil 1.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.

### 1.1.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları

Yenilenemez enerji kaynakları ilk olarak akla fosil yakıtlarını getirir. Fosil yakıtlar, belirli bir bölgede çok uzun zaman önce meydana gelen biyolojik kökenli (bitki ve hayvan kalıntıları) hidrokarbon içeren bir enerji kaynağı olarak tanımlanır (Yakıncı ve Kök, 2017). Fosil yakıtların tamamının ortak içeriği karbondur. Tüm fosil yakıtlar oksijen varlığında ısı enerjine dönüştürülebilir. Fosil yakıtlar toprak altında uzun yıllar boyunca kalmış olan hayvansal kalıntılar ve bitkilerin termokimyasal tepkimeleri sonucu meydana gelmiştir. Petrol, kömür ve doğal gaz başlıca fosil yakıtlar olarak öne çıkmaktadır (Veziroglu, 2012; Rusman ve Dahari, 2016). Fosil yakıtlarının yaklaşık %70'ini kömür, daha sonra sırayla petrol ve doğal gaz oluşturmaktadır.

Yenilenemeyen enerji kaynakları olarak tanımlanan fosil yakıtlar ve nükleer enerjinin kullanımı, çevresel birçok olumsuzluğa neden olur. Fosil yakıtlarının kullanılması sonucu ortaya çıkan olumsuz sonuçlar hayvan ve bitki yaşamının yanı sıra insan sağlığını ciddi olarak tehdit etmektedir. Ekolojik dengenin devamı için mümkün olduğu kadar fosil yakıtlardan uzaklaşılmasının önemli olduğunu bildiren araştırmacılara rağmen, halen dünyada milyonlarca ton $CO_2$, binlerce ton ozon tabakasını incelten kloroflorokarbonlar (CFC) atmosfere yayılmakta ve binlerce yeni araç mevcut olan 500 milyondan fazla araca katılmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin

yakın zamanda tükeneceğinin biliniyor gerçeği, hızla artan nüfus, şehirleşme ve sanayileşme ile birlikte enerji ihtiyacının nasıl karşılanacağı gibi problemler, enerji ihtiyacının sürekliliği ve güvenliğinin sağlanması için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmiştir (Veziroglu, 2012; Rusman ve Dahari, 2016).

### 1.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Teknolojinin gelişmesi ve insanların teknolojiden faydalanma yüzdesi arttıkça enerji ihtiyaçlarına olan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Dünyada yenilenebilir ve yenilenemez olmak üzere iki çeşit enerji kaynağı mevcuttur. Yenilenemez enerji kaynakları genellikle fosil kaynaklı olup kullanımı bir defaya mahsustur. Ayrıca fosil kaynaklı enerji kaynaklarının kullanımı sırasında ortaya çıkan atıklar insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Fosil kaynaklı enerji kaynakları; petrol, doğalgaz, kömür, nükleer enerji gibi enerji kaynakları olup kullanılabilir rezerv miktarı da gün geçtikçe azalmaktadır. İlgili sektör uzmanları tarafından belirlenen tespitler doğrultusunda petrolün 50 yıl, doğalgazın ise 200 yıl için tamamen tükenmesi tahmin edilmektedir (Karataş, 2014). Bu sebeplerden dolayı son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması, kullanımı, verimliliğinin arttırılması konusunda yapılan çalışma sayısı artış göstermektedir.

Doğada zaten mevcut olan, kullanıldığında etrafa nerdeyse hiç atık bırakmayan ve sürekli olarak faydalanılabilinen enerji kaynaklarına yenilenebilir enerji denilebilir. Bu enerji kaynaklarının $CO_2$ emisyonunu azaltarak çevrenin korunmasına yardımcı olması, ulaşılabilir olması, dünyanın her yerinde var olması ve kabul edilebilir olması en önemli özelliklerinden bazılarıdır. Jeotermal, rüzgar, güneş, biyokütle, hidrojen ve hidroelektrik enerji kaynakları yenilenebilir enerji olarak tanımlanabilir.

#### 1.1.2.1. Güneş enerjisi

Güneşten yayılan ısı ve ışığın kullanılması ile elde edilen enerji güneş enerjisi olarak adlandırılır. Ayrıca güneş çekirdeğindeki taneciklerin parçalanması (füzyon) sırasında ortaya çıkan ışıma enerji olarak da tanımlanabilir (Sharma ve ark., 2015). Bu ışıma enerjisinin kaynağı güneşte yer alan hidrojenin helyuma dönüşmesinden kaynaklanır. Güneş katmanlarının haricindeki ışıma enerjisinin şiddetinin sabit ve 1370

W/m² değerinde olduğu kabul edilmektedir. Güneşten yeryüzüne ulaşana kadar ilgili ışıma enerjisinde kayıplar meydana gelmekte olup bu değer 0 ile 1100 W/m² arasında olabilir (Şahan ve ark., 2010). Yeryüzüne ulaşan düşük miktardaki bu enerji bile verimli bir şekilde değerlendirile bilirse dünyanın ihtiyaç duyduğu enerji ihtiyacını tek başına karşılamaya yeter. Güneş ışınım enerjisinden efektif bir şekilde faydalanabilmek için güneş kollektörleri, fotovoltaik piller gibi enerji dönüşüm sistemleri geliştirilmektedir. Bu sayede güneş ışınım enerjisinden ısı kaynağı veya elektrik kaynağı olarak faydalanılabilmektedir. İnsanlık tarihi boyunca güneş herzaman önemini korumuştur. İlk çağlarda insanlar güneşin gücünün farkına varmış ve güneşe tapan kesimler oluşmuştur. O günden bugüne güneşten gerek ısı kaynağı gerekse son yıllarda elektrik kaynağı olarak faydalanmak ön plana çıkmaktadır. Yakın gelecekte yatırım ve teşviklerin katkısıyla güneş enerjisi bütün dünyanın dikkatlerini yönelttiği en önemli enerji kaynaklarından biri olarak öne çıkmaktadır.

#### 1.1.2.2. Rüzgâr enerjisi

Rüzgâr enerjisi, yeryüzündeki sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır. Meydana gelen sıcaklık farkından dolayı atmosfer gazlarının basınçları değişmekte olup bu basınç farkı da rüzgar olarak adlandırılan doğal olayı oluşturmaktadır. Atmosferde mevcut olan gazların yüksek basınç bölgesinden alçak basınç bölgesine haraket etme eğilimi rüzgâr olarak adlandırılır (Şenel ve Erdem, 2015). Oluşan bu akıştan elektrik veya mekanik olarak faydalanılabilmektedir. Rüzgâr enerjisinden mekanik enerji veya elektrik enerjisi üretmek amacıyla yararlanılmaktadır. Rüzgâr enerjisi kirliliğe sebebiyet vermeyen, düşük maliyetli ve ticari boyutu giderek artan önemli yenilenebilir enerji türlerinden birisidir. Bütün dünyada çözülmesi gereken önemli problemlerden olan küresel iklim değişikliği ve enerji güvenliği, rüzgâr enerjisini yeni ekonominin merkezine oturtmuştur. Genel olarak rüzgârın enerjisinden elektrik enerjisi üretebilmek için kullanılan en yaygın sistemler rüzgâr türbinleridir. Havanın sahip olduğu kinetik enerji ile ilk olarak türbin kanatları döndürülüp mekanik enerjisi, ondan sonra ise türbin-jeneratör ikilisinden elektrik enerjisi elde edilir (Özdamar ve ark., 2001). Rüzgar enerjisi dışa bağlı olmaması, yenilenebilir olması, asit yağmurlarına ve küresel ısınmaya sebebiyet vermemesi, çevreye zarar vermemesi ve teknolojik gelişiminin hızlı olması gibi avantajlarından dolayı elektrik enerjisi üretiminde faydalanılması kaçınılmazdır.

### 1.1.2.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yerkürede ısı olarak bulunan doğal bir enerji kaynağı olarak tanımlanabilir. Doğal buhar ve sıcak su olarak jeotermal enerji, yıllardır hem elektrik üretmek ve ısıtma için hem de endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır (Barbier, 2002). Yenilenebilir enerji kaynağı olan jeotermal enerji çok az bir alan kullanarak temiz ve güvenli enerji sağlar. Jeotermal projeler $CO_2$ emisyonuna sebebiyet vermektedir fakat bu emisyon fosil yakıtlara kıyasla çok daha azdır (Karataş, 2014). Ülkemizde bu yenilenebilir enerji kaynağından teknik alt yapı yetersizliği ve yüksek maliyetinden dolayı düşük düzeyde yararlanılmaktadır.

### 1.1.2.4. Biyokütle enerjisi

Canlı veya yakın zamanda yaşayan organizmalardan türetilen biyolojik bir materyal olarak tanımlanan biyokütlenin elektrik ve ısı gibi yararlı biçimlere dönüşmesi biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle enerji kaynağı olarak doğrudan topraktan gelen kalıntılar olabileceği gibi yemek ve orman endüstrisindeki atıklar da kullanılabilir. En yaygın biyokütle enerji hammaddesi hayvansal, bitkisel atıklardır. Doğrudan kullanılanamayan enerji türü olan biyokütle enerjisinin kullanılabilmesi için biyoyakıt olarak adlandırılan ara enerji taşıyıcılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Doğadaki organik atıklar biyokütle enerji kaynaklarından biri olduğu için ilgili enerji kaynağından faydalanma yüzdesi arttıkça çevredeki atık miktarıda azalmaktadır ve bu sebeple temiz enerji kaynaklarından biridir. Ülkemizde de son yıllarda bu enerji kaynağının kullanımı artış göstermektedir. Biyokütle çevrim sistemleri piroliz, gazlaştırma, havasız çürütme ve fermantasyon gibi adımlardan oluşmaktadır. Ayrıca atıkların doğrudan yakılması ile elde edilen hidrojen ise yine konutlarda ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Konut dışındaki diğer bütün sektörlerde ise hidroliz, gazlaştırma, fermantasyon ve biyo-fotoliz adımları kullanılmaktadır (Karataş, 2014).

Küresel enerji sisteminde biyokütle enerjisinin geleceği, dört ana faktörün karmaşık etkileşimine bağlıdır. Birincisi, dönüştürme teknolojisi ve yeni bitki ve mikrop çeşitlerinin yanı sıra her bir kullanılabilir toprak veya su biriminden kullanılabilir enerji verimini artırmak için yeni biyokütleden yakıta dönüşüm süreçleri kullanma beklentileridir. İkincisi, biyokütle enerjisi üretimi için kullanılabilecek kara ve okyanus

ekosistemlerinin içsel üretim kapasitesidir. Üçüncüsü, biyokütle enerjisi üretimi için aday alanlar olan toprak ve su kaynaklarının alternatif kullanımlarıdır. Dördüncüsü, hava ve su kirliliği seviyeleri için biyokütle enerji teknolojilerinin saha dışı etkileridir (Field ve ark., 2008).

#### 1.1.2.5. Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik, düşen veya akan suyun yani hareketli suyun enerjisi kullanılarak elektrik enerjisi üretimi olarak tanımlanır. Yenilenebilir enerjinin en yaygın kullanılan şeklidir. Suyun yükseltisinden dolayı sahip olduğu potansiyel enerji, su yüksekliğinin düşürülmesi sırasında kinetik enerjiye dönüşmektedir. Oluşan bu kinetik enerji ise türbin kanatlarını döndürmekte ve elektrik enerjisi üretilmektedir. Enerji kaynağı su olunca doğal olarak ilgili bölgenin yağış rejimide hidro elektrik enerji verimliliğini etkilemektedir. Birçok üretim şekli ile kıyaslandığında hidroelektrik enerji, diğer üretim uzun işletme ömrüne, düşük işletme maliyetine ve en yüksek verimliliğe sahiptirler. Ülke olarak gerekli önceliğin verilmesi hem stratejik hemde ekonomik bir yaklaşım olarak görülebilir. Yenilenebir enerji olan hidroelektriğin dünyada var olan suyun döngüsüne bağlı olduğu gerçeği göz ardı edilmemelidir (Askari ve ark., 2015; Dinçer ve ark., 2017).

Bu enerjinin herhangi bir yakıta ihtiyaç duymaması termik santrallerle kıyaslandığında işletme giderlerini oldukça azaltır. Ayrıca hidroelektrik enerjisi elde etmek için kurulan santrallerin atmosfere zehirli gazlar ve kirlilikler bırakan termal projelerden daha çevreci olduğu bilinmektedir. Bütün bunlarla birlikte hidroelektrik kaynaklar doğal kaynak olması, bakım ve işletme giderlerinin diğerlerine göre düşük olması, uzun süre kullanılabilir olması gibi sebeplerden dolayı fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye göre daha çok çevreci kaynaklardır (Aksungur ve ark., 2011).

#### 1.1.2.6. Hidrojen enerjisi

Hidrojen ($H_2$), güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeleri sonucu ortaya çıkan enerji kaynağıdır. $H_2$ bilinen bütün yakıtlar arasında enerji içeriği birim kütle başına en yüksek enerji değerine sahip yakıttır. Bir kilogram hidrojen; 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerji ile hemen hemen eşdeğerdir (Dursun ve Gülşen, 2019). Ancak birim enerji başına yüksek hacimlidir. Hidrojenin, ısı ve patlama enerjisi

gerektiren bütün alanlarda kullanımı kolaydır ve ürün olarak sadece su buharı ve su oluştuğu için çevreye zarar vermemektedir (Karataş, 2014).

Karbonsuz ve yenilenebilir bir enerji olan hidrojen fosil yakıtlara oranla çok daha yüksek verime sahiptir. Hidrojenin elde edilmesi sırasında su buharı ve su dışında herhangi bir ürün meydana gelmediği için sera gazı etkisi göstermez ve çevreye zarar vermez. Hidrojen üretiminde özellikle maliyet düşürücü yeni teknolojilerin geliştirilmesiyle yaygın bir enerji kaynağı olacağı aşikârdır. Bununla birlikte, elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması hidrojeni önemli bir kaynak yapar (Kozak ve Kozak, 2012). Gelişen teknoloji ile bu şekilde depolanan enerjinin kullanımı yaygınlaşabilir.

#### 1.1.2.6.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen, sadece bir elektron ve bir protondan meydana gelen basit bir elementtir. Aynı zamanda evrendeki en çok bulunan elementtir. Basitliğine ve bolluğuna rağmen, hidrojen dünyada doğal bir gaz olarak bulunmaz ve her zaman diğer elementlerle birleşir. Buna en yaygın örnek olarak su verilebilir. Su oksijen ve hidrojenin bir kombinasyonu sonucu ortaya çıkar. Ayrıca birçok organik ve inorganik bileşikte, özellikle de benzin, metanol, propan ve doğal gaz gibi yakıtları oluşturan hidrokarbonlarda yer alır (Momirlan ve Veziroglu, 2005). Hidrojenin düşük molekül ağırlığından (1,00794 g/mol) dolayı difüzyon yeteneği çok yüksektir ve bulunduğu ortamda kolaylıkla yayılabilir. Hidrojen oldukça yanıcıdır ve yüksek konsantrasyonlarda hemen yanar. Hidrojen, 20 K'de (-253 ºC) sıvılaştırılabilir. Sıvı hale gelen hidrojen yaklaşık olarak 14.1 L/kg değerine sahiptir. Hidrojen ve oksijenin yanması sonucu ürün olarak sadece su meydana gelir (Eşitlik 1.1).

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(s)} + 286\ kj/mol \qquad (1.1)$$

Araştırmacılar hidrojenin, günümüzün doğal gaz, petrol, kömür ve elektrik altyapılarının yerini alarak geleceğin toplumlarına güç verecek temel enerji altyapısını oluşturacağını düşünmektedirler. Mevcut enerji ekonomi politikalarının yerini alacak yeni bir hidrojen ekonomisi öngörülmekte, ancak bu vizyonun yeterli olmayan teknolojik gelişmelerden dolayı uzun yıllar gerçekleştirilmesi mümkün görülmemektedir.

### 1.1.2.6.2. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen, karbonsuz bir toplum için potansiyel bir çözüm olarak göründüğünden, üretimi, çevreye duyarlı ve sürdürülebilir olma kriterlerini ne kadar iyi karşıladığını göstermede kritik bir rol oynamaktadır. Elbette hidrojen, su, hidrokarbon yakıtlar, bor hidritler, hidrojen sülfür, biyokütle, ve hidrojenli kimyasal elementler gibi bir dizi kaynaktan üretilebilir. Hidrojenin ayrı bir element olarak hiçbir yerde mevcut olmaması nedeniyle, bu ayrışmayı yapmak için enerjinin gerekli olduğu yukarıda belirtilen kaynaklardan ayrılması gerekir. Hidrojen hem yenilenebilir hem de yenilenemez enerji kaynaklarından üretilebilir. Birincisi çevre dostu olma avantajına sahipken, ikincisi son üründe hidrojen dışında karbon dioksit veya başka bir karbon kalıntısı formuna sahiptir. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar kullanılarak hidrojen üretimi günümüzde uygulanmaktadır ve sera gazı emisyonlarının neden olduğu çevresel zararı en aza indirmek için araştırmalar devam etmektedir. Sera gazlarının en aza indirilebileceği bir yöntem, hidrojen üretimi kimyasal reaksiyonu için birincil enerji gereksinimi olarak güneş veya başka bir yenilenebilir enerji kaynağı kullanmaktır. Bu nedenle öncelikle yenilenebilir enerji kaynaklarının anlaşılması ve daha sonra bu enerji kaynaklarının hidrojen üretimi için nasıl kullanılabileceğinin anlaşılması önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretim yöntemleri özet halinde Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Hidrojen üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Dincer, 2012)

| Birincil Enerji | Hidrojen üretim yöntemi | Kaynak | Özet Bilgi |
|---|---|---|---|
| Elektrik Enerjisi | Elektroliz | Su | Elektrokimyasal reaksiyonları yönlendiren bir doğru akım geçirerek suyun $O_2$ ve $H_2$'ye ayrışması. |
| Termal Enerji | Termoliz | Su | Buhar, su molekülünün termal olarak ayrıştığı 2500 K'nin üzerindeki sıcaklıklara getirilir. |
| | Termo-kataliz | $H_2S$ | Endüstriyel işlemlerden elde edilen hidrojen sülfür, termo-katalitik olarak parçalanır |
| | Termokimyasal süreçler | Biyokütle dönüşümü | Termo-katalitik olarak biyokütlenin dönüşümü |
| | | Su ayırma | Kimyasal reaksiyonlar ile su molekülünün bölünmesinin genel sonucu ile döngüsel olarak gerçekleştirilir. |
| | | Gazlaştırma | Biyokütlenin sentetik gazlara dönüştürülmesi |
| | | Reforming | Hidrojene dönüştürülen sıvı biyoyakıtlar |
| Foton enerji | Fotovoltaik-elektroliz | Su | PV paneller, elektrolizörü gerçekleştirerek elektrik üretir |
| | Fotokataliz | Su | Sudan hidrojen üretmek için foto-başlatılmış elektron koleksiyonuna sahip karmaşık homojen katalizörler veya moleküler cihazlar kullanılır. |
| | Foto elektrokimyasal | Su | Su elektroliz sürecini çalıştıran fotovoltaik elektrik üretmek için bir hibrit hücre kullanılır. |
| | Biyo-fotoliz | Su | Biyolojik sistemler ile kontrollü bir şekilde hidrojen üretmek için kullanılır. |
| Biyokimyasal enerji | Fermantasyon | Biyokütle | Anaerobik fermantasyon |
| | Enzimatik | Su | Gerekli enerjiyi üretmek için polisakkaritleri kullanır |

Çizelge 1.1. Hidrojen üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (devam)

| Birincil Enerji | Hidrojen üretim yöntemi | Kaynak | Özet Bilgi |
|---|---|---|---|
| Elektrik+ Termal | Yüksek sıcaklıkta elektroliz | Su | Katı oksit elektrolit hücrelerinde suyu ayırmak için bir termal kaynak ve elektrik gücü kullanır |
| | Hibrit termokimyasal çevrimler | Su | Su bölünmesinin genel sonucu ile kimyasal reaksiyonları döngüsel olarak yönlendirmek için termal enerji ve elektrik kullanır |
| | Termo-katalitik fosil yakıt parçalanması | Fosil yakıt | Fosil hidrokarbonları $H_2$ ve $CO_2$'ye kırmak için bir termo-katalitik işlem kullanılırken, işlemin çevreci olması için $CO_2$ ayrılır |
| | Kömür gazlaştırma | Su | Kömür sentez gazına dönüştürülür, ardından $H_2$ çıkarılır ve $CO_2$ ayrılır |
| | Fosil yakıt reformingi | Fosil yakıt | Fosil hidrokarbonlar, $CO_2$ yakalama ve ayırma ile $H_2$'ye dönüştürülür |
| Elektrik + foton | Foto-elektroliz | Su | Foto-elektrotlar ve harici elektrik kaynağı kullanarak |
| Biyokimyasal + termal | Termofilik sindirim | Biyokütle | Düşük dereceli sıcaklıkta ısıtma için termal enerjiyle desteklenen biyokütle sindirimini kullanır |

Çizelge 1.1 incelendiğinde, kimyasal reaksiyonlar için gereken birincil enerjinin genellikle elektrik ve termal enerji olduğu görülmektedir. Hidrojen üretmek için kullanılan malzemeler veya kimyasallar esas olarak su ve fosil yakıtlardır. Hidrojen üretmek için organik biyokütle ve hidrojen sülfür gibi inorganik bileşikler de kullanılır. Bu nedenle, çevreye zararsız hidrojen üretimi için birincil enerji taleplerini karşılamak için kullanılabilecek enerji kaynaklarının belirlenmesi önemlidir (Dincer ve Joshi, 2013).

#### 1.1.2.6.3. Hidrojenin depolanması

Hem ucuz hemde kolay depolanabilmesi hidrojen ekenomisinin önünde yer alan en büyük teknolojik problemdir. Bu sorunun temel nedeni hidrojenin yoğunluğunun çok düşük olmasıdır. 1 kg hidrojen gazı oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında 11 $m^3$'ten daha fazla yer kaplar (Andersson ve Grönkvist, 2019). Bu nedenle, hidrojenin depolanmasının ekonomik olarak uygun olması için depolama yoğunluğunun arttırılması gerekir. Hidrojeni artan yoğunlukta depolamak için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bununla birlikte, tüm bu yöntemler, iş, ısı veya bazı durumlarda hidrojen bağlayıcı malzemeler şeklinde bir miktar enerji girdisi gerektirmektedir. Benzin ve dizel gibi sıvı hidrokarbonların enerji yoğunluğu yüksektir ve herhangi bir plastik veya metal tank içine kolaylıkla ve hızlı bir şekilde depolanabilir. Bunlarla kıyaslandığında hidrojen ağırlıkça daha fazla enerji yoğunluğuna sahip fakat hacimsel olarak daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir (Kahraman ve ark., 2007). Hidrojenin taşınması ve depolanması için birkaç farklı yaklaşım vardır. Hidrojen, sıkıştırılmış gaz (800 bar'a kadar), sıvı (21 K'de) ve katı hal bileşiklerinde depolanabilir (Demirbas, 2007; Rusman ve Dahari, 2016).

İlk hidrojen depolama yöntemi olarak sıkıştırılmış hidrojen gazı incelendiğinde yüksek basınçlı kaplar gerektirdiğinden ve bu kapları inşa etmek için kullanılan malzemelerin güçlü, hafif ve çarpışma durumunda patlamalara karşı oldukça dirençli olması istenmeyen bir durumdur. Ek olarak, sıkıştırılmış hidrojen gazı sistemleri, düşük hacimsel hidrojen depolama yoğunluklarına sahiptir. Buna karşılık, sıvılaştırma yöntemi hacimsel hidrojen depolama yoğunluğunu arttırır, ancak hidrojenin 20 K'ye soğutulmasını gerektirir. Ayrıca hidrojenin sıvı halde kalmasını sağlamak için hidrojen depolama sisteminin 20 K'nin altındaki sıcaklıklarda tutulması gerekir. Bu nedenlerle, hem sıkıştırılmış hidrojen gazı hem de kriyojenik hidrojen sıvı teknolojileri uygulamaları pratik değildir. Son zamanlarda, kriyo-sıkıştırılmış depolama sistemleri olarak

adlandırılan her ikisinin de avantajlarını yakalamak için geleneksel depolama yöntemlerini (sıkıştırılmış ve kriyojenik) birleştiren bir yaklaşım geliştirilmiştir. Kriyo-sıkıştırılmış depolama sistemleri, yüksek basınç (35 MPa) için tasarlanmıştır ve düşük sıcaklıkta (20 K'nin altında) çalışır ve tipik olarak hidrojeni sıkıştırılmış hidrojen gazından önemli ölçüde daha yüksek yoğunlukta ve muhtemelen sıvı hidrojenden daha yüksek yoğunlukta depolar (Aceves ve ark., 2013; Rusman ve Dahari, 2016). Kriyo-sıkıştırılmış yaklaşımın avantajlarından biri, sıvı kriyojenik hidrojenden kaynamayı azaltabilecek, havalandırma valfi etkinleştirilmeden önce kap üzerinde daha yüksek basıncın elde edilebilmesidir. Bununla birlikte, bu yaklaşım, hala yüksek basınçlı sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemi gerektirdiğinden, gemide hidrojen depolaması için hala pratik değildir.

Bu tür dezavantajları ortadan kaldırmak için nano yapılı malzemeler ve metal hidritler gibi katı hallerde hidrojenin depolanmasını içeren alternatif teknolojiler araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir (Zhang ve ark., 2010; Afonso ve ark., 2013). Karbon nanotüpler ve metal organik çerçeve (MOF'lar) sistemleri gibi nanoyapılı malzemeler, hidrojeni fiziksel veya kimyasal soğurma süreçleriyle depolayabilir (Shashikala, 2012). Nano yapılı malzemelere adsorbe edilen hidrojen, fiziksel formlarda kalır. Karbon nanotüpler, silindir şeklinde sarılmış grafit levhalardır. Bu sistemler tarafından adsorbe edilen hidrojen miktarı, gözenek boyutuna ve tüplerin fiziksel yapısına bağlıdır (Dillon ve ark., 1997). MOF'lar ise geniş yüzey alanına (~ 4800 $m^2/g$) sahip gözenekli kristal malzemelerdir. Organik bağlayıcılar ve $[ZnO_4]^{6+}$ gibi inorganik metal oksit birimlerinden oluşurlar. Hidrojen oda sıcaklığında MOF'lar tarafından absorbe edilir ve adsorbe edilen miktar uygulanan basınçla orantılı olarak değişir (Pan ve ark., 2004). Moleküler hidrojen sistemlerinin adsorpsiyonu, daha güvenli bir sisteme yol açan önemli ölçüde daha düşük depolama basıncı imkânı sunar. Nano yapılı malzemelerde hidrojen depolamanın geleneksel hidrojen depolama yöntemlerine göre birçok avantajı olmasına rağmen, çok düşük yoğunlukları nedeniyle verimli hidrojen depolaması zordur.

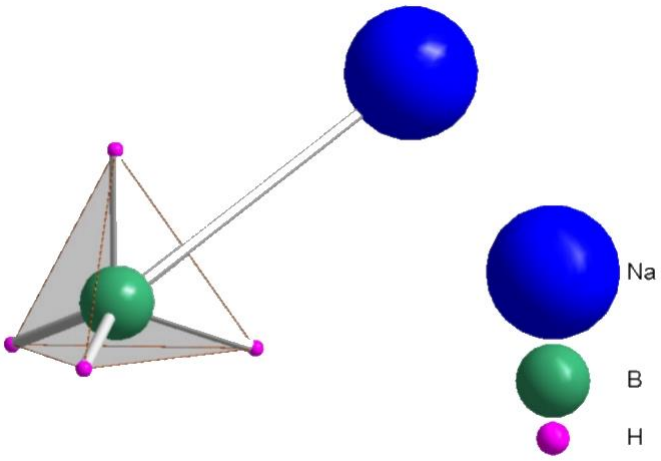
Nano yapılı malzemelerden farklı olarak metal hidritler, hidrojenin kimyasal olarak katı haldeki malzemeler üzerinde absorpsiyon işlemi ile depolandığı kimyasal depolama sistemleridir. Hidrojen atomları bu depolama teknolojisinde katı halde emilir ve sıvı sistemlerden daha büyük hacim yoğunlukları sağlar. Metal hidritler, sıkıştırılmış $H_2$ gazından daha güvenilir bir alternatifi temsil eder. Kimyasal hidritler, su ve

katalizörler gibi diğer maddelerle etkileşime girdiklerinde kaçınılmaz olarak $H_2$ üretirler. Metal hidritlerin kullanıldığı katı hal hidrojen depolamasının diğer geleneksel ve alternatif yöntemlere göre bir takım avantajlar sunduğu kanıtlanmıştır (Wang ve Kang, 2008). Avantajlarından biri, metal hidritlerin büyük miktarlarda hidrojen (yüksek hacimsel hidrojen depolama yoğunlukları) depolayabilmeleri ve mekanik hidrojen depolama yöntemlerine kıyasla doğal olarak daha güvenli olmalarıdır. Metal hidritler, yakıt hücreli araçlar için tipik olan nispeten düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda çalıştırılabildiğinden ve metal hidritlerden hidrojen salınımı endotermik bir işlem olduğundan, hidrojen depolamanın en güvenli yöntemi gibi görünmektedir (Jain ve ark., 2007). Hidrojen, metal hidritlerden sıcaklık artışındaki bir artış veya dış basınçtaki bir azalma ile salınabilir.

Sodyum borohidrit ($NaBH_4$), sodyum hidrit (NaH), amonyak boran ($NH_3BH_3$) ve magnezyum hidrit ($MgH_2$) gibi çeşitli kimyasal hidritler kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Hidroliz reaksiyonu sıcaklık, pH, katalizör miktarı ve reaksiyon çözeltisinde kullanılan hidrit miktarı gibi birçok parametreye bağlıdır. Son zamanlardaki çalışmaların çoğu temel olarak yerleşik hidrojen kaynakları için Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'nın (DOE) ağırlıkça %9 hidrojen kapasitesi hedefini tipik olarak aşan yüksek hidrojen içerikleri nedeniyle metal tetrahidroboratlar ve amin-boran komplekslerine odaklanmıştır (Wang ve Kang, 2008).

$NaBH_4$, çeşitli inorganik ve organik işlemler için uygun bir indirgeyici ajandır. Bununla birlikte yüksek oranda yoğunlaştırılmış hidrojenin güvenli olarak taşınmasını depolanmasını sağlayan bir metal hidrür bileşiğidir. $NaBH_4$ son zamanlarda hidrojen yakan içten yanmalı motorlar ve yakıt hücreleri için uygun bir $H_2$ kaynağı olarak görülmesi kullanımını önemli kılmaktadır. $NaBH_4$, hidrojen depolayan ortam olarak veya yakıt pilinde anodik yakıt olarak kullanılabilmektedir.

$NaBH_4$, 37.83 g/mol'lük bir molar kütleye sahiptir. $Na^+$ katyonu ve $BH_4^-$ anyonundan oluşan inorganik bir tuzdur. $BH_4^-$ anyonu, hibritleştirilmiş bir sp3 bor atomu ile tetrahedral bir yapıya sahiptir. $NaBH_4$ moleküllerinin yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2).




Şekil 1.2. $NaBH_4$ molekülünün yapısı (Dragan, 2022).

$NaBH_4$, iki yöntemle hidrojen salabildiği için hem kimyasal hidrit olarak hemde karmaşık bir metal hidrit olarak sınıflandırılabilir. Bunlar; ısı verilerek depolanan hidrojenin serbest bırakılması (termoliz) ve su ile reaksiyonu sonucu depolanan hidrojenin serbest bırakılmasıdır (hidroliz). Sodyum borohidrit 400°C'ye kadar stabil olduğundan, termoliz taşınabilir uygulamalar için uygun değildir. Fakat hidroliz özellikle üç sebepten dolayı ilgi çekmektedir. Birincisi, sodyum borohidridin hidrolizi, ortama basit bir katalizör ilavesiyle kolaylıkla hızı artan, ekzotermik ve kendiliğinden bir işlemdir. İkinci olarak, aşağıdaki eşitlikte görülebileceği gibi (Eşitlik 1.2), $H_2$'nin yarısı sudan gelir ve $NaBH_4$ nispeten yüksek bir teorik hidrojen depolama kapasitesine (ağırlıkça %10,8) sahiptir. Üçüncü ve son olarak, hidroliz reaksiyonu 298 K kadar düşük sıcaklıklarda saf $H_2$ elde edilebilir (Brack ve ark., 2015). $NaBH_4$ sulu çözeltisi aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vermekte ve ürün olarak hidrojen ve sodyum metaborata dönüşmektedir.

$$NaBH_{4(k)} + 2H_2O_{(s)} \xrightarrow{Katalizör} 4H_{2(g)} + NaBO_{2(s)} + \sim 300\ kj \qquad (1.2)$$

Oda sıcaklığında depolanan hidrojenin geri alınabilmesi ve bunun bir katalizör yardımıyla kolay bir şekilde kontrol edilmesi $NaBH_4$ ile hidrojen depolamanın en önemli özelliği olarak ortaya çıkmaktadır. Sodyum borohidrit, sulu çözeltilerinde kendi kendini hidrolize eder ve bu nedenle tipik olarak sodyum hidroksit ilavesiyle stabilize edilir. $NaBH_4$'ün kendi kendine hidroliz reaksiyon hızı, pH 13'ün üzerinde ihmal edilebilir seviyeye düşer.

Kendi kendine hidroliz mekanizması aşağıdaki gibi tarif edilmiştir (Retnamma ve ark., 2011; Bartkus ve ark., 2013).

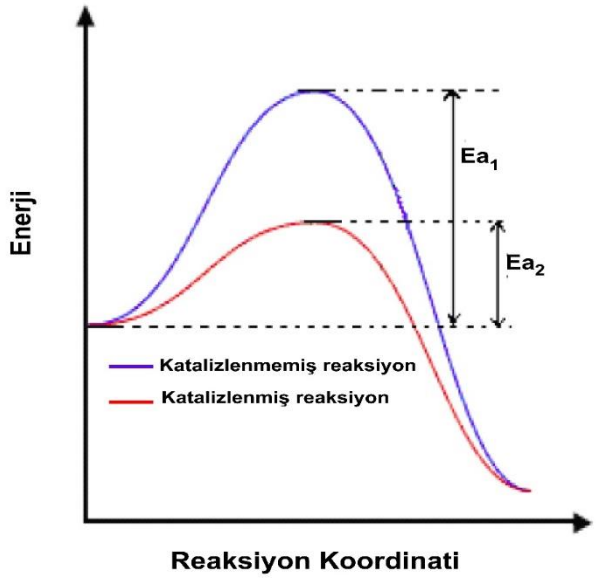
1. $NaBH_{4(k)} \longleftrightarrow Na^{+}_{(s)} + BH^{-}_{4\ (s)}$ (1.3)
2. $BH^{-}_{4\ (s)} + H^{+}_{(s)} \longleftrightarrow BH_{3\ (s)} + H_{2\ (g)}$ (1.4)
3. $BH_{3(s)} + 3H_2O_{(s)} \longrightarrow B(OH)_{3(s)} + 3H_{2(g)}$ (1.5)
4. $B(OH)_{3(s)} + H_2O_{(s)} \longleftrightarrow B(OH)^{-}_{4(s)} + H^{+}_{(s)}$ (1.6)
5. $B(OH)^{-}_{4(s)} + 2H^{+}_{(s)} \longleftrightarrow B_4O^{2-}_{7\ (s)} + 9H_2O_{(s)}$ (1.7)

Bazik ortamdaki proton miktarındaki azalma, kendi kendine hidrolizin 2. basamağın istenmemesine ve dolayısıyla hidrojen üretim sürecinin yavaşlamasına neden olur. Proton miktarını artırarak ve böylece basamak 2'yi hızlandırarak, sulu sodyum borohidrit çözeltilerine katalizörlerinin eklenmesi, hidroliz hızında bir artışa neden olur (Brack ve ark., 2015). Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden katalitik hidroliz reaksiyonuyla hidrojen üretiminin, başta otomobil olmak üzere herhangi bir uygulama alanı için sunduğu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Amendola ve ark., 2000; Güldal, 2006).

- $NaBH_4$ çözeltileri alev almaz ve hidroliz sonucunda sadece $H_2$ gazı ve su buharı meydana gelir.
- $H_2$ üretimi, sadece özel seçilmiş bir katalizörün varlığında gerçekleşir.
- Reaksiyon ürünleri çevreye zararlı değildir.
- $H_2$ üretim hızları kolayca kontrol edilebilir.
- Hacimsel ve kütlece hidrojen depolama verimlilikleri yüksektir.
- Çok düşük sıcaklıklarda bile hidrojen üretilir.
- $NaBH_4$ hidrolizi ekzotermik bir reaksiyon olduğundan $H_2$ gazı üretmek için ortama ısı verilmesi gerekmez.
- Böyle bir sistem normal sıcaklıklarda çalışabildiğinde mekanik sıkıştırma, asit ekleme gibi düzeneklerin oluşturulmasına ihtiyaç yoktur.
- Kullanılacağı noktada alkali $NaBH_4$ çözeltisi uygun bir heterojen katalizör ile temas ettirilmekte ve bu sayede hızlı, kontrollü ve güvenli bir reaksiyon başlatılmaktadır.

## 1.2. Katalizör ve Katalizlenme

Kimyasal bir tepkimenin termodinamik olarak hızlandırılması kataliz olarak adlandırılır. Bu olayın gerçekleşmesinde kullanılan malzeler ise katalizördür. Katalizörler, tepkimenin hızını arttıran ve bunu yaparken tükenmeyen ve stokiyometrik dengeyi bozmayan maddelerdir. Örneğin, kimyasal tepkimeye girenler ve oluşan ürünler yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayabilirler. Ürünler ve girenlerin bozulma ihtimali olan durumlarda tepkime hızı katalizör yardımıyla arttırılır ve bu gibi durumlar ortadan kaldırılabilir. Termodinamik olarak hiçbir değişiklik meydana gelmez. Yani katalizörün kullanılması termodinamik olarak mümkün olmayan bir tepkimeyi mümkün hale getirmez. Katalizör kullanılarak tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürüyerek daha kısa zamanda gerçekleşmesine sebep olur (Şenol, 2010; Karataş, 2014). Katalizör varlığında ve katalizör olmadan gerçekleşen bir kimyasal reaksiyona ilişkin potansiyel enerji diyagramı aşağıda verilmiştir (Şekil 1.3).

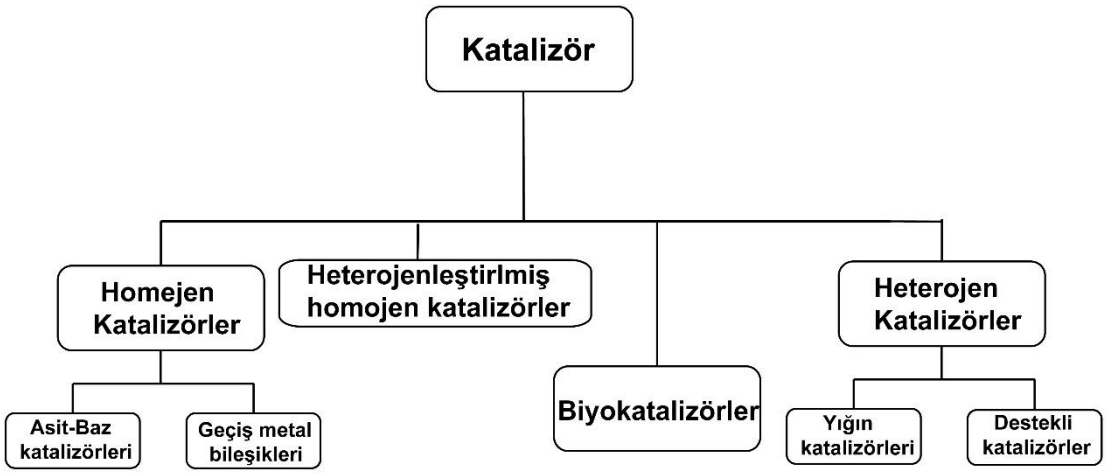



Şekil 1.3. Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş durumlarında reaksiyonun potansiyel enerji değişimi (Karataş, 2014).

Kimya endüstrisinin bugünkü konumuna stokiyometrik reaksiyonlar temelinde katalizör olmadan gelmesi muhtemelen imkânsızdı. Kimyasal reaksiyonların genellikle basınç, temas süresi, sıcaklık ve konsantrasyon gibi parametreleri kontrol edilebilir. Artan basınç ve sıcaklık, stokiyometrik reaksiyonların üretim hızında azda olsa ilerlemesine olanak sağlayacaktır, fakat bu koşulların sağlanacağı reaktörler ekonomik değildir ve

yapılması giderek zorlaşacaktır. Bunun yanı sıra, termodinamik sınırlamalar vardır. Örnek olarak $H_2$'nin ve $N_2$'nin amonyağa dönüşümü 600°C'nin üzerinde pratik olarak imkânsızdır. $N_2$'deki çok güçlü N≡N bağını kırmak için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal olarak yaygın olan birçok reaksiyon katalizör olmadan mümkün değildir ve aynı zamanda ekonomik değildir. Düşük sıcaklık ve basınçlarda katalizör varlığında gerçekleştirilebilir. Elde edilecek verimli katalizörler kimyasal proseslerin hem işletme hemde yatırım maliyetini oldukça düşürür.

Katalizörler katı, sıvı veya gaz halinde olabilirler. Endüstride çoğunlukla katı veya sıvı katalizörler tercih edilmektedir. Katalizörler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Şekil 1.4).




Şekil 1.4. Katalizörlerin sınıflandırılması (Erdemir, 2007).

Tepkime sonucu oluşan ürünlerin ve tepkimeye girenlerin aynı fazda yer aldığı katalizörler homojen katalizörler olarak adlandırılır. Bu katalizörler faz farkı gözetmeksizin substrat aynı ortamda bulunurlar. Hem kullanılması hem çalışılması heterojen katalizörlere göre daha avantajlı ve kolaydır. Ürünlerin ve tepkimeye girenlerin farklı fazda yer aldığı katalizörler ise heterojen katalizörlerdir ve genel olarak katı haldedirler. Bu yüzden, heterojen katalizör sistemlerinde reaksiyon katalizörün yüzeyinde ilerler ve reaksiyon sonucunda katalizörlerin ortamdan ayrılması daha kolaydır. Bu tür katalizörlerin yüzeyinin arttırılması için mümkün olduğu kadar öğütülmüş olması gerekmektedir. Endistriyel ölçekli üretimlerde sıklıkla kullanılır. Biyokatalizörler ise genellikle enzimler olarak ifade edilir ve hemen hemen hepsi protein ihtiva eden organik moleküllerden meydana gelir. Canlı organizmalar için katalizör görevi üstlenen enzimler,

endüstriyel olarak kullanılan katalizörlerden daha seçici, etkin ve karmaşıktır (Şenol, 2010; Karataş, 2014).

Seçicilik, etkinlik, maliyet ve geri kazanım gibi birçok etken homojen ve heterojen katalizörler için farklılık göstermektedir. Geçiş metalleri kullanılarak elde edilen homojen katalizörlerinin en önemli özelliklerinden biri, yüksek seçiciliğe sahip olmalarıdır. Heterojen katalizörler ise basit metotlar yardımıyla (süzme, santrifüjleme gibi) kolaylıkla ayrılabilirler. Bu durum homojen katalizörler için daha karmaşık yöntemlerle mümkündür (sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi ve distilasyon gibi) Teorik olarak her bağımsız atom katalitik olarak aktivite gösterebileceğinden dolayı homojen katalizörler, heterojen olan katalizörlere kıyasla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörler yapılarından dolayı sadece yüzeyde yer alan atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesi gösteren homojen katalizörler heterojen katalizörlere kıyasla birim metal miktarından daha yüksek aktivite sağlar. Reaksiyon içerisindeki moleküllerin hareketliliği, substrat ile daha fazla etkileşime neden olur. Tepkime esnasında girenler katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden etkileşim kurabilir ve bu durum aktif merkezdeki reaksiyonun komşu merkezleri tarafından engellenmez. Bu durum daha az katalizör miktarı ve daha uygulanabilir reaksiyon koşullarının kullanılmasına sebep olur (Ali ve ark., 2014; Karataş, 2014; Brack ve ark., 2015). Katalitik olarak bir reaksiyonun meydana gelebilmesi için reaktanlar ile katalizör arasında kimyasal olarak bir etkileşimin gerçekleşmesi gerekmektedir. Ancak bu etkileşim esnasında katalizör yapısının hiçbir şekilde değişime uğramaması gerekmektedir. Sonuç olarak reaktant, ürün ve katalizörün uyum içerisinde olması gerekmektedir (Gürel, 2001).

Katalizörlerin daha iyi anlaşılabilmesi için aşağıda katalizörlerle ilgili bazı terimler açıklanmıştır.

Aktif bileşenler: Katalizör tasarımının ilk basamağı aktif bileşen seçimidir. Aktif bileşen katalizörlerin etkinliğini arttırarak temel kimyasal tepkimelerin daha kısa sürede tamamlanmasını sağlayan maddelerdir.

Taşıyıcılar: Katalizör sentezi sırasında aktivite göstermesi beklenen metal miktarının, istenilen mekaniksel, fiziksel ve ısıl özellikleri sağlamak ve katalizörün görevini yerine getirebilmesi için kimyasal destekleme görevlerine sahiptir. Taşıyıcı olarak en çok rastlanan materyaller metal oksitlerdir. Metal oksitler yüksek erime noktasına sahiptirler. Katalizörün daha etkin olması kullanılan taşıyıcıların yüzey alanları

ile doğru orantılıdır. Taşıyıcıların yüzey alanın büyük olması yerel ısıyı engelleyerek sinterlenmenin önüne geçmesinin yanı sıra zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltır (Şenol, 2010; Karataş, 2014). Taşıyıcı olarak en yaygın kullanılan materyaller $Al_2O_3$, $SiO_2$, $SiO_2$-$Al_2O_3$, killer ve aktiflenmis karbon sayılabilir.

Promotörler: Genellikle seçicilik, kararlılık ve etkinliği arttırmak için kullanılan üçüncü bileşen olarak önümüze çıkar. Genel olarak promotörler koklaşmayı azaltmak ve istenmeyen aktiviteyi bertaraf etmek için kullanılır.

Sinterlenme: Genellikle yüksek sıcaklıklarda hızla gelişen ve katalizör aktif yüzey alanları sınırlanması olarak tanımlanır. Bu durum aktiviteyi azaltmaktadır.

İnhibitörler: Destekleyicilerde meydana gelen durumun tam tersi olarak etkinlik, seçimlilik ve kararlılıkta azalma sağlamak için kullanılırlar.

Zehirlenme: Besleme esnasında meydana gelen safsızlıkların ve ürünlerin aktif yörelerde birikmesi sonucu meydana gelen reaksiyon hızındaki azalma ve zamanla reaksiyonun durmasına neden olan olaylardır.

Etkinlik: Bir katalizörün ne kadar aktif olduğu seçici olması, etkinliği ve kararlığı ile belirlenir. Etkinlik genellikle katalizörün birim hacim ve ağırlığı veya alandaki dönüşüm oranıdır. Aktivite ise, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan yüzey alanına, yüzeyde yer alan aktif merkezdeki atomların dizilişine ve katalizörün sahip olduğu kimyasal yapıya bağlıdır. Farklı katalizörler için aktivitenin azalmasının veya artmasının belli koşulları yoktur bu koşullar katalizörler için denemeler sonucu ortaya konur. Bir katalizörün katalitik olarak aktivitesini ortaya koymak için onun katalitik çevrim frekansını ifade eden Turnover Frequency (TOF) değeri hesaplanarak belirlenir. TOF, katalizörün molü başına birim zamanda üretilen ürünün mol sayısıdır. Bu değer Eşitlik 1.8 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$A \xrightarrow{[Q]} B \tag{1.8}$$

$$v = \frac{d[B]}{dt} \tag{1.9}$$

$$TOF = \frac{v}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{katalizörün mol miktarı x zaman}} \tag{1.10}$$

Q katalizörü kullanılarak A'nın B'ye dönüşümünü incelersek TOF Eşitlik 1.10 kullanılarak hesaplanır. Burada ν katalitik hız [Q] ise katalizörün mol sayısıdır.

Seçicilik: Olası reaksiyonlardan istenilen reaksiyonun katalizlenmesi olayı olarak tanımlanabilir. Yani reaksiyon sonucunda elde edilmesi istenen ürünün yüksek ve yan ürünlerin minimum olması olayı katalizörün seçiciliği olarak tanımlanır.

Aktif merkez: Kimyasal reaksiyonda kullanılacak olan katalizörlerin bütün yüzeyleri aktif değildir. Yani katalizlenme olayı katalizörün yüzeyinde yer alan bazı merkezler tarafından gerçekleşir. Bu aktif merkezlerin oluşumu genellikle yüzeydeki düzensizliklere, çatlaklara ve kristal köşeleri nedeniyle var olan kararsız atomlar sayesindedir. Katalizörün etkinliği katalizör aktif merkez sayısı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

## 1.3. Katalizör Bileşenleri

Katalizör bileşenleri üç bileşene ayrılabilir. Bunlar aktif bileşen, destek bileşeni ve güçlendirici bileşendir. Bunlar için gerekli bilgi sırasıyla ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

### 1.3.1. Aktif bileşen

Bu bileşen katalizör üretiminde dikkat edilmesi gereken ilk bileşendir çünkü katalizörlerin aktivitesinden sorumludur. Metallller veya oksitleri aktif bileşenler olarak seçilebilirler. Metallere örnek olarak Au, Co, Pt, Ni, Ru ve metal oksitlere örnek olarak $MoS_2$, $MoSe_2$, $MnO_2$, $ZrO_2$ verilebilir (Hoşgün, 2018).

### 1.3.2. Destek bileşen

Katalizör üretiminde kullanılan destek materyalinin yüksek yüzey alanına sahip olması en önemli özelliklerden biri olarak önümüze çıkmaktadır. Bu bileşen katalizöre aktif yüzey alanı sağlamaktadır. Killer, aktif karbon, metal oksitleri, silika, magnezyum gibi malzemeler katalizör üretim aşamasında destek bileşen olarak kullanılmaktadır. Seçilen bu bileşenin tepkime sonuncunda meydana gelebilecek yan ürünlerin oluşumuna sebep olmaması istenmektedir. Sıcaklık artması sonucunda meydana gelecek sinterleşme

ile gözenek boyutları farklılık gösterebilir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için katalizörün sahip olduğu termal karalılığın arttırılması gerekmektedir. Böylece aktivite göstermesi beklenen metallerin dağılımı değişmemektedir (Gürel, 2001; Hoşgün, 2018).

### 1.3.3. Güçlendirici bileşen

Aktif bileşenlere ve destek bileşenlerine yardımcı olması için güçlendirici bileşenler tasarlanmaktadır. Katalizör üretiminde güçlendirici bileşen kullanıldığında hedeflenen aktivitenin elde edilmesi için seçicilik, aktivite ve kararlılığı arttıran bileşenlerdir. Bunlardan bazıları aktiviteyi arttırırken bazıları seçiciliği arttırmaktadır.

## 1.4. Katalizör Sentez Yöntemleri

Nanoboyutlu katalizörlerin elde edilmesi için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

### 1.4.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntem bir çözücü yardımıyla aktif bileşenin uygun şartlar altında destek malzemesi üzerine yüklenmesi olayıdır. Aktif bileşen ve kullanılan destek materyali uygun çözelt içerinde çözücü ile karıştırılır ve ardında çözücü ortamdan uzaklaştırılır. Yüzeyin elektrolitik durumu emdirme yönteminde dikkat edilmesi gereken özelliklerden biridir. Bu yöntem ile katalizör hazırlanırken yıkama gerçekleştirilmez. Yıkama işlemi yerine kalsinasyon veya kurutma işlemlerine başvurulur. Hem gözenek yapılarından dolayı hemde daha geniş yüzey alanı bu yöntemi çöktürme yöntemine kıyasla avantajlı kılar. Bu yöntemin en çok rastlanan dezavantajı uzun süre gerektirmesidir (Yıldız, 2019).

### 1.4.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminde çözücü içerisinde çözünen metallerin hidroksit formları kullanılır. Çeşitli ajanlar kullanılarak çözeltinin bazlık ve asitlik durumunda meydana getirilen değişikliklerle metallerin çökmesi olayıdır. Homojen bir çökelti elde etmek bu yöntemde oldukça zordur. Çünkü kullanılan metallerin çökme hızı birçok parametreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Birlikte çöktürme yönteminde

sıcaklık ve pH gibi çevresel koşulların katalizör hazırlanması üzerinde çok önemli etkisi vardır (Campanati ve ark., 2003; Yıldız, 2019).

### 1.4.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel tekniğinde ilk olarak sıvı solüsyon içerinde sol yani askıya alınmış parçacıklar oluşturulur. Ardından kurutma ve yaşlanma yöntemleriyle jel yani yarı katı süspansiyonlar oluşturulur. En son elde edilen jel katılaştırılarak gözenekli parçacıklar elde edilir. Bu teknik ile katalizör dört basamakta gerçekleşri. İlk olarak jel oluşturulur. İkinci olarak jel özelliklerinin ortaya çıkması için yaşlandırma gerçekleştirlir. Üçüncü olarak kurutma ile çözücü uzaklaştırılır. Son olarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Katalizör aktif yöreleri yapı içerine gömülmesi bu yöntemin avantajlı olmayan durumlarından biridir. Nanokatalizörler yapı içerine gömülürse reaktiflerin bunlara ulaşması zordur (Zhang ve ark., 2016; Hoşgün, 2018).

### 1.4.4. Kimyasal indirgeme yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi, uygun bir indirgeyici ajan ($H_2$, $NaBH_4$, $N_2H_4$ v.b.) kullanılarak metal iyonların indirgenmesine dayanan bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. İndirgeme olayı hem organik bir çözücü yardımıyla hemde sulu ortamda olabilir. Bu ortamlardan elde edilen partiküller farklı yapılara sahiptirler. Bu metodu etkileyen bütün parametreler katalizörün istenilen boyut ve yapının elde edilmesi için önemlidir (Hoşgün, 2018; Guo ve ark., 2020).

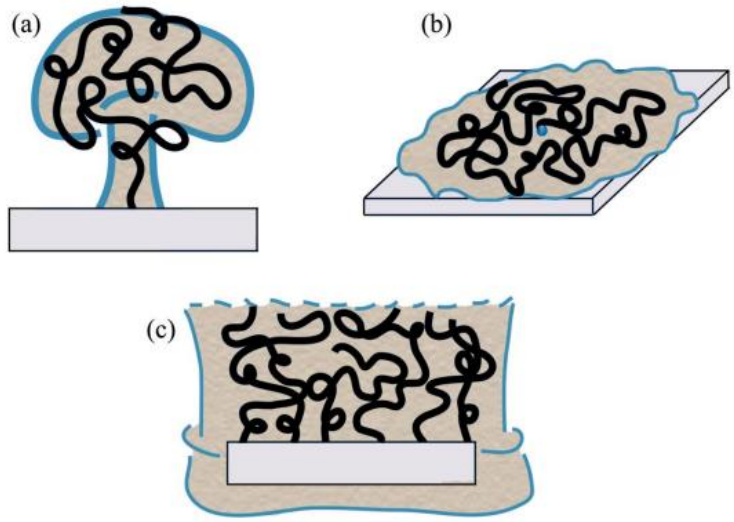
## 1.5. Polimerik Destek Materyaller

Çok yönlü uygulamalarda sıklıkla kullanılan polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip malzemelerdir. Polimerler genel olarak kimyasal bağlar ile birbirine bağlı birçok yapısal birim ihtiva ederler. Küçük molekkülerin bağ oluşturması sonucu bir araya gelerek meydana gelen makromoleküller polimer olarak adlandırılır. Polimerleri meydana getiren küçük moleküllere ‘monomer’, gerçekleşen reaksiyon ise ‘polimerizasyon’ olarak adlandırılır. Binlerce hatta milyonlarca monomer polimer yapısında yer alabilir. Polimerlerin meydana gelmesi, monomerlerin fonksiyonel

gruplarına veya reaksiyonu tekrar birimleri arasında gerekli etkileşimi sağlayan çift veya üçlü bağlara sahip olmasıdır. Bu tür malzemeler genel olarak camsı geçiş sıcaklığına ve yüksek mukavemete sahiptirler. Ayrıca kauçuk elastikiyeti sergilerler ve yüksek viskoziteye sahiptirler (Katırcı, 2015; Kurnaz, 2019).

### 1.5.1. Polimer fırçalar

Polimer fırçalar, bir uçtan bir yüzeye veya arayüzeye bağlanan, zincirlerin arayüzden uzaklaşmak zorunda kalması için yeterince yüksek bağlantı noktaları yoğunluğuna sahip uzun zincirli polimer molekülleridir. Polimer fırçalar; polimer zincirlerinin bağlandıkları noktalardan uzağa doğru yönelmelerini sağlayacak şekilde, yüksek bağlanma yoğunluğu ile bir uçtan katı yüzeyine bağlandığı, sonlanmış polimerlerin oluşurduğu tabakalar olarak tanımlanabilir. Yüzeylerin polimer fırçalarla modifikasyonu, ıslanabilirlik, biyouyumluluk, korozyon direnci ve sürtünme gibi yüzey özelliklerini uyarlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhao ve Brittain, 2000; Zhang ve ark., 2006). Genellikle katyonik polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir ekleme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) polimer fırçaları sentezlemek için kullanılır. Polimer zincirinin yüzeye bağlanması ile fırça yoğunluğuna bağlı olarak oluşan konformasyonlar aşağıda şematik olarak verilmiştir (Şekil 1.5).




Şekil 1.5. Yüzeye bağlı polimer zincirlerin a) mantar, b) pan kek ve c) fırça konformasyonları (Demirci, 2011).

Yüzeyde birbirine bağlanmış iki zincir arasında yer alan uzaklık, yüzeye bağlanmış polimer zincirlerinden daha büyük olması durumunda polimer zinciri tek bir molekülmüş gibi davranır. Polimerin yapısını, zincir ile yüzey arasındaki etkileşim ortaya koyar. Zayıf bir etkileşim olması durumunda zincir rastgele yumak formu sergiler ve tek bir noktadan yüzeye bağlanır. Bu durum Şekil 1.5.a'da yer alan "mantar" konformasyonu olarak adlandırılır (Demirci, 2011). Kuvvetli bir etkileşim olması durumunda polimer molekülleri yüzeyde katlar halini alır ve bu durum Şekil 1.5.b'de gösterildiği gibi "pan kek" konformasyonu olarak adlandırılır (Yang ve Zhou, 2017). Yüzeye bağlı halde bulunan zincirler arasındaki uzaklık, polimer zincirlerinin uzunluklarından daha düşük olması ise polimer zincirlerinin mümkün olduğu kadar birbirlerinden uzaklaşmasına ve zincirler arasındaki etkileşiminin azalması için uğraşacaktır. Bu durumda ise Şekil 1.5.c'de gösterilen "fırça" konformasyonu meydana gelir (Demirci, 2011).

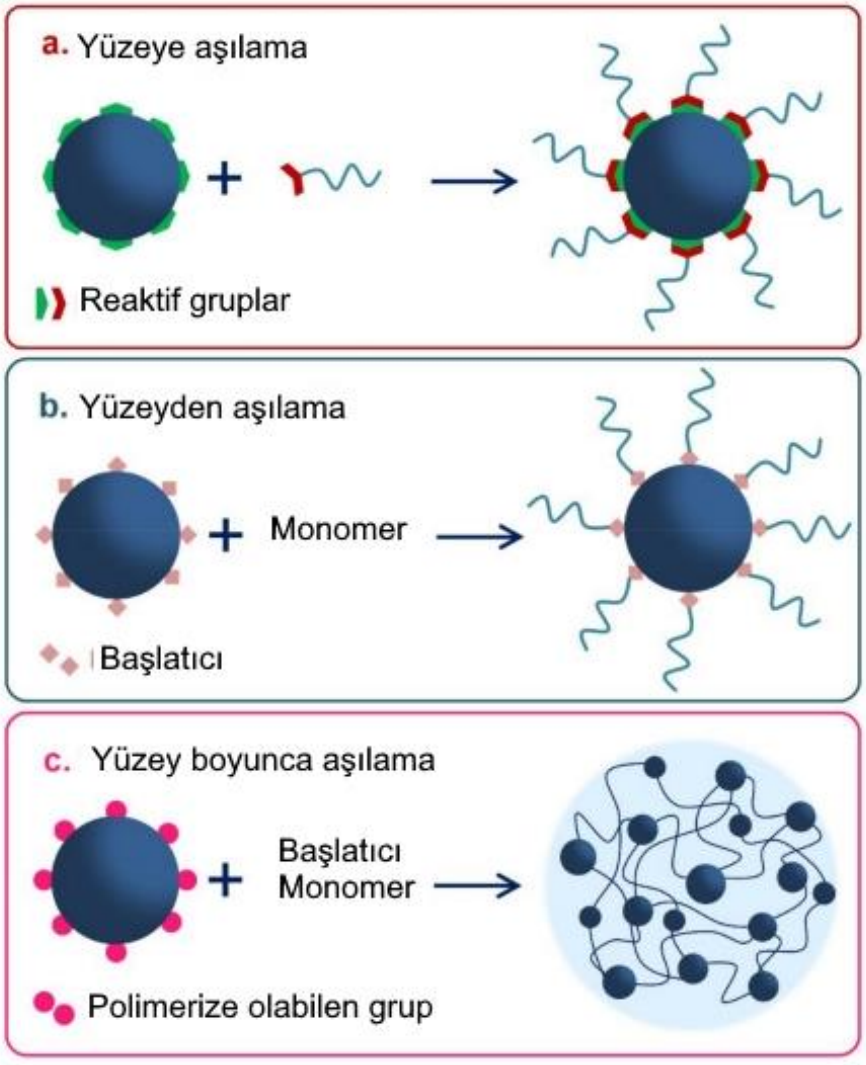
İki farklı yöntem kullanılarak polimer fırçalar sentezlenebilmektedir. Bunlar kimyasal ve fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon yönteminde polimerler yüzeye Van der Waals bağları veya elektrostatik türü etkileşimlerle etkileşimi sonucu oluşur. Bu yöntem ile sentezlenen polimer fırçalar düşük bağlanma yoğunluklarına sahiptirler ve camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda desorpsiyon başlar. Polimer fırçaların hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntem de kimyasal adsorpsiyon yöntemidir. Kimyasal adsorpsiyon yöntemi kullanılarak polimer fırçalar hazırlamak için 'yüzeye aşılama', 'yüzeyden aşılama' ve 'yüzey boyunca aşılama' yaklaşımları kullanılarak gerçekleştirilebilir (Zhao ve Brittain, 2000).

'Yüzeye aşılama' yönteminde uygun bir kimyasal grup ile yüzey polimerin uç grubu fonksiyonelleştirilmesinin ardından yüzey polimer çözeltisine alınarak polimerin kimyasal olarak adsorplanması gerçekleştirlir. Adsorbe olan polimer hızlı bir biçimde düzenlenmediğinden dolayı diğer polimer zincirinin adsorpsiyonunu zorlaşacaktır. Bu durumda meydana gelen polimer fırçalar düşük bağlanma yoğunluğuna sahip olacaklardır.

'Yüzeyden aşılama' yönteminde başlatıcı kovalent olarak yüzeye bağlanması ile gerçekleşir. Daha sonra yüzey monomer ve serbest başlatıcı içeren çözeltiye daldırılırılarak polimerizasyon başlatılır. Homojen olarak dağılmış, sık istiflenmiş ve yoğun fırçalar bu yöntem sayesinde sentezlenir. Son yıllarda sıklıkla başvurulan bu yöntem monomerin yüzeyde büyüyen aktif uçlu radikallere doğru difüzyonuna dayananır

ve birçok uygulama için önem arz etmektedir. Aşılama yoğunluğun etkilendiği en önemli faktörlerden biri yüzeyde büyüyen aktif radikallere doğru monomerin difizyon olayıdır. Bundan dolayı diğer yöntemlere kıyasla daha uzun zincir uzunluğuna sahip polimer fırçalar bu yöntem kullanılarak sentezlenebilir (Roy ve ark., 2016; Higaki ve ark., 2018).

Son olarak, 'yüzey boyunca aşılama' yaklaşımında, polimerize olabilen gruplar nanoparçacıkların yüzeyine sabitlenir. Ardından, başlatıcı, monomerler ve çapraz bağlayıcı ajan olarak görev yapan partikülleri içeren çözeltide polimerizasyon başlatılır. Bu nedenle, her iki monomerin de kopolimerizasyonu gerçekleşir ve inorganik faz, polimer zincirlerinin içine dâhil edilir. 'Yüzeye aşılama','yüzeyden aşılama' ve ' yüzey boyunca aşılama' yöntemleri şematik olarak aşağıdaki gibi verilebilir (Şekil 1.6).




Şekil 1. 6. a) 'Yüzeye aşılama', b)'yüzeyden aşılama' ve c)'yüzey boyunca aşılama' yöntemlerinin şematik olarak gösterimi (Macchione ve ark., 2018).

Polimer fırçalar, yüzeyde başlatılan çeşitli polimerleştirme teknikleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu teknikler içerisinde "kontrollü/yaşayan" polimerizasyon teknikleri; kütle, yapı ve mol kütle dağılımının kontrolünde ve yüzeyde homojen olarak dağılmış fırçaların üretimde büyük öneme sahiptir. Ayrıca, zincir uzunluklarının birbirine yakın olması için kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden sıklıkla yararlanılmaktadır. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyon yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu tür polimerizasyonlarda, monomerin tamamı bitene kadar veya monomer ilavesi ile devam eden polimerizasyon yöntemidir. Bu özellik, mükemmel yapılı kopolimerlerin elde edilmesi için etkili bir yöntemdir. Bu polimerizasyon yönteminde iyi tanımlanmış graft ve blok kopolimerler ile birlikte makro halkalı ve tarak şeklinde polimerler elde edilebilir (Turan, 2010).

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir ekleme-parçalanma transferi (RAFT) polimerizasyonu gibi yüzey başlatmalı polimerizasyonlarla polimer fırçaların hazırlanması için çok sayıda deneysel strateji geliştirilmiştir. Bu polimerizasyon yöntemleri, geleneksel katyonik ve anyonik yaşayan polimerizasyon ile polimerize edilemeyen monomerlerle çok çeşitli makromoleküllerin sentezine izin verir (Huang ve ark., 2001; Barbey ve ark., 2009). Polimer zincirlerinin yüzey başlatmalı polimerizasyon ile katı substratlara kovalent bağlanması, uygun yüzey özelliklerine sahip kalın ve kararlı polimer filmlerin hazırlanması için etkili bir yöntemdir. Yüzey başlatmalı polimerizaston adından da anlaşılacağı gibi, preparasyon genellikle substrat yüzeyi üzerinde oto-birleşen bir grubun hareketsizleştirilmesi ve kontrollü polimerizasyon olmak üzere iki aşamalı bir süreçten oluşur. Birleştirici molekül, bir başlatıcı grup ile modifiye edilirek gerçekleştirilir (Jiang ve ark., 2008).

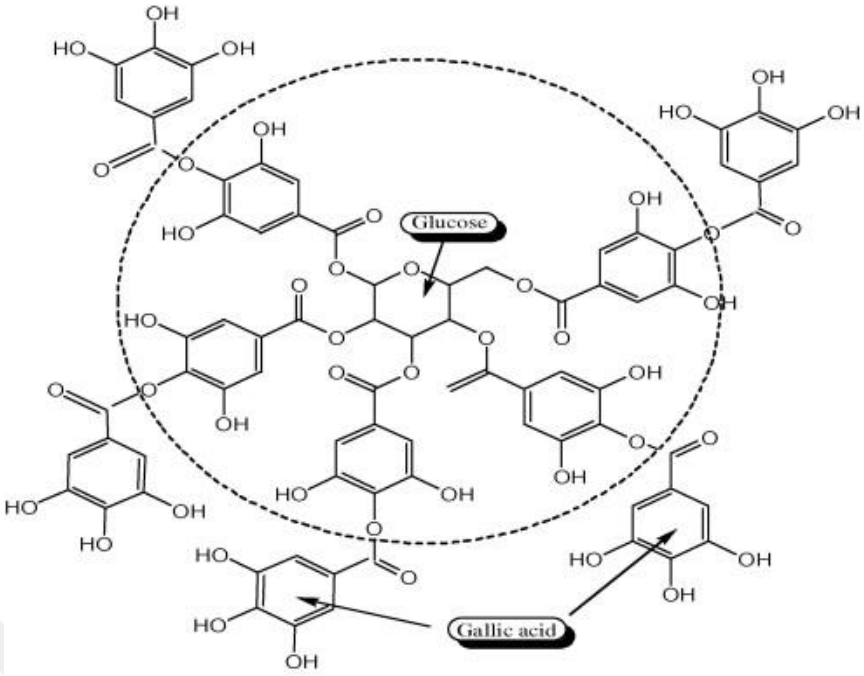
Son yıllarda, yüzey başlatmalı ATRP kullanımına sıklıkla rastlanır. Başlatıcı oluşturma kolaylığı ve nispeten zor olmayan polimerizasyon koşulları (sulu ortamda oda sıcaklığında) nedeniyle, çeşitli yüzeylerden polimer fırçaları büyütmek için güçlü bir strateji olmuştur. Diğer kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, bu polimerizasyon kimyasal olarak çok yönlü ve son derece sağlamdır. ATRP, birçok fonksiyonel grubun kullanımını tolere eden, uygulaması kolay ve yüzeylerde kontrollü kalınlık ve kompozisyona sahip, son derece homojen, yoğun polimer fırçalar ile sonuçlanan etkili ve kullanışlı bir yöntemdir. Filmin kalınlığı,

polimerizasyon koşullarının (zaman, monomer konsantrasyonu, sıcaklık) basitçe değiştirilmesiyle ayarlanabilir. ATRP reaksiyonunun ana prensibi, hareketsiz alkil halojenür sonlu polimer zincir ucunun bir geçiş metal kompleksine halojen transferi ile tersinir bir redoks aktivasyonudur (Kim ve ark., 2003; Wu ve ark., 2003).

### 1.5.2. Tannik asit

Sentetik polimerler, ambalaj gibi malzemelerden tutun da tıp ve uzaya kadar modern yaşamın vazgeçilmez malzemeleri olarak görülmektedir. Ne yazık ki, birçok geleneksel sentetik, ticari polimerler biyolojik olarak parçalanamaz, bu da atık bertaraf sorunlarına ve kirliliğe neden olur. Bu nedenle, yeşil polimer kimyası son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Yeşil kimyadaki en önemli stratejilerden biri atıkları en aza indirerek ve geri dönüşümü kolaylaştıracak bozunabilir malzemeler tasarlamaktır. Bu nedenle, bozunabilir polimer yıldızları için bir çekirdek olarak doğal bir ürün olan tanik asit (TA) araştırmacılar tarafından son zamanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Cuthbert ve ark., 2019; Chen ve ark., 2020).

Hidrolize taninlerden biri olan TA, yeşil çay, kahve, fındık, ceviz, kırmızı şarap ve çoğu bitkide bulunan, molar kütlesi 1701,19 (g/mol) ve kimyasal formülü $C_{76}H_{52}O_{46}$ olan bir polifenoldür (Xu ve ark., 2018). Ucuz, bol ve ticari olarak temin edilebilen bir üründür. Ayrıca TA biyolojik olarak parçalanabilir ve anti-inflamatuar ve antimikrobiyal özellikler sergiler (Scalbert, 1991). Merkezde yer alan glukoza bağlı beş gallik asit ve bu beş galik aside her biri diğerine ester bağı ile bağlanmış hidroliz edilebilen tanninin tipik bir formu olarak önümüze çıkmaktadır. Saf TA, kimyasal bağlanma ve modifikasyonlar için potansiyel olarak mevcut olan 25 hidroksil grubuna sahiptir. Tannik asitin temsili yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir. Yapısı, bir polimer yıldız çekirdeği olarak işlev görür. Bir polimer yıldızı, bir noktaya bağlı çoklu doğrusal polimerlerden (kollar) oluşur. Bu nedenle, tanik asit hidroksil grupları, yeni bir fonksiyonel grup ile ikame edilebilir ve daha sonra çekirdekten polimer kolları büyütebilir (Cuthbert ve ark., 2019). Merkezde yer alan glukoz, bazik ortamda iyi bir stabilize edici ajandır fakat oda sıcaklığında zayıf bir indirgeyici ajan olma özelliği taşır. Bu durumda gallik asit zayıf bir stabilite gösterir. Bu özelliklerinden dolayı, TA bazik şartlarda ve oda sıcaklığında çevre dostu, ideal, stabilleştirici ve indirgeyici ajan olarak kullanılabilmektedir (Daana, 2018).




Şekil 1.7. Tannik asidin yapısı (Gülçin ve ark., 2010).

Doğadan esinlenerek elde edilen materyallerle yüzey kaplamaları son zamanlarda sıklıkla tercih edilmektedir. Enzimler, proteinler ve hücreler gibi amin veya tiyol gruplu biyomoleküller bazik şartlarda Michael katılma veya Schiff bazı oluşumu reaksiyonları üzerinden kovalent olarak kinon grupları ihtiva eden TA ile muamele edilmiş yüzey üzerine kolaylıkla immobilize edilebilirler (Xiong ve ark., 2016). Bu durum, fenolik hidroksillerin zengin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. TA, jelatin, kolajen, albumin gibi biyomakromoleküller ile doğrudan etkileşim kurması hidrojen bağı oluşturma, elektrostatik etkileşim kurma ve hidrofobik etkileşim yeteneğinden kaynaklanmaktadır. TA'nın yapısında yer alan polifenolik gruplar aktif kinon grupları ile bazik şartlar altında havada yer alan oksijenden dolayı kolay bir şekilde oksitlenebilir. Bu gruplar primer amin gruplarıyla reaksiyona girerek Michael katılması ile kovalent bağlar meydana getirebilir (Daana, 2018).

## 1.6. Manyetik Nanotanecikler

Nanoteknolojideki gelişmenin hızını etkileyen önemli başlıklardan biri nanotaneciklerdir. Bu malzemelerin mükemmel ve vazgeçilmez olması üstün boyut dağılım özelliğinden kaynaklanmaktadır. Nanopartiküller (NP'ler), nanometre aralığında

en az bir boyutu olan ultra ince partiküllerdir. NP'ler yüksek bir yüzey alan-hacim oranı sunar ve bu nedenle yığın olanlara kıyasla son derece reaktif, çok yönlü ve güçlü partiküllerdir. Bu özellikler, NP'lerin benzersiz mekanik, optik ve manyetik özelliklerini geliştirmek için sınırsız olanaklar sunar. NP'ler temel olarak karbon nanotüpler, lipozomlar ve fullerenler dâhil olmak üzere organik grup veya kuantum noktaları ve manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler) dahil olmak üzere inorganik grup olarak sınıflandırılırlar. Son yıllarda MNP'ler, hem hücresel hem de moleküler seviyelerde işlevselleştirilme yetenekleri nedeniyle büyük popülerlik kazanmıştır (Hedayatnasab ve ark., 2017). MNP'ler, sıfır boyutlu ve metal bazlı konfigürasyona sahip inorganik materyallerdir. Bu NP'ler, alternatif akım manyetik alanı ile kolaylıkla manipüle edilebildikleri ve daha sonra farklı uygulamalarda kullanılabildikleri için artan bir önem kazanmıştır. Nanometre boyutundaki MNP'ler, yüksek doygunluk manyetizasyonu (Ms), biyouyumluluk ve daha az toksisite gibi içsel ve benzersiz özellikler sergiler; bu bağlamda endüstriyel, çevresel, analitik, biyomedikal uygulamalar ve enerji gibi çeşitli alanlarda son zamanlarda tercih edilmektedirler.

Uzun yıllardan beri manyetik demir oksitler insanlığa katkı sağlamaktadırlar. Örnek olarak küçük demir oksitin uygulaması olan nanotanecikler deneysel çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda süperparamanyetik özellikte olan nanotanecikler teknolojik uygulamalar için geliştirilmiştir. Manyetik özellikteki nanotaneciklerin en dikkat çeken ana örnekleri özellikle medikal alanlarda biyobozunabilirliği ve biyouyumluluğu nedeniyle manyetit ($Fe_3O_4$), ferrit kolloidleri ve maghemit ($\gamma$-$Fe_2O_3$) en sık rastlanılan örnekleridir (Daana, 2018). Süperparamanyetizma, büyük yüzey-hacim oranı, yüksek yüzey alanı, düşük toksisite, kolay ayrışma gibi özelliklerinden dolayı $Fe_3O_4$ nanotanecikleri, malzemelerin immobilizasyonu, çevresel işlemler, gıda analizleri ve enerji gibi birçok farklı alanlarda muhteşem potansiyele sahiptir. Günümüze kadar, manyetik nanotaneciklerin üretilmesi için birlikte çöktürme, hidrotermal, termal bozunma, sol-jel sentezi, solvotermal sentezler, biyolojik sentez ve mikroemülsiyon gibi çeşitli metotlar sıklıkla tercih edilmektedir. Bu metodlarda suyun olması veya olmaması olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilir. Sulu yaklaşım hem sürdürülebilirlik hemde ekonomik olmasından dolayı ilgi çekicidir; bununla birlikte, boyut seçimi olmaksızın doğrudan suda çözünebilir monodispers manyetik nanotanecikler elde etmede

geniş kapsamlı bir karşı çıkış vardır. Sulu yaklaşıma karşın sussuz yaklaşım genel olarak polar olmayan çözücüler içinde çözünebilen manyetik nanotanecikler elde edilmiştir.

İnert atmosferde yüksek veya oda sıcaklıklarında bazik ortamda sulu $Fe^{2+}$ ve $Fe^{3+}$ tuz çözeltilerinden $Fe_3O_4$ veya γ -$Fe_2O_3$ sentezlemek için ikili çöktürme, elverişli ve ucuz bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu belki de süperparamanyetik demir oksit nanotanecikler sentezlemek için kulanılan en etkili ve basit kimyasal yollardan biri olarak ön plana çıkmaktadır. Elde edilen manyetik nanotaneciklerin yapısı sentez aşamasında kullanılan tuzların türüne, $Fe^{2+}$/ $Fe^{3+}$ oranına, sıcaklık, ortamın iyonik dayanımına ve tabiki pH değerine oldukça bağlıdır (Ecer ve ark., 2021). Bu yöntemle magnetit ve maghemit üretilebilmektedir. Magnetit, $Fe^{+2}$ ve $Fe^{+3}$ tuzlarının 1:2 molar iyonlarını içeren sulu çözeltilerinin bazik bir ortamda karıştırılmasıyla elde edilir. Elde edilen çökelti siyah renklidir ve toplam reaksiyon Eşitlik 1.11'de ki gibi yazılabilir.

$$Fe^{2+} + Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (1.11)$$

Topaklanmayı engellemek için sentez sırasında veya sonrasında elde edilen nanotaneciklerin yüzeyini pasifleştirmek için polimerler veya yüzey aktif maddeler tercih edilmektedir. Genel olarak, manyetik nanotanecikler üzerinde manyetik ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin dengelenmesi için, itici kuvvetler meydana getiren tek veya çift tabaka oluşturmak üzere polimerler veya yüzey aktif maddeler ya kimyasal olarak sabitlenebilir ya da fiziksel olarak adsorbe edilebilir. Sterik iticilik ile manyetik nanotanecikler böylece süspansiyon sürecinde kararlı hale gelir. Tannik asit, laurik asit oleik asit ve alkilsülfonik asit gibi yüzey aktif maddeler yaygın kullanılan moleküllerdir (Altun ve ark., 2015).

## 1.7. Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizörlerin karakterizasyonu, katalizörün reaksiyondaki performansından sorumlu olan fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aydınlatılması olayıdır. Karakterizasyonunun temel hedefi katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve katalitik özellikler arasındaki ilişkiyi belirlemektir. Reaksiyon esnasında katalizörlerin etkisizleşmesinin belirlenmesi de önem arz etmektedir. Katalizörlerin aktivitelerinde veya seçiciliklerinde

meydana gelen azalmaların nedeni karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılabilir (Lim, 2020). Sıklıkla tercih edilen karakterizasyon teknikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

### 1.7.1. Fourier transform ınfrared (FTIR) spektroskopisi

Kızılötesi (IR) veya Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, küçük moleküllerin veya moleküler komplekslerin analizinden hücre veya dokuların analizine kadar geniş bir uygulama aralığına sahiptir. FTIR; IR spektroskopi yönteminin, Fourier dönüşümü anlamına gelir. IR radyasyonu bir numuneden geçirilir ve bu radyasyonunun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı iletilir. Elde edilen spektrum, numunenin moleküler bir parmak izini oluşturarak, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil eder. İki parmak izi asla eşleşmediğinden, benzer şekilde hiçbir benzersiz moleküler yapı aynı IR spektrumunu üretmez. Materyali oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri numunenin parmak izini temsil eder (Berthomieu ve Hienerwadel, 2009).

FTIR spektrometresi, dalga boyunu geniş bantlı bir kızılötesi kaynaktan alarak interferometre yardımıyla modüle eder. Bir dedektör, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak iletilen veya yansıyan ışığın yoğunluğunu ölçer. Detektörden elde edilen sinyal, tek ışınlı bir kızılötesi spektrum elde etmek için Fourier dönüşümleri kullanılarak analiz edilmesi gereken bir interferogramdır. FTIR spektrumları genellikle dalga boyuna karşı yoğunluk grafikleri olarak sunulur. Dalga numarası, dalga boyunun tersidir. Yoğunluk, her dalga numarasındaki ışık geçirgenliği veya absorbans yüzdesi olarak çizilebilir. FTIR analizi genellikle, yapısı bilinmeyen malzemeleri ve bu malzemelerin yüzeyinde veya içerisinde gerçekleşen modifikasyonları tanımlamak ve karakterize etmek için kullanılır.

### 1.7.2. X-ışınları fotoelektron spektroskopi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopi (XPS) tekniği; kinetik enerjileri bilinen elektronların enerji ile uyarılması ve bu bilinenler yardımıyla bağlanma enerjilerinin hesaplanabilmesi teorisine dayanmaktadır. Orbitallerde spesifik bağlanma enerjilerine sahip olan iç kabuk elektronları bulunmaktadır. XPS analizi numunenin yüzeyinden koparılan elektronun spesifik bağlanma enerjisine göre değerlendirilmesi ilkesine dayanır. Analizi yapılan numunenin yüzeyine X ışınları gönderildiğinde, oluşan fotonlar

yüzeyden 1 μm kadar içeriye nüfuz eder. Bu fotonların atomla etkileşmesi sonucunda, iç kabuk elektronları uyarılır ve elektron atomdan fırlar. XPS analizinde, elektronu koparmak için gönderilen fotonun enerjisi, kopan elektronun sahip olduğu kinetik enerji ve bağlanma enerjisi arasında bir ilişki kurularak saptanır. XPS cihazının çalışma prensibi kopan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümüne dayanır. XPS analizinde dedektör olarak yüzeye çarpan elektronların yüzeyden daha fazla elektron fırlatmasına olanak sağlayan elektron çoğaltıcılar kullanılmaktadır (Aziz ve Ismail, 2017).

### 1.7.3. X-ışını kırınım cihazı (XRD)

XRD analizinde en önemli unsur atomların dizilişini gösteren kristal yapıları belirlemek için kullanılır. XRD analizinde katıların kristal yapılarını belirlemede kullanılması, katı materyallerin atomik mesafeleri ile X ışını dalga boylarının yakın olmasına dayanmaktadır. SEM ve TEM yöntemlerinde kullanılan elektron saçılması ince film karakterizasyonunda, X ışınlarına göre daha yaygın kullanılmaktadır. Ama kristal kafes parametrelerinin belirlenmesi için X ışınları daha derine etki etme özelliğinden dolayı daha kesin bilgiler verirler. Kesinliği etkileyen bir başka parametre ise elektronların kırınım olarak ifade edilen saçılma açılarının, X ışınlarının saçılma açılarından daha küçük olmasıdır. Gelen X ışınlarının kırınımı Bragg kanununa uygun olarak gerçekleşir ve söz konusu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$n\,\lambda = 2\;d\;\sin\theta \tag{1.12}$$

Burada; d atomlar arası uzaklık, n sabit, Θ X-ışınının geliş açısı ve λ X-ışınının dalga boyu olarak tanımlanır.

### 1.7.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopları (SEM), 20–130.000× büyütmeye ulaşmamızı ve yoğun ayrıntılarla kompozisyon ve topografik görüntüleri çözmemize olanak sağlar. Bu görüntüler, numuneden yansıyan elektronlardan siyah beyaz bir görüntü oluşturmak için bir numuneyi odaklanmış bir şekilde elektronlarla bombardıman ederek oluşturulur. Elektronlar, pozitif yüklü dedektörler kullanılarak tespit edilir. SEM, farklı basınçlarda

kurutulmuş numuneleri, ıslak hücreleri veya dokuları üç boyutlu görüntülenmesine izin verir (Ma ve ark., 2006).

SEM, bir elementel haritalama özelliği ile birleştiğinde, numunenin elementel kompozisyonunu da belirleyebilirler. SEM, bir vakum gerektirir, böylece elektron kaynağı elektronları fırlattığında, elektronlar odaklanabilir ve topografik bir görüntü üretmek için numuneye taramalı bir şekilde çarpmak üzere elektromıknatıslarla yönlendirilebilir. Elekteronların numune ile etkileşime girmelerine engel olarak düşük kalitede bir görüntüye neden olan gaz molekülleri ve hava partikülleri vakumlu ortam oluşturularak engellenebilir. Elektron bombardımanının bir sonucu olarak, ikincil ve geri saçılan elektronlar numuneden sıçrar ve yakalanan bilgileri bir bilgisayar ekranında siyah beyaz bir görüntüye çeviren iki farklı pozitif yüklü görüntüleme dedektörü ile tespit edilir. Elektron kaynağı bombardıman yaptığında numuneden sıçrayan ikincil ve geri saçılan elektronlara ek olarak, karakteristik X-ışınları da üretilir (Nguyen ve Harbison, 2017).

.

### 1.7.5. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

İndüksiyonla birleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), bir kütle spektrometre çeşididir ve numuneyi iyonize etmek için indüksiyonla birleşmiş plazma kullanır. Numuneyi atomize ettikten sonra tespit edilen çok atomlu küçük iyonlar oluşturur. Düşük konsantrasyonlarda sıvı numuneler içerisinde yer alan metalleri ve bazı ametalleri belirleme kabiliyetinden dolayı analizlerde sıklıkla kullanılmaktadır. ICP, periyodik tabloda yer alan tüm elementleri hassas bir şekilde tanımlayabilen ve ölçebilen ve solüsyonda litre başına 1-10 ng analit elementine kadar eş zamanlı olarak 20 farklı eser elementi tespit edebilen güçlü bir karakterizasyon tekniğidir.

ICP-MS cihazının temel olarak numune giriş sistemi, indüktif olarak bağlanmış plazma (ICP), arayüz, iyon optiği, kütle analizörü ve detektör olmak üzere altı bölümden oluşmaktadır. Günümüzde ICP-MS cihazı GC, HPLC gibi farklı analiz teknikleriyle birlikte kullanılmaktadır. ICP-MS cihazında yapılan ölçümler kütle/yük oranına dayanmaktadır. Genel olarak cihazda tek pozitif yüklü iyonların ölçümü yapılmaktadır. Çift yüklü iyonların oluşması zor olduğundan ve girişim risklerini arttırdığından dolayı çalışılması pek doğru bulunmamıştır. ICP-MS cihazına sıvı halde verilen numune ilk olarak numune yerleştirme sisteminde nebülizasyon işlemine tabi olur. Ardından argon plazmasına aktarılan ince bir aerosol oluşturulur. Yüksek sıcaklıktaki (~ 8000-10000 K)

plazma numuneyi atomize eder ve iyonlaştırır ve bunlar daha sonra arayüz bölgesinden ve iyon optiği adı verilen bir dizi elektrostatik lense çıkarılır. İyon optiği odaklanır ve iyon demetini dört kutuplu kütle analizörüne yönlendirir. Kütle analizörü iyonları kütle yük oranlarına (m /z) göre ayırır ve bu iyonlar dedektörde ölçülür (Sayılgan, 2021).

### 1.7.6. Yüzey alanı ölçümü (Brunauer Emmett Teller, BET)

Brunauer Emmett Teller (BET) teorik olarak gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlar. Malzemelerin spesifik yüzey alanlarının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temelini oluşturur. BET genellikle çok katmanlı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir ve spesifik miktarı belirlemek için adsorbanlar olarak malzeme yüzeyleri ile adsorbat olarak kimyasal olarak reaksiyona girmeyen sondalama gazlarını kullanır. Adsorbat olarak yaygın olarak azot, BET kullanılır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla kaynama noktası $N_2$'nin 77 K olan kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Daha düşük frekansla da olsa argon, karbondioksit ve su gibi problama adsorbatları da kullanılır. Bunlar farklı sıcaklıklarda ve ölçüm ölçeklerinde yüzey alanının ölçülmesine olanak tanır. BET teorisi ile belirlenen spesifik yüzey alanı miktarları, kullanılan adsorbat molekülüne ve onun adsorpsiyon kesitine bağlı olarak değişiklik göstereblir (Hanaor ve ark., 2014; Sert, 2022).

### 1.7.7. Titreşimli örnek manyometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometresi (VSM), değişen bir manyetik alanın bir elektrik alanı üreteceğini söyleyen Faraday'ın İndüksiyon Yasasına göre çalışır. Bu elektrik alanı ölçülebilir ve bize değişen manyetik alan hakkında bilgi verebilir. Manyetik malzemelerin manyetik davranışını ölçmek için kullanılır. VSM temel olarak, önce incelenecek numuneyi sabit bir manyetik alana yerleştirerek çalışır. Numune manyetikse, bu sabit manyetik alan, manyetik alanları veya bireysel manyetik dönüşleri alanla hizalayarak numuneyi manyetize edecektir. Sabit alan ne kadar güçlü olursa, manyetizasyon o kadar büyük olur. Numunenin manyetik dipol momenti, numunenin etrafında bazen manyetik kaçak alan olarak adlandırılan bir manyetik alan yaratacaktır. Numune yukarı ve aşağı hareket ettikçe, bu manyetik kaçak alan zamanın bir fonksiyonu olarak değişir ve bir dizi toplama bobini tarafından algılanabilir.

Dalgalı manyetik alan, Faraday'ın İndüksiyon Yasasına göre alıcı bobinlerde bir elektrik alanına neden olacaktır. Bu akım, numunenin manyetizasyonu ile orantılı olacaktır. Mıknatıslanma ne kadar büyük olursa, indüklenen akım o kadar büyük olur. Endüksiyon akımı, bir transpedans yükselticisi ve kilitli yükseltici tarafından yükseltilir. Çeşitli bileşenler yardımıyla bilgisayar arayüzüne bağlanır. Sistem, kontrol ve izleme yazılımını kullanarak numunenin ne kadar manyetize olduğunu ve manyetizasyonunun sabit manyetik alanın gücüne nasıl bağlı olduğunu ortaya koyar.

## 1.8. Tepkime Kinetiği

Elde edilen katalizörler kullanılarak hidrojen üretim kabiliyetleri incelendi. Farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirlen deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak tepkime hızları belirlendi. Aynı zamanda kinetik parametreler ve aktivasyon enerjileride hesaplandı.

Farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilen deneylerden farklı zamanlarda elde edilen verileri analiz etmek için, zamana karşı $NaBH_4$ derişimine veya tepkime hızına karşı $NaBH_4$ derişimine dönüştürmeliyiz. Deney son bulduğunda kullanılan $NaBH_4$'ün tamamen dönüşeceğini varsayarsak, başlangıç derişimi ($C_{AO}$, mol/L), her bir zaman noktasındaki derişim ($C_A$, mol/L); toplanacak teorik hidrojen hacmine ($V_{H2\ max.}$, L) ve üretilen hidrojen hacmi ($V_{H2}$, L) bağlı olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı (Eşitlik 1.13).

$$C_A = C_{A_0}\left(1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_{2\max.}}}\right) \tag{1.13}$$

Tepkime hızının elde edilmesi için integral yöntemine başvuruldu. Kesikli reaktör verilerinin integral yöntemle analizi için bir kinetik modelin (sıfırıncı derece, birinci derece ve n'inci derece) ortaya konması gereklidir. Bu modeller hakkında bilgiler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

### 1.8.1. Sıfırıncı dereceden kinetik model

Sıfırıncı derceden tepkime modelinde kimyasal tepkime hızının girenlerin derişimden bağımsız olduğu varsayımına dayanır. Bu modele göre birim hacim başına tepkime hızı ($r_A$, mol/L.dk) aşağıdaki denklem ile belirlenir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 \tag{1.14}$$

Eşitlikte; $C_A$ (mol/L) tepken derişimi, $k_0$ (mol/L.dk) sıfırıncı mertebeden tepkime hız sabiti ve t (dk) ise zamandır. Eşitlik 1.14'ün zamana göre integrali alınırsa denklem 1.16 elde edilir.

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} dC_A = k_0 \int_0^t dt \tag{1.15}$$

$$C_{A_0} - C_A = k_0 t \tag{1.16}$$

Eşitliğe göre t'ye karşı $C_{A_0} - C_A$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bunun eğiminden $k_0$ değeri hesaplanır (Paksoy ve ark., 2021).

### 1.8.2. Birinci dereceden kinetik model

Birinci dereceden tepkime kinetiği, tepkime hızının girenlerin derişimine bağlı olduğu varsayımına dayanır. Farklı sıcaklıklarda çözeltideki $NaBH_4$ derişimindeki değişime göre tepkime hızı gözlemlenir. Birinci dereceden kinetiğine göre hız eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \tag{1.17}$$

Denklemde $k_1$(1/dk) birinci dereceden hız sabitidir. Eşitlik 1.17 değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Eşitlik 1.19 elde edilir.

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \tag{1.18}$$

$$\ln \frac{C_{A_o}}{C_A} = k_1 t \tag{1.19}$$

Eşitliğe göre, t'ye karşı $\ln(C_{A_o} / C_A)$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden $k_1$ değeri hesaplanabilir (Paksoy ve ark., 2021).

### 1.8.3. n'inci dereceden kinetik model

Tepkime hızı n-inci dereceden kinetik modele göre Eşitlik 1.20'deki gibi gösterilir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n \tag{1.20}$$

Eşitlikte yer alan $k_n$ ($L^{n-1}/(mol^{n-1}$ dk)) n-inci dereceden tepkime hız sabitidir. Eşitlik değişkenlerine ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Eşitlik 1.22 elde edilir.

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k_n \int_0^t dt \tag{1.21}$$

$$(C_A^{1-n} - C_{A_o}^{1-n}) = (1-n) k_n t \tag{1.22}$$

Eşitlik 1.20'e göre, t'ye karşı $(C_A^{1-n} - C_{A_o}^{1-n})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden tepkimenin $k_n$ değeri hesaplanabilir (Kalpazan, 2021).

### 1.8.4. Arrhenius eşitliği

$NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesine ait aktivasyon enerjisinin (Ea) belirlenmesi için Eşitlik 1.23'de verilen Arrhenius denklemi kullanılır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{1.23}$$

Burada; $E_a$ (J/mol) aktivasyon enerjisi, A Arrhenius sabiti, R (8,314 J/mol K) ideal gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır. ln k 'ya karşı 1/T grafiğe geçirildiğinde eğimden $E_a$'nın değeri belirlenir.

### 1.9. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY)

Optimizasyon ifadesi, bir süreç, sistem veya elde edilen üründen maksimum faydayı ortaya koymak için performansının iyileştirilmesini anlamına gelir. Bu ifade olası en iyi yanıtı üreten bir prosedürün uygulanacağı koşulları keşfetme aracı olarak son zamanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Bezerra ve ark., 2008). Geleneksel olarak optimizasyon deneysel bir yanıt üzerinde her seferinde bir faktörün etkisinin izlenmesiyle gerçekleştirilir. Sadece bir parametre değiştirilirken yanıtı etkileyen diğer parametreler sabit bir seviyede tutulur. Bu optimizasyon tekniğine her seferinde bir değişken denir. Çalışılan değişkenler arasında etkileşimli etkileri içermemesi ciddi bir dezavantajdır. Yani geleneksel olarak gerçekleştirilen optimizasyon, parametrelerin yanıt üzerindeki tam etkilerini göstermez. Ayrıca tek faktörlü optimizasyonun diğer bir dezavantajı, araştırmayı yürütmek için gerekli deney sayısındaki artış, bu da zaman ve harcamaların artmasına ve ayrıca reaktif ve malzeme tüketiminin artmasına neden olmasıdır (Bezerra ve ark., 2008; Ecer ve ark., 2021).

Endüstriyel boyutlarda ki bir işletme tasarlanırken çözümlenmesi gereken büyük problemler doğurur. Bunların başında, kurulacak sistemin en uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en önemlisi ekonomik maliyetin sağlanması gelir. Kimyasal teknolojiler çerçevesinden bakıldığında bir işletmede istenen verimde ve kalitede ürün elde edilmesi için pH, derişim ve sıcaklık gibi birçok parametre sistemi önemli ölçüde etkiler ve bundan dolayı bu parametreler büyük öneme sahiptir. Geleneksel olarak gerçekleştirilen optimizasyonun dezavantajlarının üstesinden gelmek için, analitik prosedürlerin optimizasyonu çok değişkenli istatistiksel teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde kullanılan teknikler arasında cevap yüzey yöntemi (CYY) bulunmaktadır. CYY, bir polinom denkleminin deneysel verilere uyumuna dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerden biridir.

CYY hem deneysel hem de endüstriyel çalışmalarda araştırmacılar tarafından sıkça tercih edilen bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemin istatistiksel ve matematiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritması vardır. Endüstriyel alanlarda

sıklıkla kullanılmasının yanı sıra, literatür çalışmalarında optimum deney şartlarını belirlemede de araştırmacılar tarafından son zamanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Ecer ve ark., 2020; Soltani ve Zabihi, 2020; Ecer ve ark., 2021; Yılmaz ve ark., 2021).

Gerçekleştirlen deneysel çalışmalarda, bağımlı değişken (istenen cevap, y) sistemde yer alan ve kontrol edilebilen parametrelere bağlıdır. Bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişki genellikle tahmin edilememektedir. CYY' nin uygulanmasındaki ilk basamak bağımlı değişken (cevap) ile sistem parametreleri arasında bir modelin tasarlanmasıdır. Bu model, sistemde yer alan bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar kullanılarak hesaplanır. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Korelâsyon ve regresyon analizleri, en uygun deney şartlarını belirlemekte kullanılan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model hem süreç değişkenlerini içeren hemde deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir. Seçilen bağımsız değişkenlerin aralığına bağlı olarak, geliştirilen model düşük ya da yüksek dereceli bir polinom şeklinde olabilir. Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model birinci dereceden bir polinom olur. Aşağıdaki eşitlik doğrusal bir modeli temsil etmektedir.

$$y = \beta_0 + \beta_1\delta_1 + \beta_2\delta_2 + .....\beta_k\delta_k \tag{1.24}$$

Burada; y: Cevap (bağımlı değişken), $\beta_i$: Regresyon katsayısı, $\delta_i$ : Bağımsız değişken ve k: parametre sayısını ifade eder.

Eşitlikte yer alan bağımsız değişkenler ($\delta_i$) doğal birimleri cinsinden verilmiştir. Birçok CYY uygulamarında uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında da kullanılabilir. Eşitlik 1.25, Eşitlik 1.26 ve Eşitlik 1.27 doğal değişkenlerin kodlanmış formlara dönüşümlerini sağlayan eşitliklerdir.

$$Kodlanmış\ \ form\ \ X_i = \frac{\delta_i + \delta_{i_0}}{\Delta\delta_i} \tag{1.25}$$

$$\Delta\delta_i = \delta_i^{\max} - \delta_i^{\min} \tag{1.26}$$

$$\delta_i^o = \frac{\delta_i^{\max} + \delta_i^{\min}}{2} \tag{1.27}$$

Burada; $\delta_i^{\min}$ *ve* $\delta_i^{\max}$ sırasıyla bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum değerlerini simgelemektedir. Eşitlik 1.28'in kodlanmış formu aşağıdaki gibi olur.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + .....\beta_k X_k \tag{1.28}$$

Boyutsuz koordinat sisteminde en yüksek kodlu seviye (+1), en düşük kodlu seviye (-1), ve merkez nokta (0) şeklindedir. Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavislenme içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Benzer şekilde bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de cevap üzerinde etkili olabilir. Kuadratik model olarak tanımlanan bu durumda matematiksel model, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurması gerekmektedir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu k sayıdaki bağımsız değişkenli bir quadratik model eşitliği aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j \tag{1.29}$$

Burada; y = Tahmin edilen cevap, $X_i$ = Çalışılan değişkenler, k = Bağımsız parametre sayısı, $\beta_o$ = Sabit katsayı, $\beta_i$ = Lineer, $\beta_{ii}$ = Quadratik, $\beta_{ij}$ = İnteraksiyon katsayılarını ifade eder. Deneysel tasarım yapılırken kaç tane deneyin yapılacağı aşağıdaki eşitliklere göre belirlenir.

$$N = 2^k + 2k + n^0 \qquad k < 5 \tag{1.30}$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n^0 \qquad k > 5 \tag{1.31}$$

Bu eşitliklerde N ve $n^0$ sırasıyla toplam deney ve merkezdeki deney sayısını göstermektedir.

Çeşitli modelleme algoritmaları araştırma-geliştirme ve endüstriyel alanlarında birçok amaçla sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemin nihai hedefi, istenilen cevap değişkenine etki edebilecek bağımsız parametrelerin dikkate alınması ve böylece deneme hatalarının minimum seviyeye indirilmesidir. CYY, seviyeleri önceden belirlenmiş

birden fazla bağımsız parametrelerin cevap değişkeni üzerindeki etkisini ortaya koymak veya kombinasyonları arasından cevap değişkenini minimum veya maksimum yapan değeri elde etmek için gerçekleştirilir. Bu metot problem analizi, matematiksel modelleme ve mimari tasarım gibi çeşitli proseslerde kullanılan istatistiksel tasarım tekniklerinin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş bir optimizasyon yöntemi olarak son zamanlarda araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Metot klasik yöntemlere kıyasla daha az sayıda deney gerektirdiğinden dolayı deneyciye veya operatöre malzeme ve zamandan tasarruf sağlayarak az iş gücüyle çok verim elde etme olanağı sağlamaktadır (Bezerra ve ark., 2008; Ecer ve ark., 2020; Yılmaz ve Şahan, 2020; Hosgun ve ark., 2021).

Gerçekleştirilen çalışmanın ana hedefi hidrojen üretimi üzerine etki eden en önemli parametrelerin optimum noktalarını belirlemektir. Bundan dolayı, maliyeti düşürme ve verimi artırma bakımından önemli avantajlar sağlaması sebebiyle CYY içerisinde yer alan bir modelleme tekniği olan MKT kullanılmıştır. Bu yazılım sayesinde hidrojen üretim sistemini tanımlayan model eşitliklerinin lineer, interaksiyon ve quadratik etkileri de göz önünde bulundurularak belirlenmiş ve çalışılan bağımsız parametreler için en iyi veriminin sağlandığı optimum noktalar belirlenerek modelleme gerçekleştirilmiştir. Bu anlamda kullanılan bu optimizasyon yaklaşımının çalışmanın orjinalliğini önemli ölçüde artırdığı düşünülmektedir.

# 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

$NaBH_4$'ün hidrolizi ile hidrojen elde etmek için heterojen katalizörler üzerine literatürde yer alan birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca hidroliz reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin aktifliklerini artırmak için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak gerçekleştirlen çalışmalar hidroliz reaksiyonunun hızlı ve verimli bir şekilde meydana gelmesi için etkin katalizörlerin sentezlenmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. Bundan dolayı araştırmacılar farklı katalizörler varlığında en iyi verimi elde etmek için çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Ancak $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi sadece katalizör türüne bağlı değildir aynı zamanda sıcaklık, sodyum hidroksit ve sodyum borhidrürün konsantrasyonu gibi birçok parametrelere de bağlıdır. Çeşitli katalizörlerin varlığında bu parametrelerin $NaBH_4$'ün hidroliz hızına etkisini ortaya koymak oldukça önem arz etmektedir. Bunun içinde sentezlenemesi kolay, ekonomik ve yüksek verimlilik elde edilebilecek katalizörlere ihtiyaç vardır. Tezin bu bölümünde $NaBH_4$ hidrolizi ile hidrojen üretimi için daha önce raporlanan çalışmlar bildirilmiştir.

Sodyum borohidrürün ($NaBH_4$) su ile yavaş yavaş reaksiyona girerek oda sıcaklığında hidrojen açığa çıkardığını bildiren Kojima ve arkadaşları hidrojen üretimini hızlandırmak için Pt–$TiO_2$, Pt–CoO ve Pt–$LiCoO_2$ gibi metal–metal oksit katalizörleri hazırlamışlar. Metal kristalit boyutu küçüldükçe ve miktarı arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı bildirilmiş. Pt ve $LiCoO_2$ kullanılarak hidrojen üretim oranlarının sırasıyla diğer metal ve metal oksit kullananlara göre yüksek olduğu belirtilmiş. Süperkritik $CO_2$ yönteminin kullanılmasının üstün bir katalizör ürettiği kilit bir bulgu olduğu öne sürülmüş. Sonuç olarak Pt-$LiCoO_2$'nin stabilize $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen salmak için mükemmel bir katalizör olarak çalıştığını ortaya koyulmuş (Kojima ve ark., 2002).

Hsueh ve ark. 2008 yılında polimer şablon-Ru kompozit (Ru/IR-120) katalizörünü sulu bir alkalin $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretmek için basit ve hızlı bir yöntem kullanılarak hazırlamışlardır. Hidrojen üretim hızını, çözelti sıcaklığının, $NaBH_4$ konsantrasyonunun ve NaOH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Maksimum hidrojen üretim hızını, sadece ağırlıkça %1 Ru içeren bir Ru/IR-120 katalizörü kullanılarak 298 K'da 132 ml/g dak ulaşmışlar. Katalizör, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi sırasında hızlı bir tepki ve iyi bir dayanıklılık sergilediği yazarlar

tarafından ortaya konmuştur. Son olarak hidrojen üretim reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 49.72 kj/mol olarak belirlenmiş (Hsueh ve ark., 2008).

Patel ve arkadaşları, elde ettikleri Pd/C katalizörünün, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin katalitik hidrolizinde etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, ticari, atımlı lazer biriktirme yöntemi ile ince filmler halinde sentezlenen saf Pd ve Pd/C formundaki katalizörler kullanılmıştır. Araştırmacılar tarafından aynı miktarda katalizör kullanıldığında sentezlenen Pd/C filmi, ticari Pd/C katalizörüne kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Hidrojen üretimi, alkalin 0,005 M $NaBH_4$ ve 87,3 mg Pd/C katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda ölçülerek, hidrojen üretim hızının sıcaklıkla arttığı hatta oda sıcaklığında altında bile üretildiği sonucuna varmışlar. Gerçekleştirlen çalışmalar sonucunda, aktivasyon enerjisi 28 kJ/mol olarak elde edilmiştir (Patel ve ark., 2008).

Cento ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı sıcaklıklarda, katalizör olarak nikel (II) ve demir (III) tuzları kullanılarak $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimi araştırılmıştır. Hidroliz reaksiyonunu başlatmak için, katı halde $NaBH_4$ ve katalizör karışımına aşırı miktarda su eklenmiştir ve üretilen hidrojen zamana karşı ölçülmüştür. Katalizör olarak nikel (Ni) kullanıldığında, sabit bir hidrojen akışı gözlenmiştir. Reaksiyon süresine ve sıcaklığa zıt olarak, hidrojen akışına bağlı olarak aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. Ni ile demir (Fe) temelli katalizör yer değiştirdiğinde, başlangıç hızı artmış ve hidrojen akışında farklı bir durum gözlenmiştir. Bu durumda; maksimum değere ulaşılmış ve ardından tekdüze bir biçimde sıfıra düşmüştür. Bu farklı durum, katalizörün farklı aktivitesi ile ilişkilendirilmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (Ea) 73 kJ/mol olarak elde edilmiştir (Cento ve ark., 2009).

Alkali $NaBH_4$ çözeltilerinden hidrojen üretimi için reçine boncukları üzerindeki manyetik nikel-rutenyum bazlı katalizörler 2009 yılında Liu ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin alkali $NaBH_4$ çözeltilerinden hidrojen üretimi üzerindeki performansları, çözelti sıcaklığı, $NaBH_4$ miktarı ve NaOH konsantrasyonu gibi parametreler değerlendirilmiş. Ayrıca, sentezlenen nikel-rutenyum bazlı katalizörlerin özellikleri, SEM/EDS, XPS, VSM ve BET gibi çeşitli araçlar kullanılarak tanımlanmış. Bu katalizörler, içsel yumuşak ferromanyetizmaları sayesinde kalıcı mıknatıslarla kullanılmış $NaBH_4$ çözeltisinden kolayca geri dönüştürülebilir ve bu nedenle hidrojen üretim sürecinin işletme maliyetini düşüreceğini ortaya koymuşlar. Ni–

Ru/50WX8 katalizörleri kullanılarak ağırlıkça %5 NaOH içeren ağırlıkça %10'luk $NaBH_4$ çözeltisinde 35°C'de HGR 400 mL $min^{-1}$ $g^{-1}$ olarak elde edilmiş. Son olarak yaptıkları çalışma için aktivasyon enerjisinin 52.73 kJ mol-1 olduğunu söylemişlerdir (Liu ve ark., 2009).

2011 yılında Muir ve Yao tarafından yayınlanan literatür taramasında, $NaBH_4$'ün bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılması, katalizörler ve reaksiyon sistemleri ayrıntı bir şekilde incelenmiştir. Bu araştırmacılara göre, katalizör aktifliğinin çözelti içerinde zamanla azalması en büyük problem olarak vurgulanmaktadır. Bu azalmadan sorumlu olan başlıca sebepler ise, parçacıkların zamanla aglomerizasyona uğraması ve film oluşu olduğu bildirilmiştir. Bu sorunların ortadan kaldırılmasının başlıca çözüm yolu, katalizörlerin yüzey alanlarını bir plaka üstüne yerleştirerek arttırmak olarak belirlemişlerdir. Bu çözüme ek olarak, katalitik olmayan hidroliz ve katalizör öncüsü kullanımı önerilmiştir. Bu konudaki bir diğer öneri ise katalizörün çökeltilerle bloke olmaması için hidroliz reaksiyonun yan ürünü olan $NaBO_2$'nin sürekli olarak sistemden alınması olarak sunulmuştur. Katalitik olmayan hidroliz sistemleri, yüksek sıcaklıktaki buharda katı $NaBH_4$'ün hidrolizi ve metanol veya asetik asit ilavesidir. Katalizör öncüsü sistemler ise, $NaBH_4$ ve katalizör öncüsü maddenin, örneğin $CoCl_2$, su ile tepkimeye sokularak indirgenmesi şeklinde özetlenmiştir (Muir ve Yao, 2011).

2011 yılında Crisafulli ve arkadaşları, farklı destekler üzerine sentezlenen Ru katalizörlerini, $NaBH_4$ hidrolizi incelenmiştir. Katalizörlerin aktiflik sıralamasını; Ru/C > $Ru/CeO_2$ > $Ru/TiO_2$ > $Ru/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şeklinde elde etmişler. Ru/C katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen çalışmalarda, Ru içeriğinin ve sıcaklığın artmasıyla aktivitenin arttığını ve aktivasyon enerjisini 54,5-64,1 kJ/mol aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. 45°C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %10 $NaBH_4$, %4 NaOH ve 0,15 g katalizör ile 1840 $mL/g_{kat}$.dk hidrojen üretim hızına ulaşmışlardır (Crisafulli ve ark., 2011).

Su ve ark. $NaBH_4$ hidrolizi ve metanolizinde kullanılmak üzere Ru immobilize $Al_2O_3$ peletleri sentezlemiş ve $NaBH_4$'ün alkali çözelti içinde hidrolizinden ve metanolizinden hidrojen üretim hızı, $NaBH_4$ konsantrasyonu ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Hidrojen üretim hızının hidroliz için $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı olduğunu, ancak metanoliz için olmadığını elde etmişlerdir. 0.5 g $Ru/Al_2O_3$ ile katalize edilen ağırlıkça %1 NaOH ve %10 $NaBH_4$ içeren çözeltinin hidrolizi yaklaşık 65.5 ml $dk^{-1}$ $g^{-1}$ hidrojen üretebildiği ortaya konmuştur. $NaBH_4$

hidrolizinden hidrojen üretiminin üretkenliği ve aktivasyon enerjisi sırasıyla %93 ve 41.8 kJ $mol^{-1}$ ve $NaBH_4$ metanolizinden %97 ve 51.0 kJ $mol^{-1}$ olarak elde emişlerdir. Ayrıca XRD ve NMR analizlerinden, $NaBH_4$ konsantrasyonu ile değişen hidroliz yan ürünlerinden boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$) ve sodyum borat hidrat ($NaBO_2 \cdot H_2O$) olabileceğini söylemişlerdir (Su ve ark., 2012).

$NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimi için Sagbas ve Sahiner tarafından bildirilen çalışmada makro boyutta foto polimerizasyon tekniği ile yeni bir toplu poli(akrilamid-co-vinil fosfonik asit) (p(AAm-co-VPA)) hidrojelleri sentezlenmiş. p(AAm-co-VPA) hidrojeli içindeki Ni ve Co nanoparçacıkları da hidrojel ağına yüklenen metal iyonlarının sudaki karşılık gelen metal tuzu çözeltisinden indirgenmesiyle hazırlanmış. Bu bağlı metal iyonlarının hidrojel matrisleri içinde indirgenmesi, yeni hidrojel-metal kompozit katalizör sistemleri üretmek için hidrojel yüklü metal iyonlarının $NaBH_4$ ile işlenmesiyle yapılmış. Ayrıca, bu yumuşak hidrojel kompozit katalizör sistemleri, bir bazik ortamda $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimi için kullanılmış. p(AAm-co-VPA)-M (M: Co, Ni) kompozit hidrojellerin metal partikül içeriğini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ölçümleri ile belirlenmiş. Katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı, metal tipi, $NaBH_4$'ün başlangıç konsantrasyonu ve hazırlanan katalizör sistemlerinin tekrar kullanılabilirliği gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmış ve aktivasyon enerjisi 23.68 kJ/mol olarak elde edilmiş (Sagbas ve Sahiner, 2012).

Metal organik kafes yapıların $NaBH_4$ hidrolizinde katalizör olarak kullanılabilirliği rapor eden Li ve Kim zeolitik imidazol çerçevelerinden biri olan ZIF-9'u, solvotermal yöntemle sentezlemişler. Deneysel sonuçlar, ZIF-9 katalizörünün başlangıçtaki hidrojen üretim hızının, CoB aktif merkezlerinin kademeli oluşumu nedeniyle nispeten yavaş olduğunu göstermiş ve sonra CoB oluşumundan dolayı hidrojen üretim hızı hızla arttı bildirilmiş. ZIF-9'un 40 °C'deki hidrojen üretim hızı 3641.69 ml $min^{-1}$ g $_{Co}{}^{-1}$'ya kadar ulaşmış. Ayrıca NaOH ilavesi ile $NaBH_4$ hidroliz hızının önemli ölçüde hızlandırabileceği elde edilmiş. Yeniden kullanılabilirk için ZIF-9 döngülerinde, hidrojen üretim oranında belirgin bir azalma gözlemlenmemiş, bu da ZIF-9 katalizörünün nispeten yüksek stabiliteyi koruduğu yorumu yapılmış. Döngü reaksiyonundan önceki ve sonraki XRD karşılaştırması, ZIF-9'un temel kristal yapısını ve kristalliğini koruduğunu, ancak

ZIF-9 katalizörünün uzun menzilli düzeninin belirli bir ölçüde değiştiğini göstermiş (Li ve Kim, 2012).

Lu ve çalışma arkadaşları 2012 yılında, destek maddelerinin $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi üzerinde etkisini incelemek amacıyla emdirme yöntemi kullanılarak CoB, $CoB/TiO_2$, $CoB/Al_2O_3$ ve $CoB/CeO_2$ katalizörlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen katalizörler 100°C'de kurutulduktan sonra oda sıcaklığında sulu bir sodyum borhidrür çözeltisi ile indirgenmiştir. Destekli CoB katalizörlerinin aktiviteleri, destekli olmayan katalizörün aktivitelerden daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Katalizörlerinin reaksiyon hızlarını, sırasıyla $CoB/TiO_2$ > $CoB/Al_2O_3$ > $CoB/CeO_2$ > CoB olarak elde etmişlerdir. Destekli CoB katalizörlerinin hidrojen üretim hacimleri, reaksiyon süresi ile lineer olarak artmış ve $NaBH_4$ derişimine göre ikinci mertebe reaksiyonu göstermiştir. Sodyum borohidridin hidrolizi üzerine desteklenen farklı CoB katalizörleri için aktivasyon enerjisi incelendiğinde, $CoB/TiO_2$'nin düşük aktivasyon enerjisi, yüksek aktivitesine neden olduğu görülmüştür. $CoB/TiO_2$, $CoB/Al_2O_3$ ve $CoB/CeO_2$ katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla, 51, 56.8 ve 55.3 kJ/mol olarak hesaplanmış (Lu ve ark., 2012).

Loghmani ve Shojaei (2013) tarafından gerçekleştirlen, $NaBH_4$'ün Co-La-Zr-B nano parçacıklar ile hidrolizi konulu çalışmada, La (III), Co (III) ve Zr (IV) klorürler, $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak yeni bir katalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu katalizörün karakterizasyonu için BET, SEM, XRD, ICP, TEM ve UV-vis yöntemleri kullanılmıştır. BET yüzey alanı, Co-B katalizör için 53 $m^2/g$, Co-La-Zr-B katalizör için ise 138 $m^2/g$ olarak elde edilmiştir. Hidrojen üretimi kesikli reaktör kullanılarak gerçekleştirlmiştir. Kinetik hesaplamalar yapılmış ve bunun sonucunda Ea değeri 53 kJ/mol olarak elde edilmiş. Ayrıca, katalizörün stabilitesini ortaya koymak için yapılan deneylerde, 4 çevrim sonunda katalitik aktivitenin %75'inin korunduğu gözlemlenmiştir (Loghmani ve Shojaei, 2013).

2013 yılında Yaşar tarafından gerçekleştirilen çalışmada, p(4-VP) ve p(VI) partikülleri silika ile kompozit, gözenekli ve kapsül gibi değişik morfolojilerde ve değişik boyutlarda malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik partiküller sulu ortamlarda metal iyonları adsorbe edildikten sonra $NaBH_4$ ile indirgenerek bunların içerisinde Ni, Co ve Cu metal nanopartikülleri hazırlanmış. Katalizör içerindeki metal nanopartiküllerin miktarları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak

belirlenmiştir. Elde edilen metalik polimer partikül kompozitler $NaBH_4$ veya $NH_3BH_3$ hidroliziyle hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış. Hidroliz reaksiyonlarında NaOH konsantrasyonu, metal katalizör miktarı, metal nanopartikül türü, sıcaklık ve polimerik partiküllerin morfolojisi gibi parametreler irdelenmiştir. Kapsül p(4-VP)-M ve p(VI)-M kompozit partikülleri farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim verileri kullanılarak entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve aktivasyon enerjisi (Ea) gibi parametreler hesaplanmıştır (Yaşar, 2013).

2014 yılında Akbayrak ve arkadaşları, silika kaplı kobaltferrit (Pd (0) / $Si0_2$-$CoFe_2O_4$) üzerinde desteklenen palladyum (0) nano parçacıkları tepkime çözeltisinden kalıcı bir mıknatıs kullanılarak izole etmişlerdir. Pd (0) / $Si0_2$ – $CoFe_2O_4$, diğer palladyum katalizörlere kıyasla, amonyak boran hidrolizinden hidrojen oluşumunda 10. kullanımda TOF değeri 198 $dk^{-1}$ olan en yüksek katalitik etkinliği sağlamıştır. Tepkimenin aktivasyon enerjisi $E_a$ 52 kj/mol olarak elde etmişlerdir (Akbayrak ve ark., 2014).

Bir ters süspansiyon polimerizasyon tekniği ile (3-Akrilamidopropil)-trimetilamonyum klorürden (p[APTMACl]) katyonik mikropartiküller elde eden Şahiner ve arkadaşları, bu polimerik mikropartikülleri etanol içinde $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ gibi metallerin klorür tuzu ile muamele etmişlerdir. Daha sonra bu metal bileşiklerle yüklü p(APTMACl) mikrojelleri, sodyum borohidrit ile karşılık gelen metalik formlarına indirgenmişler. Elde edilen metal yüklü katalizörlerden Co/p(APTMACl), sodyum borohidrit ($NaBH_4$) ve amonyak boranın ($NH_3BH_3$) hidrolizinden hidrojen üretiminde içsel manyetik davranış ve üstün katalitik performans gösterdiğini ortya koymuşlar (Sahiner ve ark., 2014).

2015 yılında Chinnappan ve arkadaşları bir polimer matris olarak PVDF'ye (poli(viniliden florür)) dayalı metal kompleks, kimyasal olarak çapraz bağlı, elektrospun nanolifler ile yeni bir iyonik sıvı sisteminin gelişimini bildirmişler. Nanolifler, elektroeğirme yoluyla farklı miktarlarda iyonik sıvı, PEG (polietilen glikol) ve EGDMA (etilen glikol dimetakrilat) ile üretilmiş. Elde edilen nanofiber kompozitler, SEM , EDX ve FT-IR spektrumları ile doğrulanan fiziksel olarak bağlı yapılar ve kimyasal olarak çapraz bağlı ağlar üretmek için 135°C'de termal işleme tabi tutulmuş. Elektrospun PVDF/PEG/EGDMA/IL kimyasal olarak çapraz bağlı nanolifler, sodyum borohidridin hidrolizinden hidrojen üretimi için test edilmiş ve tekrarlanan çalışmalarda yüksek stabilite ve geri dönüşüm kabiliyeti gösterdiği ortaya konmuş (Chinnappan ve ark., 2015).

Kobalt, $NaBH_4$ hidrolizinden H2 üretimi için en verimli katalizörlerden biri olarak kabul edilirken, nano ölçekli kobalt katalizörleri, katalitik aktivitelerini azaltarak toplanma eğilimindedir. 2016 yılında Lin ve Chang, kobalt bazlı bir zeolitik imidazolat çerçevesinden (ZIF-67) türetilen, hazırlaması kolay, karbon destekli bir kobalt materyali geliştirmilerdir. Tek aşamalı bir karbonizasyon yoluyla, ZIF-67'yi kolayca gözenekli bir manyetik kobalt/karbon kompozitine (MCCC) dönüştürmüşlerdir. MCCC'nin manyetizması, gözenekliliği ve kobalt içeriği onu $NaBH_4$'ten $H_2$ üretimi için uygun bir katalizör olduğunu vurgulamışlardır. Gerçekleştirlen çalışmada katalizör yüklemesi, sıcaklık ve NaOH konsantrasyonunun etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. MCCC, NaOH yokluğunda bile $NaBH_4$'ü hidrolize etmek için etkili bir katalitik aktivite sergilediği gözlemlemişlerdir. Alkali koşullar altında, MCCC için aktivasyon enerjisi 25.8 kJ $mol^{-}1$ olarak elde edilmiş. MCCC ayrıca $NaBH_4$ hidrolizi için 5 döngüye kadar kararlı ve verimli geri dönüştürülebilirlik sergilediğini göstermişlerdir. Bu özellikler, metal organik çerçevelerin $NaBH_4$'ten $H_2$ üretimi için etkili ve pratik bir heterojen katalizörler olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Lin ve Chang, 2016).

Singh ve Das 2017 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, CoB, FeB, NiB katalizörlerini kullanarak $NaBH_4$ çözeltisinden $H_2$ üretimini amaçlamışlardır. Öncelikle CoB, FeB ve NiB katalizörleri, $CoCl_2$, $NiCl_2$ ve $FeCl_3$ çözeltileriyle kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlamıştır. Mevcut çalışmada, katalizör elde edilirken, $NaBH_4$ çözeltisi damla damla eklenirken, UV-vis ile yerinde gözlemlenmiş, böylece $Co^{2+}$ $Ni^{2+}$ $Fe^{3+}$'nin indirgenmesi ve CoB, NiB, FeB bağlarının oluşması görülmüştür. Daha sonra elde edilen CoB katalizörüne farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Katalizörler XRD, BET, FTIR ile karakterize edilmiştir. $NaBH_4$ iki görevde kullanılmıştır; katalizör üretiminde indirgeyici reaktif olarak ve hidroliz edilecek bileşik olarak. $NaBH_4$ çözeltisi, kendiliğinden hidroliz olmaması için çözeltiye NaOH ilave edilmiştir. Bu çalışmada, hem baz ile stabilize edilmiş hemde edilmemiş çözeltilerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen katalizörlerin $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimleri 30°C'de ölçülmüştür. Buna göre bazla stabilize edilen çözeltiden hidrojen üretimi sırasıyla CoB-BS, NiB-BS ve FeB-BS şeklinde sağlanmıştır. Bazla stabilize edilmeyen çözeltiden hidrojen üretimi ise sırasıyla en çok CoB-BS, FeB-BS ve NiB-BS katalizörler ile sağlanmıştır. NiB-WS ve FeB-BS katalizör için en iyi çözelti, bazla stabilize

edilmemiş olandır. CoB-BS katalizör için ise en iyi çözelti bazla stabilize edilmiş çözeltilerde elde edilmiştir (Singh ve Das, 2017).

2017 yılında Loghmani ve arkadaşları tarafından bildirilen çalışmanın amacı, ultrasonik koşullar altında farklı Cu:Fe molar oranlarına sahip Cu-Fe-B katalizörleri hazırlamaktır. Tüm katalizörlerin katalitik aktivitesi, alkalin sodyum borohidrit çözeltisinin hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için test edilmiş. Stabilizatör ajan olarak polimerlerin (PEG ve PVP) ve yüzey aktif maddelerin (CTAB, SDS ve Triton X-100) boyut, morfoloji ve katalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, TEM, FE-SEM, ICP-OES ve BET teknikleri kullanılmıştır. TEM görüntüsü, PEG ile stabilize edilmiş Cu:Fe (3:1) katalizörünün birçok nano tabaka içeren pul pul şekilli bir parçacık olduğunu göstermeştir. Cu-Fe-B nano katalizörlerinin çeşitli morfolojileri, FE-SEM görüntüleri ile de doğrulanmış. 3:1 Cu:Fe molar oranı ile PEG ile stabilize edilmiş Cu-Fe-B katalizörü 318 K'de en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği ortaya konumuş. Kinetik çalışmanın sonuçları, $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizinin, katalizör dozajına göre birinci dereceden ve $NaBH_4$ konsantrasyonuna göre de birinci dereceden olduğunu göstermektedir. PEG ile stabilize edilmiş Cu-Fe (3:1) katalizörleri için hidrolizin aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yeniden kullanılabilirlik testlerinin sonuçları, PEG ile stabilize edilmiş Cu-Fe (3:1) katalizörünün üçüncü çalıştırmaya kadar bile aktif olduğunu ortaya koymuşlar (Loghmani ve ark., 2017).

2018 yılında Bozkurt ve arkadaşları sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için mikrodalga ışınlama tekniği ile $Co_3O_4$ destekli Ni ve Co katalizörleri sentezlemiştir. Bu kapsamda öncelikle kimyasal yöntemle $Co_3O_4$ destek malzemesi sentezlenmiş daha sonra Ni ve Co katalizörleri, mikrodalga ışınlama-poliol yöntemiyle $Co_3O_4$ destek malzemesi üzerine dekore edilmiş. Hazırlanan katalizörler ve destek malzemesi, XRD, SEM, TEM, XPS ve ICP/MS kullanılarak karakterize edilmiş. Hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretimi için etkinliğini belirlemek amacıyla yeni bir sistem tasarlanmış ve farklı başlangıç NaOH konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri araştırılmış. Başlangıç NaOH konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen üretim hızının arttığı gözlemlenmiş. %10 NaOH başlangıç konsantrasyonunda Co-$Co_3O_4$ katalizörü, 2823 $ml/g_{cat}$.dak olarak en yüksek hidrojen üretim hızını gösterdiği elde edilmiş. Co bazlı katalizörlerin, hidrojen üretimi açısından Ni bazlı katalizörlerden daha fazla aktivite sergilediği vurgulanmış (Bozkurt ve ark., 2018).

Pamuğun selüloz mikrofiberlerinde (CFC) yüksek aktif metal nanopartiküllerin (MNP'ler) hazırlanması için basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem geliştirilmiştir. Ali ve arkadaşları CFC üzerine metal iyonlarını adsorbe etmek için metal tuzlarının sulu çözeltileri ile muamele edilmiş. Metal iyonları ile şablonlanmış CFC daha sonra metal iyonlarının nano sıfır değerli metal nanoparçacıklara (nZV-MNP'ler) indirgenmesi için sulu $NaBH_4$ çözeltisi ile işlenmiş. nZV-MNP'lerle yüklenen CFC, XRD, XPS, ATR-FTIR ve FE-SEM ile karakterize edilmiş. M@CFC, NaBH4'ün metanoliz/hidrolizinden hidrojen üretimi için verimli bir katalizör olarak kullanılmış. Cu@CFC, $NaBH_4$'ün hidrolizi için daha iyi katalitik performans gösterirken, Ag@CFC katalitik performansı, $NaBH_4$'ün metanoliz reaksiyonu için diğer yüklü MNP'lerden çok daha iyi olduğu bildirlmiş. MNP tipi, katalizör miktarı, $NaBH_4$ miktarı, sıcaklık ve kitosan (CH) polimer ilavesi gibi $H_2$ oluşumunu etkileyen farklı parametrelerin etkileri de incelenmiş. 22–40 °C sıcaklık aralığında $NaBH_4$'ün metanoliz reaksiyonu için yaklaşık $20.11 \pm 0.12$ kJ $mol^{-1}$ olan çok düşük bir aktivasyon enerjisi (Ea) elde edilmiş. Ayrıca, 22 °C'de 50 mg Ag@CFC katalizörüne ek olarak 10, 50 veya 100 µL CH çözeltisi (%20 v/v sulu asetik asit içinde ağırlıkça %2 CH) varlığında çok yüksek H2 üretimi elde edilmiş. Ayrıca, katalizörün yeniden kullanılabilirliği gerçekleştirilmiş ve yüzde dönüşümde bir azalma bulunmazken, yüzde aktivite dört döngüden sonra %35 azaldığı gözlemlenmiş (Ali ve ark., 2018).

Shi ve ark. 2019 yılında bildirdikleri çalışmada, $NaBH_4$ hidrolizi için çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) destekli Co-B katalizörleri tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektrumları, $N_2$ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri, taramalı elektron mikroskobu ile MWCNT içeriğinin bir fonksiyonu olarak araştırılmış ve tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, katalizörlerin karbon nanotüp promotörünün eklenmesiyle hala amorf bir yapıyı koruduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm deneysel numuneler arasında, ağırlıkça %10 karbon nanotüpler tarafından desteklenen Co–B katalizörünün, 12.00 L $dk^{-1}.g_{katalizör}^{-1}$ gibi oldukça yüksek hidrojen üretim hızı ve nispeten iyi stabilite ile optimal katalitik aktivite sergilediği elde etmişlerdir (Shi ve ark., 2019).

Uzundurukan ve Devrim tarafından 2019 yılında çok duvarlı karbon nanotüp destekli platin katalizörü (Pt/MWCNT) ile sodyum borohidrit hidrolizinden çeşitli koşullar altında (0–0.03 g Pt miktarı, ağırlıkça % 2.58–5.03 $NaBH_4$ ve 27–67 °C)

hidrojen üretiminin araştırılması amaçlanmış. Karşılaştırma için, aynı koşullar altında H2 üretim deneyleri için karbon destekli platin (Pt/C) ticari katalizörü kullanılmış. Deneylerin reaksiyon hızı, reaksiyonun sıcaklığına ve $NaBH_4$ konsantrasyonlarına bağlı olan bir model ile tanımlanmıştır. Hem Pt/MWCNT hem de Pt/C katalizörlerinin kinetik çalışmaları yapılmış ve enerji bariyerini aşmak için gereken minimum enerji olan aktivasyon enerjileri sırasıyla 27 kJ/mol ve 36 kJ/mol olarak elde edilmiş. Pt/MWCNT katalizörü, Pt/C katalizöründen daha az reaksiyonu hızlandırırken, Pt/MWCNT, Pt/C katalizöründen daha verimli olduğunu ortaya koymuşlardır. Deneylerin ve kinetik çalışmanın sonuçlarına göre, Pt/MWCNT katalizörü varlığında $NaBH_4$ bazlı reaksiyon sistemi, proton değişim membranlı yakıt hücresinin (PEMFC) taşınabilir uygulamaları için potansiyel bir hidrojen üretim sistemi olabileceği ileri sürülmüştür (Uzundurukan ve Devrim, 2019).

2020 yılında ardışık ve birlikte biriktirme-çökeltme yoluyla ahşaptan türetilen aktif karbonun çekirdek-kabuk manyetik nanokompoziti üzerinde yeni destekli bimetalik kobalt-nikel katalizörleri Soltani ve Zabihi tarafından sentezlenmiş ve $NaBH_4$ hidrolizinde kullanılmış. Kalsinasyon sıcaklığının düşmesiyle hidrojen üretim hızının arttığı araştırmıcalır tarafından ortaya konmuştur. Hazırlanan numunelerin hazırlama yöntemine göre aktivitesi, Co/Ni/MWAC > Ni/Co/MWAC > Co–Ni/MWAC olacak şekilde elde edilmiş. Deneylerin tasarımından türetilen model, çalışma parametreleri ile deneysel veriler arasında yüksek bir korelasyon ilişkisi içinde olduğu görülmüş. Hidrojen üretim hızı, reaksiyon sıcaklığının ve alkali çözeltilerdeki sodyum borhidrür konsantrasyonunun artmasıyla artmış. Hidrojen üretim hızı 30 °C'de Co/Ni/MWAC varlığında 740.70 ml $g_{cat}^{-1}dk^{-1}$ olarak ölçülmüş. Deneysel çalışma ayrıca sodyum borhidrürün hidrolizinin sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 40.70 kJ $mol^{-1}$ olarak hesaplandığını göstermiştir. Hazırlanan örneğin stabilitesi, pratik uygulamalar için sentezlenen katalizörün kabul edilebilir performansını gösteren altı döngü için de incelenmiş (Soltani ve Zabihi, 2020).

2020 yılında Liao ve Huang $NaBH_4$ hidrolizinde kullanmak için magnetik kitin/Cu hidrojel nanokompozitleri üretmiş ve ATR-FTIR, XRD, XPS, SEM, TGA ve VSM ile karakterize etmişlerdir. $Cu^{2+}$ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katalizör dozu ve $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidroliz üzerindeki etkileri incelenmiş. Yüksek $Cu^{2+}$ konsantrasyonunda, reaksiyon sıcaklığında, katalizör dozunda ve $NaBH_4$

konsantrasyonunda daha yüksek katalitik aktivite elde etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda $NaBH_4$ hidrolizinin kinetik analizine dayanarak, $E_a$ 23.21 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinde beş tekrar kullanımdan sonra, hala ilk katalitik aktivitenin %87'sini koruyabildiğini ortaya koymuşlardır (Liao ve Huang, 2020).

Kobalt (Co) bazlı bir sistemin katalitik aktivitesini ve yeniden kullanılabilirliğini artırmak için bir destek malzemesi olarak halloysit (Hly) kullanan Hoşgün ve arkadaşları metal yükleme ve reaksiyon parametrelerinin $NaBH_4$'ün hidrolizi üzerindeki ikili etkisini incelemişlerdir. Hidrojen üretim hızı için metal yükleme ve reaksiyon koşullarını optimize etmek için RSM kullanmışlardır. Co-B/Hly destekli bir katalizör için optimum reaksiyon koşulları, 0.44 M $NaBH_4$, 10.66 mg katalizör kullanılarak ağırlıkça % 5.01 Co yüklemesi ve 39.96°C'lik bir reaksiyon sıcaklığında ulaşmışlar. Elde edilen bu optimum koşullar altında maksimum hidrojen üretim hızı 33.854 mL $dk^{-1}$ $g_{Co}^{-1}$ olmuştur (Hosgun ve ark., 2021).

Dönme ve Ayas 2021 yılında $NaBH_4$ hidrolizinde etkili bir katalizör olarak $Ni/TiO_2$ katalizörü sol-jel tekniği ile sentezlenmiş ve farklı yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Ni yükleme oranının (%20–40), katalizör miktarının (75–200 mg), sodyum hidroksit konsantrasyonunun (NaOH, 0.25–1 M), $NaBH_4$ miktarının (75–125 mg) ve reaksiyon sıcaklığının (20–60°C) hidrojen üretim performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hidrojen verimi (%100) ve hidrojen üretim hızı (110.87 mL/$g_{cat}$.min), 5 mL 0.25 M NaOH, 100 mg $NaBH_4$, 100 mg $Ni/Ti0_2$ ve 60 °C'lik reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Ayrıca aktivasyon 25.11 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Dönmez ve Ayas, 2021).

2021 yılında Loghmani ve Rad sodyum borhidrürün hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için, yeni katalizörler olarak bir dizi destekli kobalt nanopartikül üzerinde incelenmiş. Orchis Mascula'dan ilk kez ekstrakte edilen Glucomannan, kobalt katalizörlerinin hazırlanması ve stabilizasyonu için uygun bir matris olarak belirlenmiş ve kullanılmış. Co-glukomannan tozlarının boyutu, morfolojisi ve hidrojen üretme aktivitesi, değişen MAA/MBA oranları ile incelenmiş. Elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, XPS, FE-SEM ve TEM teknikleri ile incelenmiş. Elektron mikroskobik görüntüler, neredeyse tüm parçacıkların 10 nm'den küçük olduğu belirtilmiş. Ayrıca kobalt parçacıklarının glukomannan polimerinin yüzeyinde aglomerasyon olmadan dağıldığı gösterilmiş. Katalizör dozajına ve sodyum borohidridin başlangıç

konsantrasyonuna göre kısmi sırayı belirlemek için kinetik çalışmalara uygulamış. Son olarak, Co-glukomannan nano katalizör üzerinde hidroliz sodyum borohidrit reaksiyonunun aktivasyon enerjisini bulmak için Arrhenius denklemi kullanılmış (Loghmani ve Rad, 2021).

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada $NaBH_4$ hidrolizinde kullanılmak üzere iki farklı polimerik materyal sentezlenmiştir. Daha sonra $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesi beklenen Co ve Pd metalleri $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak indirgenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen iki polimerik materyallerden ilki pomza minerallerinin (PMC) yüzeyinde jel polimer fırçalar ($P4VP_{GB}$@PMC) olarak sentezlenmiş ve daha sonra $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile Co ve Pd yüklü katalizörler elde edilmiştir. İkinci polimerik materyal için KLN kiline öncelikle ikili çöktürme yöntemi kullanılarak manyetik özellik kazandırılmış ve ardından bu manyetik partiküllerin yüzeyi poly tannik asit (p(TA)) ile kaplanmıştır. Benzer şekilde $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile Co ve Pd yüklü katalizörler elde edilmiştir. Elde edilen katalizör $NaBH_4$ hidrolizinde kullanılmıştır. Hidrojen üretimini etkileyen en önemli parametrelerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, indirgenen metal miktarı, sıcaklık gibi) optimizasyonu Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile modellenmiş ve model eşitliği sayesinde parametrelerin optimum noktaları belirlenerek maksimum verim hesaplanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri SEM, FT-IR, XRD, XPS, BET, VSM ve ICP-MS gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

## 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimer sentezlerinde ve deneysel çalışmalarda kullanılan Azobisizobütironitril (AIBN, %98), 3-(Trimetoksilin)propil metakrilat (γ-MPS, %98), Poly(4-vinilpiridin) (P4VP, %99), N,N-Dimetilformamid (DMF, %99), N,N′-Metilenbis(akrilamid) (MBAm, %99 ), Sodyum borohidrit ($NaBH_4$, %99), Sodyum hidroksit (NaOH, ≥%98, pelet), Kobalt(II) klorür heksahidrat ($CoCl_2$.6H2O, ≥97%), Paladyum(II) klorür ($PdCl_2$, ≥%98), Demir klorür heksahidrat ($FeCl_3$·6H2O), demir klorür tetra-hidrat ($FeCl_2$·4H2O), amonyum hidroksit (NH4OH, %25 amonyak), Biccin buffer, trietilentetraamin (TETA, ≥97%), tannik asit (TA), Toluen (%99,8) ve Metanol (%99,8) Sigma-Aldrich (Germany) firmasından ticari olarak sağlanmıştır. Tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır.

## 3.2. Kullanılan Destek Materyalleri

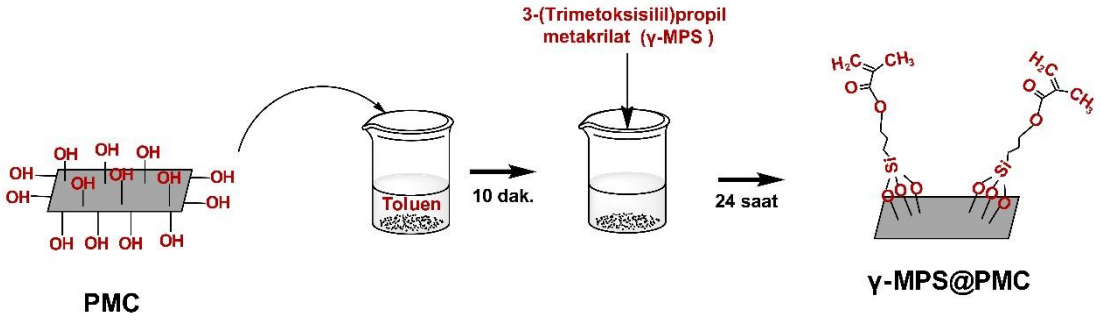
Saf PMC, Türkiye'nin Ağrı Dağı eteklerinden, KLN ise ticari olarak JSC Gluhovetsky tesisinden alınmıştır. PMC ve KLN numuneleri safsızlıklar giderilene kadar sürekli olarak saf su ile yıkandı. (Yıkama suyunun rengi berrak olana kadar). Bu numuneler daha sonra 24 saat boyunca 100°C'de bir fırında kurutuldu, öğütücü ile öğütüldü ve gerekli tane boyutunu (<125 μm) elde etmek için elendi ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere vakumlu desikatörde bekletildi.

## 3.3. Katalizörlerin Sentezi

### 3.3.1. Metal yüklü polimer fırça sentezi

#### 3.3.1.1. γ-MPS@PMC sentezi

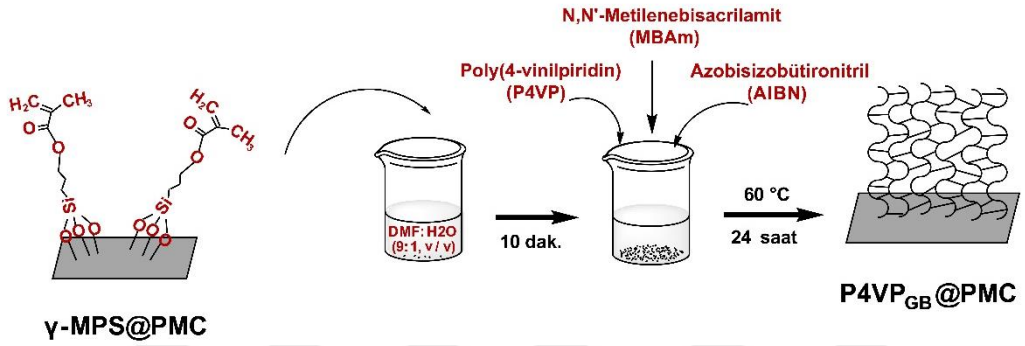
500 mg PMC numunesi oda sıcaklığında 10 dakika süreyle ultrasonikasyon ile 50 mL toluen içinde dağıtıldı. Daha sonra 5 mL γ-MPS ilave edildi ve karışım karanlıkta oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra vakumlu süzme yoluyla süzüldü ve sırasıyla tolüen, metanol-toluen (1:1 v/v) ve metanol ile yıkandı. Ardından vakum etüvde 60°C'de kuruyana kadar bekletildi ve γ-MPS@PMC olarak adlandırıldı. γ-MPS@PMC'nin sentezi şematik olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.




Şekil 3.1. γ-MPS@PMC'nin sentezi.

### 3.3.1.2. P4VP$_{GB}$@ γ-MPS@PMC sentezi

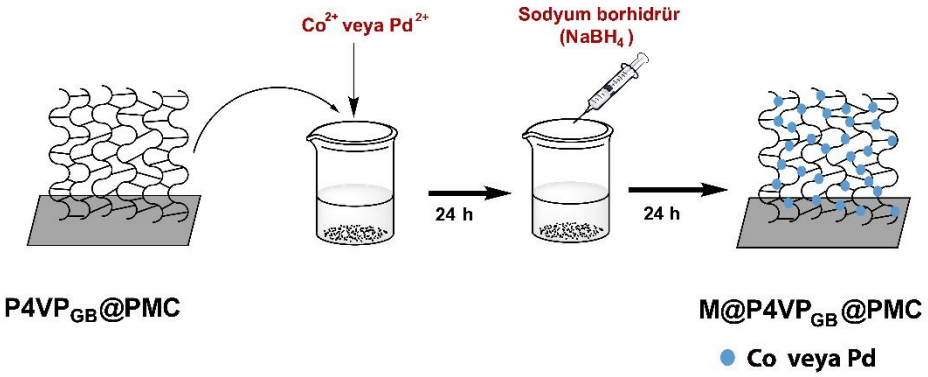
500 mg γ-MPS@PMC, oda sıcaklığında ultrasonik su banyosunda 50 mL DMF: $H_2O$ (9: 1, v / v) karışımı içerisinde dağıtıldı. Daha sonra karışıma sırasıyla monomer olarak 25 mmol P4VP, çapraz bağlayıcı olarak MBAm ve başlatıcı olarak 125 mmol AIBN ilave edildi. Daha sonra vakumlu süzme yoluyla süzüldü ve önce DMF ardından etanol ile yıkandı. Ardından vakum etüvde 60°C'de kuruyana kadar bekletildi ve P4VP$_{GB}$@PMC olarak adlandırıldı. Sentez aşamaları şematik olarak Şekil 3.2'de verilmiştir.




Şekil 3.2. P4VP$_{GB}$@PMC'nin sentezi.

### 3.3.1.3. Metal yüklü katalizörlerin sentezi

Metal yüklü katalizörlerin hazırlanmasında $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Co ve Pd yüklü katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesinin kütlece istenilen oranlarında hazırlandı. Elde edilen metal yüklü katalizörler 60°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Co (Co@P4VP$_{GB}$@PMC) ve Pd (Pd@P4VP$_{GB}$@PMC) yüklü katalizörler $NaBH_4$'ün hidrolizinde kullanılmıştır. Metal yüklü katalizörün sentezi şematik olarak Şekil 3.3' te verilmiştir.

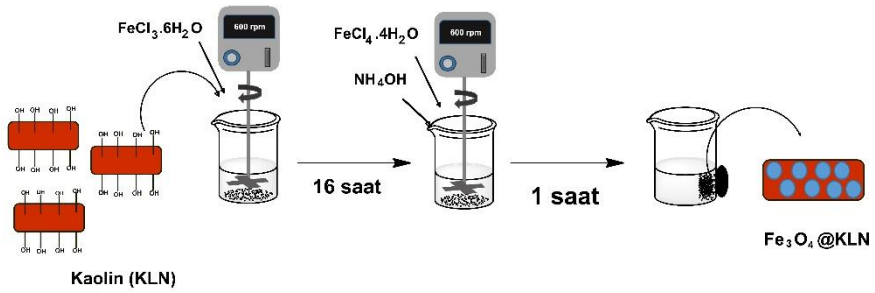



Şekil 3.3. M@P4VP$_{GB}$@PMC'nin sentezi.

### 3.3.2 Metal yüklü poly tannik asit modifiyeli manyetik polimer sentezi

#### 3.3.2.1. $Fe_3O_4$@KLN sentezi

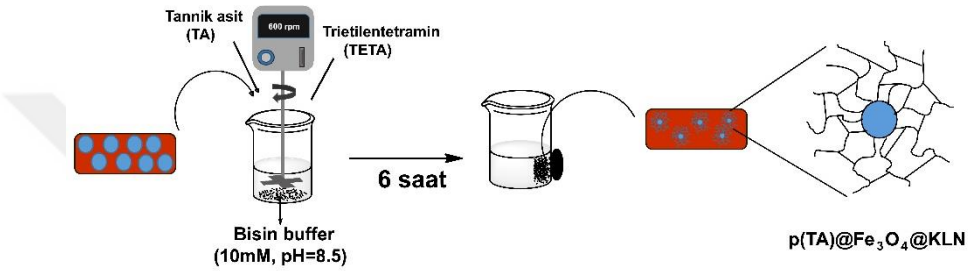
Manyetik özellik kazandırılmış KLN partikülleri, literatürde yer alan prosedüre göre kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlendi (Ecer ve ark., 2021). Sentez için, 0.5 g KLN, 50 mL damıtılmış su içinde dağıtıldı ve daha sonra 1.10 g $FeCl_3.6H_2O$ ilave edildi ve oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. Daha sonra elde edilen süspansiyona 0.403 g $FeCl_2.4H_2O$ ve 1.5 mL $NH_4OH$ ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra amonyak çözeltiden tamamen çıkana kadar 90°C'de karıştırıldı. Çözeltideki manyetik kompozitler daha sonra yıkama çözeltisinin pH'ı nötür olana kadar damıtılmış suyla yıkandı. Elde edilen $Fe_3O_4$@KLN, mıknatıs yardımıyla toplandı ve son olarak 60 °C'de kurumaya bırakıldı. $Fe_3O_4$@KLN sentezi şematik olarak Şekil 3.4'te verilmiştir.




Şekil 3.4. $Fe_3O_4$@KLN sentezi.

### 3.3.2.2. p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi

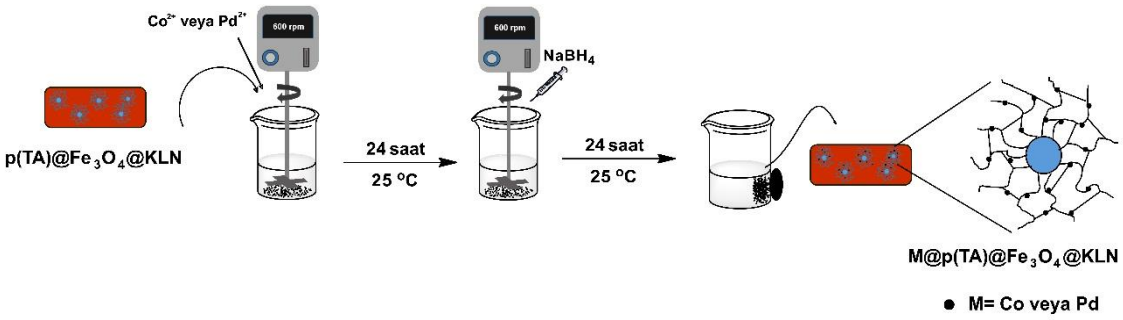
Polimer kaplı $Fe_3O_4$@KLN hazırlamak için öncelikle Biccin buffer (10 Mm pH 7.8) çözeltisi hazırlandı. $Fe_3O_4$@KLN (2mg/mL), tannik asit (2mg/mL) ve çapraz bağlayıcı olarak trietilentetraamin (TETA) (10 mg/mL) olacak şekilde Biccin buffer çözeltisine eklendi. Ağzı açık bir şekilde 6 saat mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından bir magnet ile çözeltiden ayrıldı. Daha sonra vakum etüvde 60°C'de kuruyana kadar bekletildi ve p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN olarak adlandırıldı. Şematik olarak Şekil 3.5'te verilmiştir.




Şekil 3.5. p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi.

### 3.3.2.3. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN sentezi

Metal yüklü katalizörlerin hazırlanmasında $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Co ve Pd yüklü katalizör hazırlanırken katı destek malzemesi olan p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN kütlece istenilen oranlarda Co ve Pd içeren katalizörler hazırlandı. Elde edilen metal yüklü katalizörler 60°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Katalizörün sentezi şematik olarak Şekil 3.6'da verilmiştir.




Şekil 3.6. Metal yüklü katalizörlerin hazırlanması.

### 3.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Kullanılan destek materyalleri ve elde edilen nanopartiküllerin özelliklerini ortaya çıkarmak için çeşitli mikroskobik ve spektroskopik analizler gerçekleştirilmiştir.

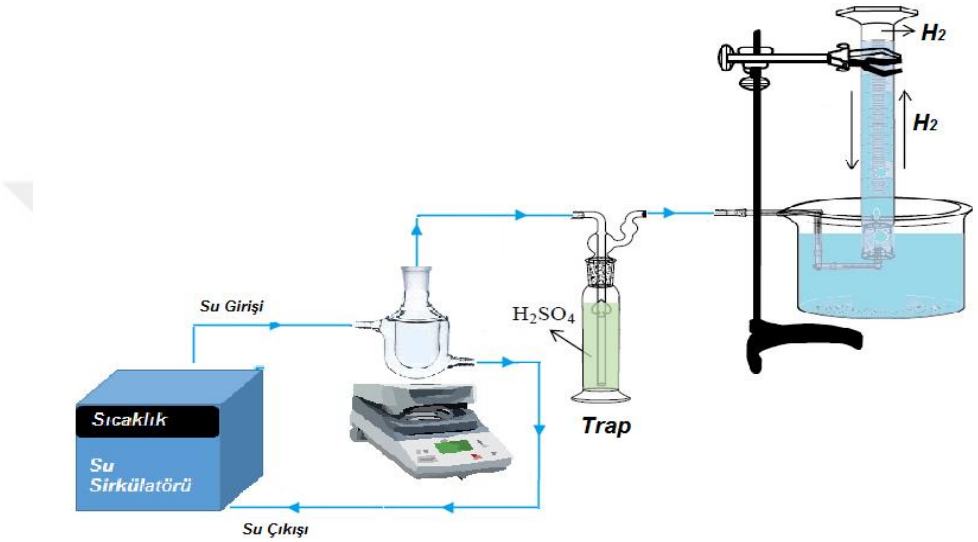
Nanopartiküllerin ATR-FTIR analizi için bir Thermo Nicolet 6700 spektrometresi kullanıldı. Her numunenin yüzey yapısı ve morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL JSM 6060 LV, Zeiss, Almanya) ile karakterize edildi. X-ışını toz kırınım (XRD) desenleri, CuKα radyasyonlu (40 mA,45 kV) bir D8 Advance kırınım ölçer (Bruker Corporation, Almanya) ile 0.03°/s'lik bir tarama hızında 2θ aralığında 3°–70°'de kaydedildi. XPS spektrumları, bir SPECS XPS spektrometresi (Thermo Fisher, ABD) kullanılarak kaydedildi. Tüm piklerin bağlanma enerjisi, çalışmamızda 284.6 eV olarak bulunan C 1s bağlanma enerjisine göre ayarlanmıştır ve kimyasal kaymalar düzenlenmiştir. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi, 77 K'da (Micromeritics TriStar II, Norcross, ABD) $N_2$ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik nanoparçacıkların doygunluk mıknatıslanma değerleri oda sıcaklığında Fiziksel Ölçüm Sistemleri (PPMS, Quantum Design) kullanılarak karakterize edilmiştir.

### 3.5. $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi sonucu açığa çıkan gaz miktarının ölçülmesi

$NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi ile hidrojen üretiminin yapıldığı deneylerde iki ana kısımdan meydana gelen sistem oluşturuldu (Şekil 3.7). Tümü pyrex camdan oluşturulan sistemin birinci kısımda, ısıtıcı, tepkime sıcaklığını sabit tutabilmek için su banyosu, 50 mL hacimli 3 boyunlu cam reaktör, geri soğutucu, geri soğutucuya soğuk su beslemesi yapmak için sürkülatör ve bağlantı elemanları kullanıldı. İkinci kısımda ise, su buharı gibi oluşan yan ürünleri tutmak amacıyla 250 mL hacimli yıkama şişesi, oluşan hidrojeni ölçmek amacıyla 500 mL hacimli gaz büret sistemi kullanıldı (Şekil 3.7). Belirli bir miktar ve konsantrasyona sahip $NaBH_4$ 3 boyunlu cam reaktöre konularak, daha önceden hazırlanmış olan katalizörler çalışma kapsamında belirlenen miktarda eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizörlerin miktarı, NaOH konsantrasyonu ve farklı sıcaklıkta $NaBH_4$'ün hidroliziyle elde edilen hidrojen gazı gaz büretinde toplatıldı. Bürette toplanan hidrojen gazının hacim değerleri, belirli zamanlarda okunarak grafiksel olarak katalizörün etkinliği belirlendi.

$NaBH_4$ sulu ortamda ve katalizör kullanarak hidroliz reaksiyonları ile hidrojen üretimi aşağıda gösterilmiştir. Sodyum borhidrür'ün sulu ortamda ve katalizör eşliğinde hidroliz reaksiyonu sonucunda sodyum metaborat ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{Catalyst} NaBO_2 + 4H_2 \uparrow \quad (3.1)$$




Şekil 3.7. Deney düzeneği.

### 3.6. Deneysel Tasarım: Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

$NaBH_4$ hidrolizini etkileyen parametrelerin optimizasyonu CYY bünyesinde bulunan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile dizayn edilerek modellenmiştir. Hidrojen üretimini etkileyen parametrelerin optimizasyonu ve modellenmesi için Design Expert 7.0 programı kullanılmıştır.

MKT, CYY bünyesinde yer alan ve sıklıkla uygulanan matematiksel ve istatistiksel optimizasyon yöntemidir. MKT deneylerinde çalışılan parametrelerin seviyeleri üç basamak halinde ifade edilir. Bunlar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi α), iki düzey noktalar ve merkez noktalardır. Yöntemin iki düzey noktaları, bir parametrenin en yüksek (+1) veya en düşük (-1) seviyelerinden oluşur. Aksiyal noktalar, iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan program tarafından belirlenen +α ve –α olarak ifade edilen değerlerdir. Böylece gerçekleştirlen deneylerin hatası minimuma indirgenmiş olur.

+α ve –α değerleri aşağıdaki eşitliğe göre belirlenir (Eşitlik 3.2) (Bezerra ve ark., 2008; Ecer ve ark., 2021).

$$\alpha = 2^{k/4} \quad \text{(k; bağımsız değişkenlerin sayısı)} \tag{3.2}$$

Merkez noktalar ise; değişkenlerin iki düzey noktalarının orta noktaları olarak tanımlanır ve hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalardır. Sonuç olarak MKT'da her bir parametrenin beş düzeyi olduğunu söyleyebiliriz.

Dört değişken için gerçekleştirilmesi gereken deneylerin toplam sayısı $2k + 2^k + 6$ eşitliği kullanılarak program tarafından 30 olarak tespit edildi. Saf hatayı tespit etmek için değişkenlerin merkez noktasında gerçekleştirlen deney sayısı toplam 6 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon prosedüründe yanıt lineer veya quadratik olarak seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Bir quadratik model eşitliği 4 parametre için aşağıdaki gibi verilebilir (Eşitlik 3.3).

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^{4} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=i+1}^{4} \beta_{ij} X_i X_j \tag{3.3}$$

Fonksiyonu veriye uyguladıktan sonra elde edilen matematiksel model eşitliği her zaman incelenen deneysel çalışmayı tatmin edici bir şekilde tanımlayamayabilir. Bunun için elde edilen modelin uygunluğunu değerlendirmenin daha güvenilir bir yolu, varyans analizidir (ANOVA). ANOVA temel olarak, muameleden kaynaklanan varyasyonu, elde edilen cevapların ölçümlerine özgü rastgele hatalardan kaynaklanan varyasyonla kıyaslamaktadır. Bu kıyaslamadan, deneysel varyans kaynaklarını dikkate alarak yanıtları öngörmek için kullanılan regresyonun önemini değerlendirilebilir. Değerlendirilen bağımsız değişkenler ve istenilen yanıtlar arasındaki etkileşimi incelemek için Dizayn-Expert 7.0 yazılımı kullanılarak model eşitlikleri elde edilmiştir. Elde edilen modellerin istatiksel önemi program içinde bulunan ANOVA tablosu kullanılarak değerlendirilmiştir. İstatiksel olarak anlamlılık olasılık değeri (p-değeri) ve Fisher testi (F testi) ile kontrol edilir. İkinci dereceden modelin geçerliliği ise belirleme katsayısı ($R^2$) ile ifade edilir (Bezerra ve ark., 2008; Ecer, 2015).

### 3.6.1. Hidrojen üretimi için deneysel tasarım

#### 3.6.1.1. M@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü ile $H_2$ üretimi

Kobalt (Co) ve paladyum (Pd) yüklü polimer fırçalar kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler

| **Değişkenler** | **Birim** | **Seviyeler ve aralıkları** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | 1 |
| **$NaBH_4$ miktari** | mM | 50 | 150 | 250 |
| **NaOH miktarı** | wt% | 5 | 7.5 | 10 |
| **Katalizör Miktarı** | mg | 10 | 40 | 70 |
| **Sıcaklık** | °C | 20 | 40 | 60 |

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (mM) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg) | **Sıcaklık (**°C) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 2 | 50 | 10 | 10 | 60 |
| 3 | 150 | 7.5 | 70 | 40 |
| 4 | 50 | 5 | 70 | 60 |
| 5 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 6 | 50 | 5 | 10 | 60 |
| 7 | 50 | 10 | 70 | 20 |
| 8 | 250 | 10 | 70 | 60 |
| 9 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 10 | 250 | 5 | 10 | 60 |
| 11 | 250 | 10 | 10 | 60 |
| 12 | 50 | 5 | 70 | 20 |
| 13 | 50 | 10 | 10 | 20 |
| 14 | 50 | 7.5 | 40 | 40 |
| 15 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 16 | 250 | 7.5 | 40 | 40 |
| 17 | 250 | 10 | 70 | 20 |
| 18 | 250 | 5 | 10 | 20 |
| 19 | 250 | 5 | 70 | 60 |
| 20 | 150 | 5 | 40 | 40 |
| 21 | 150 | 7.5 | 40 | 60 |
| 22 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 23 | 250 | 10 | 10 | 20 |
| 24 | 150 | 7.5 | 40 | 40 |
| 25 | 150 | 7.5 | 10 | 40 |
| 26 | 150 | 10 | 40 | 40 |
| 27 | 50 | 10 | 70 | 60 |
| 28 | 50 | 5 | 10 | 20 |
| 29 | 250 | 5 | 70 | 20 |
| 30 | 150 | 7.5 | 40 | 20 |

Çizelge 3.2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler

| **Değişkenler** | **Birim** | **Seviyeler ve aralıkları** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | 1 |
| **$NaBH_4$ miktarı** | mM | 50 | 150 | 250 |
| **NaOH miktarı** | wt% | 1 | 5.5 | 10 |
| **Katalizör Miktarı** | mg/mL | 1 | 2 | 3 |
| **Sıcaklık** | °C | 20 | 40 | 60 |

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktarı** (mM) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Sıcaklık (**°C) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 | 5.5 | 2 | 40 |
| 2 | 50 | 10 | 1 | 60 |
| 3 | 150 | 5.5 | 3 | 40 |
| 4 | 50 | 1 | 3 | 60 |
| 5 | 150 | 5.5 | 2 | 40 |
| 6 | 50 | 1 | 1 | 60 |
| 7 | 50 | 10 | 3 | 20 |
| 8 | 250 | 10 | 3 | 60 |
| 9 | 150 | 5.5 | 2 | 40 |
| 10 | 250 | 1 | 1 | 60 |
| 11 | 250 | 10 | 1 | 60 |
| 12 | 50 | 1 | 3 | 20 |
| 13 | 50 | 10 | 1 | 20 |
| 14 | 50 | 5.5 | 2 | 40 |
| 15 | 150 | 5.5 | 2 | 40 |
| 16 | 250 | 5.5 | 2 | 40 |
| 17 | 250 | 10 | 3 | 20 |
| 18 | 250 | 1 | 1 | 20 |
| 19 | 250 | 1 | 3 | 60 |
| 20 | 150 | 1 | 2 | 40 |
| 21 | 150 | 5 | 2 | 60 |
| 22 | 150 | 5 | 2 | 40 |
| 23 | 250 | 10 | 1 | 20 |
| 24 | 150 | 5 | 2 | 40 |
| 25 | 150 | 5.5 | 1 | 40 |
| 26 | 150 | 10 | 2 | 40 |
| 27 | 50 | 10 | 3 | 60 |
| 28 | 50 | 1 | 1 | 20 |
| 29 | 250 | 1 | 3 | 20 |
| 30 | 150 | 5.5 | 2 | 20 |

### 3.6.1.2. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü ile $H_2$ üretimi

Katalizör olarak kobalt ve paladyum yüklü poly tannik asit modifiyeli manyetik polimer kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler

| **Değişkenler** | **Birim** | **Seviyeler ve aralıkları** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | 1 |
| **$NaBH_4$ miktari** | M | 0.1 | 0.3 | 0.5 |
| **NaOH miktarı** | wt% | 5 | 7.5 | 10 |
| **Katalizör Miktarı** | mg/mL | 1 | 3 | 5 |
| **Metal Yükleme Oranı** | % | 5 | 10 | 15 |

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (M) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Metal Yükleme Oranı (%)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.3 | 7.5 | 3 | 15 |
| 2 | 0.5 | 10 | 5 | 15 |
| 3 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 4 | 0.3 | 10 | 3 | 10 |
| 5 | 0.1 | 5 | 1 | 5 |
| 6 | 0.5 | 5 | 1 | 5 |
| 7 | 0.5 | 10 | 1 | 15 |
| 8 | 0.5 | 10 | 5 | 5 |
| 9 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 10 | 0.1 | 10 | 5 | 5 |
| 11 | 0.1 | 10 | 5 | 15 |
| 12 | 0.1 | 5 | 1 | 15 |
| 13 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 14 | 0.3 | 7.5 | 5 | 10 |
| 15 | 0.1 | 5 | 5 | 5 |
| 16 | 0.1 | 7.5 | 3 | 10 |
| 17 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 18 | 0.3 | 7.5 | 3 | 5 |
| 19 | 0.5 | 5 | 5 | 15 |
| 20 | 0.3 | 5 | 3 | 10 |
| 21 | 0.5 | 7.5 | 3 | 10 |
| 22 | 0.5 | 5 | 1 | 15 |
| 23 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 24 | 0.1 | 5 | 5 | 15 |
| 25 | 0.3 | 7.5 | 3 | 10 |
| 26 | 0.3 | 7.5 | 1 | 10 |
| 27 | 0.5 | 10 | 1 | 5 |
| 28 | 0.5 | 5 | 5 | 5 |
| 29 | 0.1 | 10 | 1 | 5 |
| 30 | 0.1 | 10 | 1 | 15 |

Çizelge 3.4. Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için seçilen değişkenlerin seviyeleri, aralıkları ve gerçekleştirilen deneyler

| **Değişkenler** | **Birim** | **Seviyeler ve aralıkları** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | 1 |
| **$NaBH_4$ miktari** | wt% | 1 | 3 | 5 |
| **NaOH miktarı** | wt% | 1 | 3 | 5 |
| **Katalizör Miktarı** | mg/mL | 1 | 3 | 5 |
| **Metal Yükleme Oranı** | % | 2 | 5 | 8 |

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (wt%) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Metal Yükleme Oranı (%)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 5 | 1 | 2 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 4 | 3 | 3 | 1 | 5 |
| 5 | 1 | 1 | 5 | 2 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 2 |
| 7 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 9 | 3 | 3 | 5 | 5 |
| 10 | 1 | 5 | 5 | 2 |
| 11 | 1 | 5 | 5 | 8 |
| 12 | 5 | 5 | 5 | 8 |
| 13 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 14 | 3 | 1 | 3 | 5 |
| 15 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 8 |
| 17 | 5 | 5 | 1 | 8 |
| 18 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 19 | 5 | 1 | 1 | 8 |
| 20 | 5 | 1 | 5 | 2 |
| 21 | 1 | 3 | 3 | 5 |
| 22 | 1 | 1 | 1 | 8 |
| 23 | 5 | 3 | 3 | 5 |
| 24 | 5 | 1 | 1 | 2 |
| 25 | 3 | 5 | 3 | 5 |
| 26 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 27 | 3 | 3 | 3 | 8 |
| 28 | 1 | 1 | 5 | 8 |
| 29 | 1 | 5 | 1 | 8 |
| 30 | 5 | 5 | 5 | 2 |

### 3.6.2. Sonuçların optimizasyonu

Optimizasyon prosesinin kullanılmasındaki en büyük sebep sonraki aşamalarda ve endüstriyel uygulamalarda proses maliyetinin düşürülmesinde önemli rol oynamasıdır. Bu sebeple, sonucun maksimum fakat maliyetin düşük olduğu proses araştırılmalıdır. Proses parametrelerinin ($NaBH_4$ miktari, NaOH miktarı, katalizör miktarı, sıcaklık ve metal yükleme oranı gibi) optimum seviyeleri belirlenerek, istenilen kalite ve düzeyde verim gerçekleştirilebilir. Bu durum birçok deney yapılması gereken durumlarda zaman, maliyet ve iş gücünü arttırmaktadır. Laboratuvar şartlarında kullanılan kimyasallar göz ardı edilebilecek seviyede olsa da endüstriyel boyutlarda düşünüldüğünde enerji, zaman, iş gücü ve kimyasal sarfiyatı da oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle, optimizasyon prosedüründe yapılan deneyler ve seçilen aralıklar zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır. Optimizasyon prosedüründe, MKT deneyleri sonucunda elde edilen quadratik model eşitliği oldukça önemlidir (Eşitlik 3.3). Cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek bir deneyci genellikle yüzeyin şeklini karakterize edebilir ve mantıklı bir tahminle optimum noktayı tayin edebilir (Aktaş, 2005). Optimum (sabit) noktanın (Xs) tayini için Dizayn Expert programı tarafından yapılan numerik analiz sonucunda deney sistemimizin optimum noktalarını kolaylıkla belirleyebiliriz.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Hazırlanan ve Sentezlenen Malzemelerin Karakterizasyonu

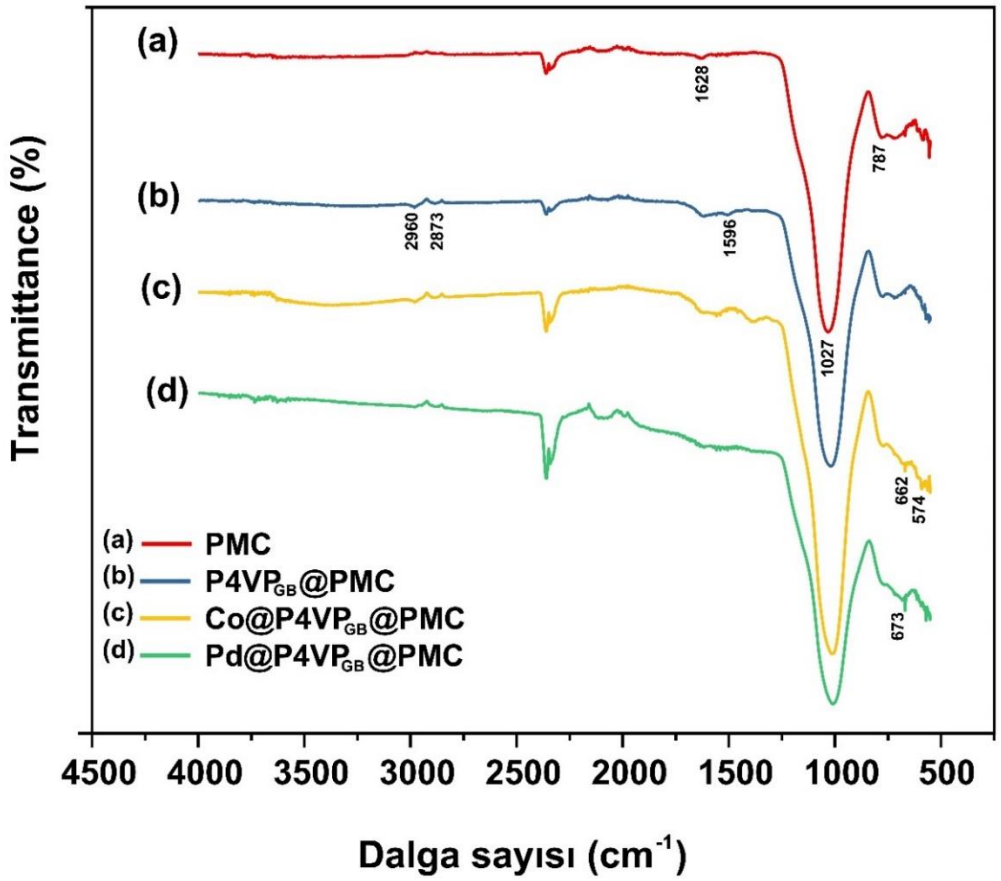
Destek malzemesi olarak hazırlanan materyaller ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu tezin bu bölümünde irdelenmiştir. Sentezlenen katalizörler FTIR, SEM, EDX, XRD, XPS, BET ve VSM ile de karakterize edilmiştir. Ayrıca farklı metal oranlarında sentezlenen katalizörlerin metal içerikleri ICP-MS ile belirlenmiştir.

### 4.1.1. M@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörlerinin karakterizasyonu

Destek materyali ve $NaBH_4$ hidrolizinde katalizör olarak kullanılan PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC nanokompozitlerinin yüzey özelliklerini ortaya çıkarmak için çeşitli mikroskobik ve spektroskopik analizler gerçekleştirlimiştir.

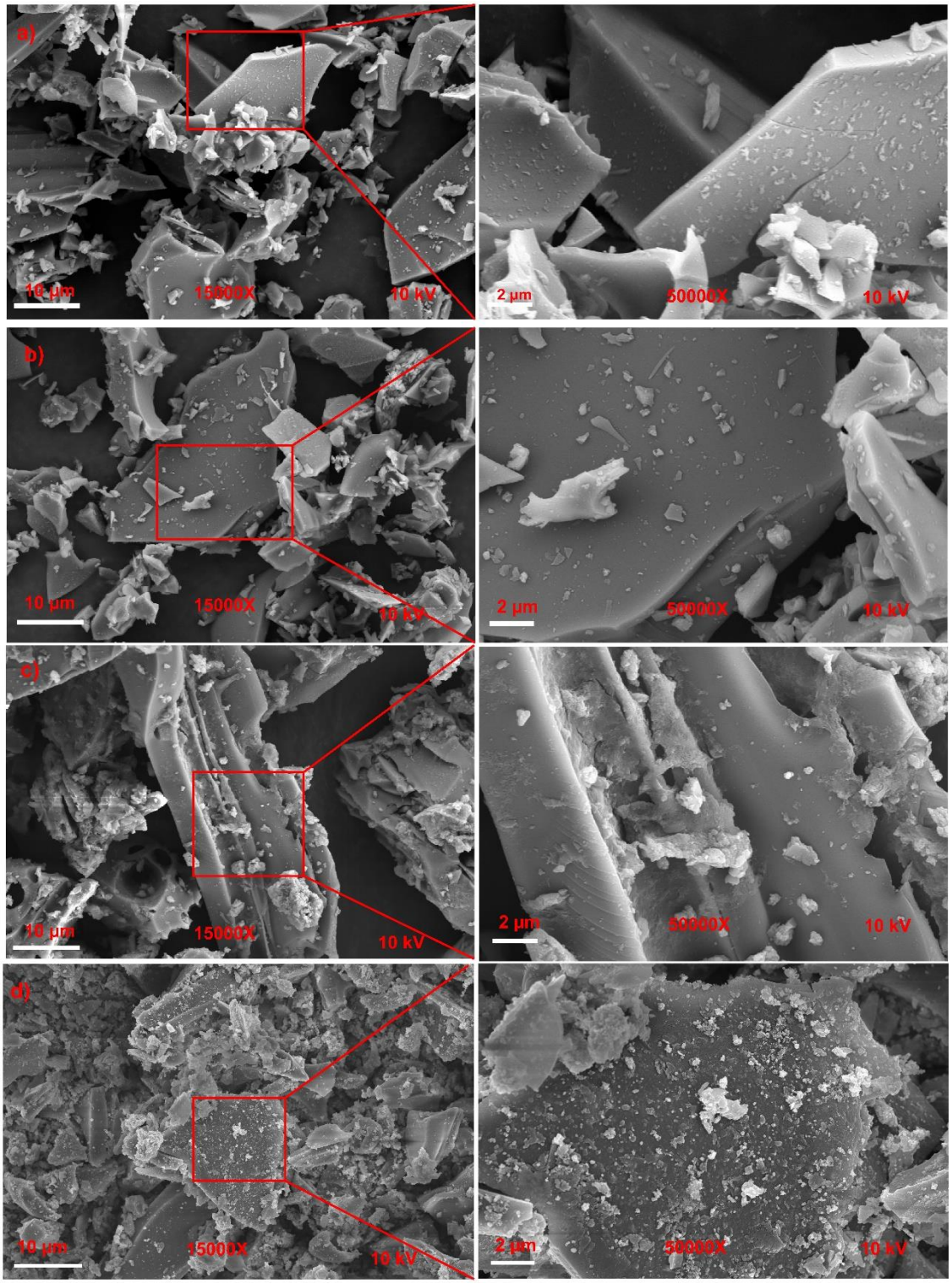
$NaBH_4$ indirgeme yöntemiyle sentezlenen malzemelerin metal içerikleri ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Ağırlıkça % 10 Co yüklenen P4VP$_{GB}$@PMC için %8.66 ve ağırlıkça %5 Pd yüklenen P4VP$_{GB}$@PMC için %4.79 olarak elde edilmiştir.

PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@ P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@ P4VP$_{GB}$@PMC katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. PMC için Şekil 4.1a incelendiğinde, 1628 $cm^{-1}$'de görülen bant hidrasyon suyundaki H-O-H bükülme titreşimlerine atfedilir. 1027 $cm^{-1}$'de yer alan güçlü absorpsiyon bandı, tetrahedral tabakanın Si-O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 2350 $cm^{-1}$'de gözlemlenen bantlar, Si-H bağlarının varlığına işaret etmektedir. 787 $cm^{-1}$'deki keskin bant, kuvars varlığını gösteren Si-O'ya ait gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. P4VP$_{GB}$@PMC için Şekil 4.1b incelendiğinde 1596 $cm^{-1}$'de görülen pik 4-VP'e ait aromatik halkanın C=C gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Ayrıca 2960 ve 2873 $cm^{-1}$'de görülen IR bantları vinil zincirdeki alifatik $CH_2$'nin C–H bandı için sırasıyla asimetrik ve simetrik titreşim absorpsiyonlarına atanır (Chen ve ark., 2015). Co yüklü polimer fırçalar için elde edilen FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1c) 574 ve 662 $cm^{-1}$'deki pikler, Co–OH bağının germe titreşimlerine bağlanabilir (Lin ve Chang, 2016). Pd yüklü katalizör için elde edilen FTIR spektrumunda 673 $cm^{-1}$'de gözlemlenen pik Pd-O yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.1d) (Banse ve Koel, 1990).



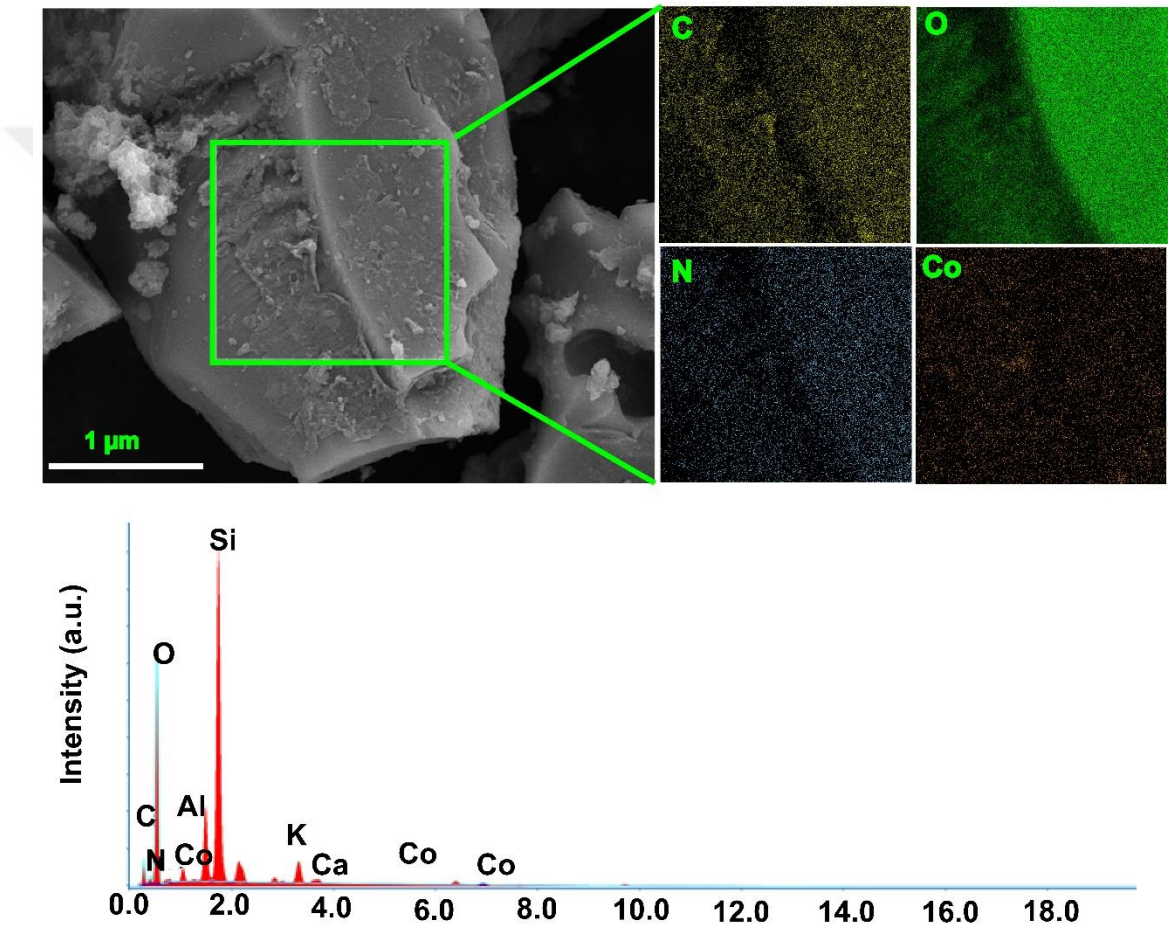

Şekil 4.1. a)PMC, b) P4VP$_{GB}$@PMC, c) Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve d) Pd@P4VP$_{GB}$@ PMC'nin FTIR spektrumları.

Destek materyalleri ve katalizörlerin morfolojik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VPGB@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC kompozit nanoparçacıklarının morfolojisi SEM ile belirlendi ve elde edilen görüntüler Şekil 4.2'de verilmiştir. PMC numuneleri düzensiz şekillere ve plaka boyutlarına sahiptir (Şekil 4.2a). PMC numunesi üzerinde bir γ-MPS tek tabakasının oluşmasının bir sonucu olarak yüzey pürüzlü hale geldi ancak bu durum genel morfolojiyi önemli ölçüde değiştirmediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.2b). Şekil 4.2c'de gösterildiği gibi, yüksek aktivite gösteren Co metali indirgemesinden sonra, Co@P4VP$_{GB}$@PMC'nin yüzeyi, çeşitli geometri ve boyutlardaki parçacıklardan oluştuğu ve nispeten homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir (Saka ve ark., 2021). Öte taraftan P4VP$_{GB}$@PMC yüzeyine Pd indirgendikten sonra elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.2d'de verilmiştir. Çapraz bağlı polimer fırçaların yüzeyinde düzenli olarak dağılmış Pd nanoparçacıklarının olduğu görülmektedir. Bundan dolayı Co ve Pd nano parçacıklarının başarıyla P4VP$_{GB}$@PMC yüzeyine indirgendiği söylenebilir.

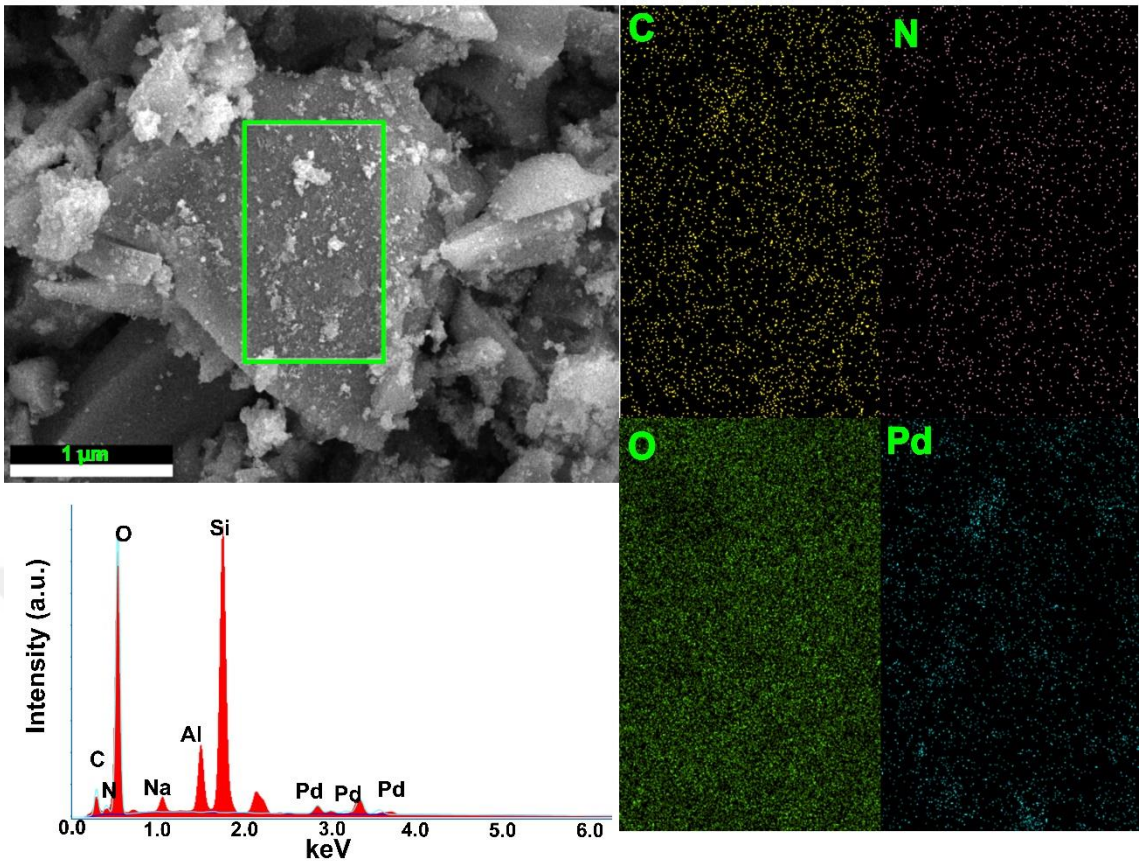



Şekil 4.2. a)PMC, b) P4VP$_{GB}$@PMC, c) Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve d) Pd@ P4VP$_{GB}$@ PMC'nin SEM görüntüleri.

Co@P4VP$_{GB}$@PMC'nin elementel haritalaması SEM-EDX analizi ile araştırıldı (Şekil 4.3). Katalizör için elde edilen EDX spektrumu ve elementel haritalamada C, O, N ve Co elementlerinin varlığı katalizörün başarılı sentezini doğrulamıştır. Benzer şekilde Pd@P4VP$_{GB}$@PMC için elementel haritalaması gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.4'te verilmiştir. C, O, N ve Pd elementlerinin hem EDX spektrumunda hemde temel haritalandırmada varlığı Pd yüklü katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır.



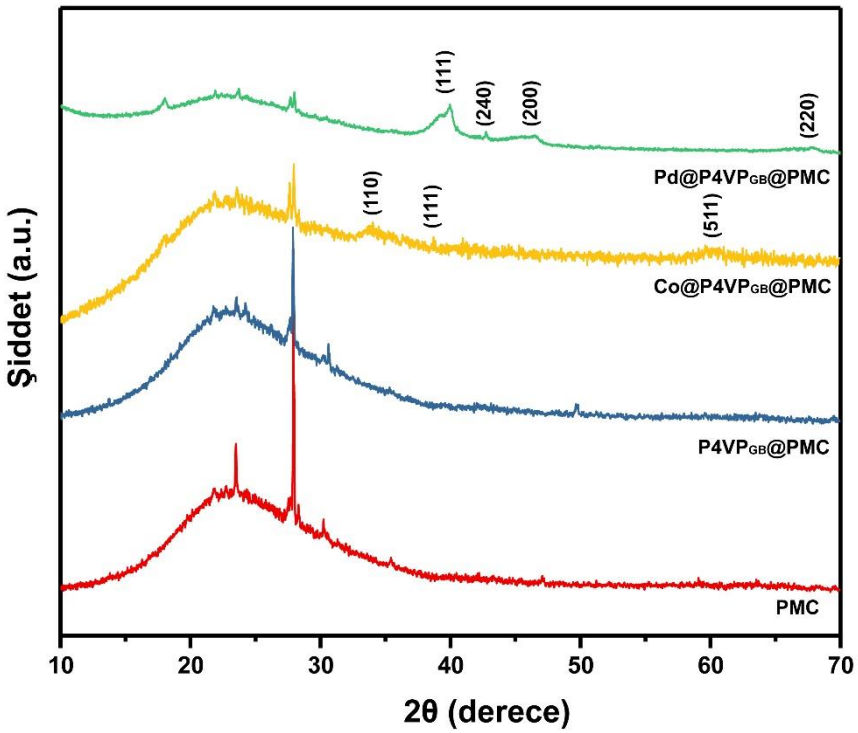

Şekil 4.3. Co@P4VP$_{GB}$@PMC'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması.




Şekil 4.4. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması.

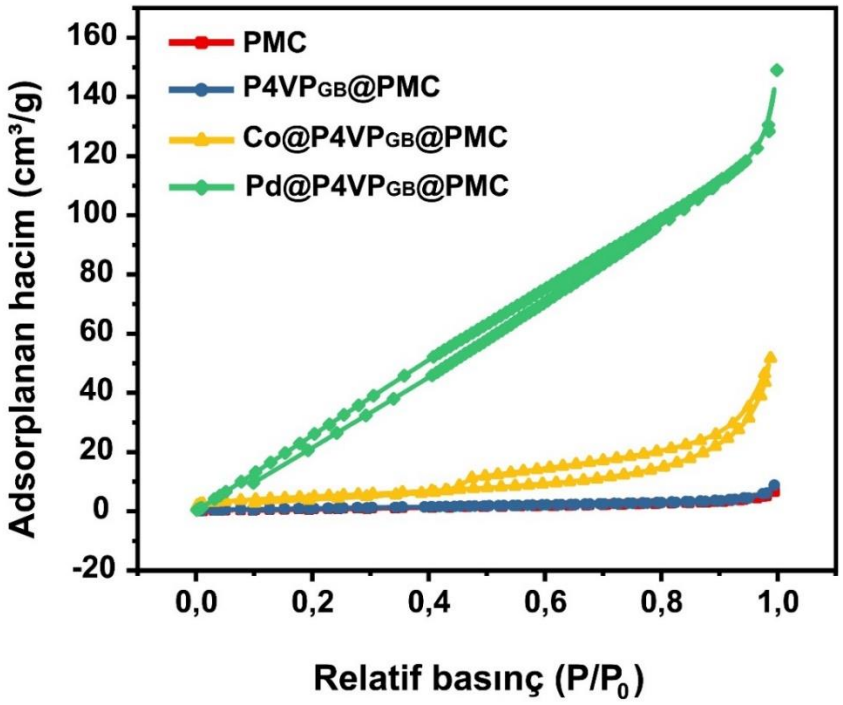
XRD analizi, kırınım tepe konumu ve modeline dayalı olarak kristal faz tanımlaması için sıklıkla kullanılan bir karakterizasyon yöntemi olarak öne çıkmaktadır. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC için XRD desenleri Şekil 4.5'te verilmiştir. PMC için elde edilen XRD deseni incelendiğinde PMC'nin yapısında yer alan silanol ve alümina gruplarının varlığını gösteren ve 2θ=17-40°'de aralığında yer alan kırınım tepe noktaları görülmektedir (Jayakrishnan ve Ramesan, 2016). PMC yüzeyinde çapraz bağlı polimer fırçalar oluşturulduktan sonra PMC'ye ait pikler düşük yoğunluklu olarak genel yapısını koruduğu gözlemlenmiştir. XRD tarafından P4VP'nin hiçbir karakteristik tepe noktası tespit edilmedi, bu da P4VP'nin yapısının amorf olduğunu gösterir (Li ve ark., 2020). Co@P4VP$_{GB}$@PMC'ye ait XRD deseninde 2θ = 33.8°, 38.6° ve 60.06° açılarında gözlemlenen pikler sırasyla Co (110), Co (111) ve $Co_3O_4$ (511) düzlemlerine aittir (Andrieux ve ark., 2009). Pd yüklü P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için XRD deseni incelendiğinde yaklaşık 2θ = 40.06°, 42.72°,

46.42° ve 67.81° açılarında gözlemlenen pikler sırasıyla Pd(111), Pd (240), Pd (200) ve Pd (220) yüzeylerine atfedilmiştir (Xu ve ark., 2008; Lin ve ark., 2012).




Şekil 4.5. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'ye ait XRD desenleri.

PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin gözenek boyutu dağılımı, ortalama gözenek boyutu ve yüzey alanı, nitrojen gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile analiz edildi. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Ayrıca katalizörlerinin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Destek malzemeler ve sentezlenen katalizörlerin tümü, katalizörlerin mezogözenekli yapısını gösteren Tip V adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği görülmektedir. $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonlarında Pd yüklü katalizörlerin daha yüksek performansı hem Co yüklü katalizörün hemde destek materyallerinden çok büyük BET yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanabilir (Xu ve ark., 2007).



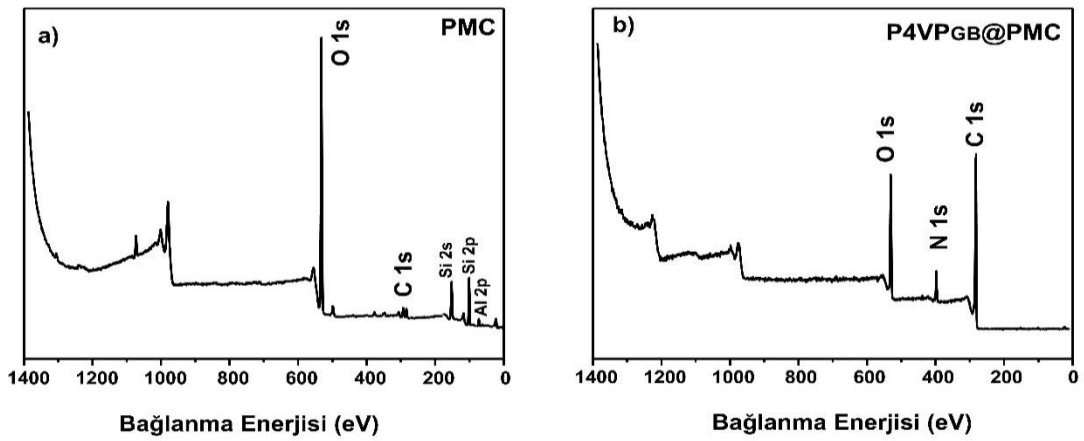

Şekil 4.6. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

Çizelge 4.1. PMC, P4VP$_{GB}$@PMC, Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin BET analiz sonuçları

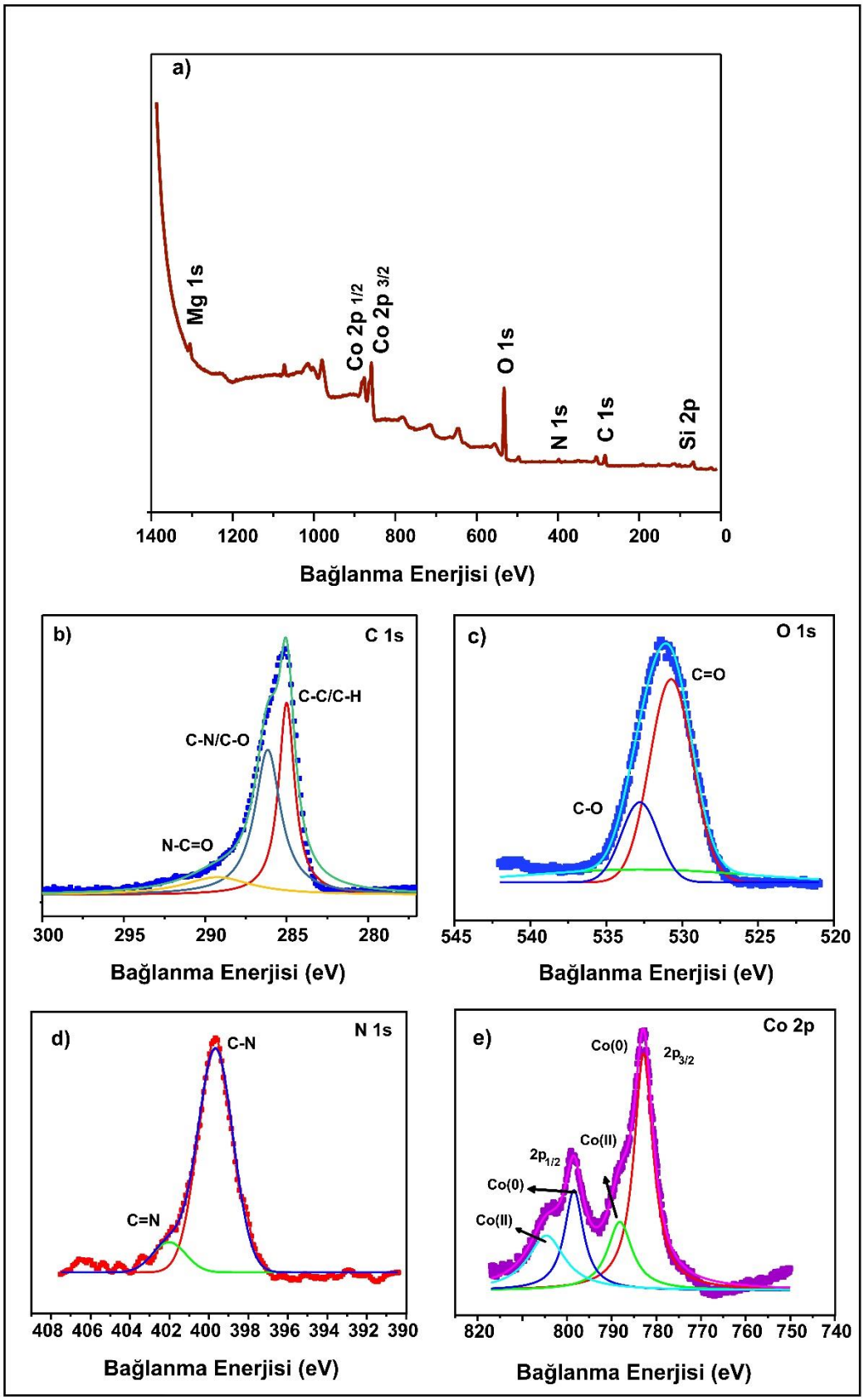
| | BET Yüzey Alanı ($m^2/g$) | Gözenek Hacmi ($cm^3/g$) | Gözenek Boyutu (nm) |
|---|---|---|---|
| PMC | 3.92 | 0.0063 | 9.5 |
| P4VP$_{GB}$@PMC | 4.43 | 0.0068 | 10.6 |
| Co@P4VP$_{GB}$@PMC | 18.71 | 0.048 | 12.59 |
| Pd@P4VP$_{GB}$@PMC | 112.69 | 0.182 | 4.77 |

Co@P4VP$_{GB}$@PMC ve Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörlerinin yapısal karakterizasyonun ardından kimyasal bileşimi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir. İlk olarak PMC ve P4VP$_{GB}$@PMC için 0-1400 eV aralığında geniş bir spektrum taraması gerçekleştirildi (Şekil 4.7). P4VP$_{GB}$@PMC'nin genel spektrumu PMC numunesi ile kıyaslandığında N 1s zirvesinin varlığı ve C 1s zirvesinde önemli bir artış P4VP'nin varlığını gösterir, bu durum başarılı yüzey modifikasyonunu doğrular (Sharma ve ark., 2017). Daha sonra Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için 0-1400 eV aralığında geniş bir spektrum taraması gerçekleştirildi. Şekil 4.8a'da yer alan Co

yüklü katalizöre ait genel spektrum incelendiğinde Co@P4VP$_{GB}$@PMC sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren C1s, O1s, N1s ve Co 2p dahil olmak üzere dört element görülmektedir. Yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu inlendiğinde (Şekil 4.8b), sırasıyla C-C, C-O-C ve O-C=O'daki C atomlarına atfedilebilecek 284.8, 286.9 ve 288.3 eV bağlama enerjilerine sahip üç tepeye bölünmüştür. Yüzeyde P4VP polimerinin varlığı, daha sonra, yaklaşık 400 eV'de N 1s zirvesinin varlığını gösteren geniş taramadan çıkarılabilir. Karşılık gelen N 1s spektrumu (Şekil. 4.8d), piridin halkalarının imin parçasına (-N=) atfedilebilen yaklaşık 399.5 eV'te yoğun bir tepe gösterir (Cen ve ark., 2004). Yüksek çözünürlüklü Co 2p'ye ait XPS spektrumunda sırasıyla Co 2p$_{3/2}$ ve Co 2p$_{1/2}$'ye atfedilen yaklaşık 778.4 ve 794.6 eV'da iki belirgin bant görülmektedir. Bununla birlikte, 784.8 ve 800.2 eV'de gözlemlenen muhtemelen XPS numune hazırlama sırasında oksidasyon tarafından oluşturulan daha yüksek bir kobalt oksidasyon durumuna atfedilebilecek iki ek bant vardır. Oksidasyon ürünü liganda (hidroksit, okso grubu veya nitrojen donörü) bağlı olarak farklı formlarda bulunabileceğinden, farklı kobalt(II) türlerine ek zayıf bantlara atfedilebilir (Şekil 4.8e) (Metin ve Özkar, 2009).

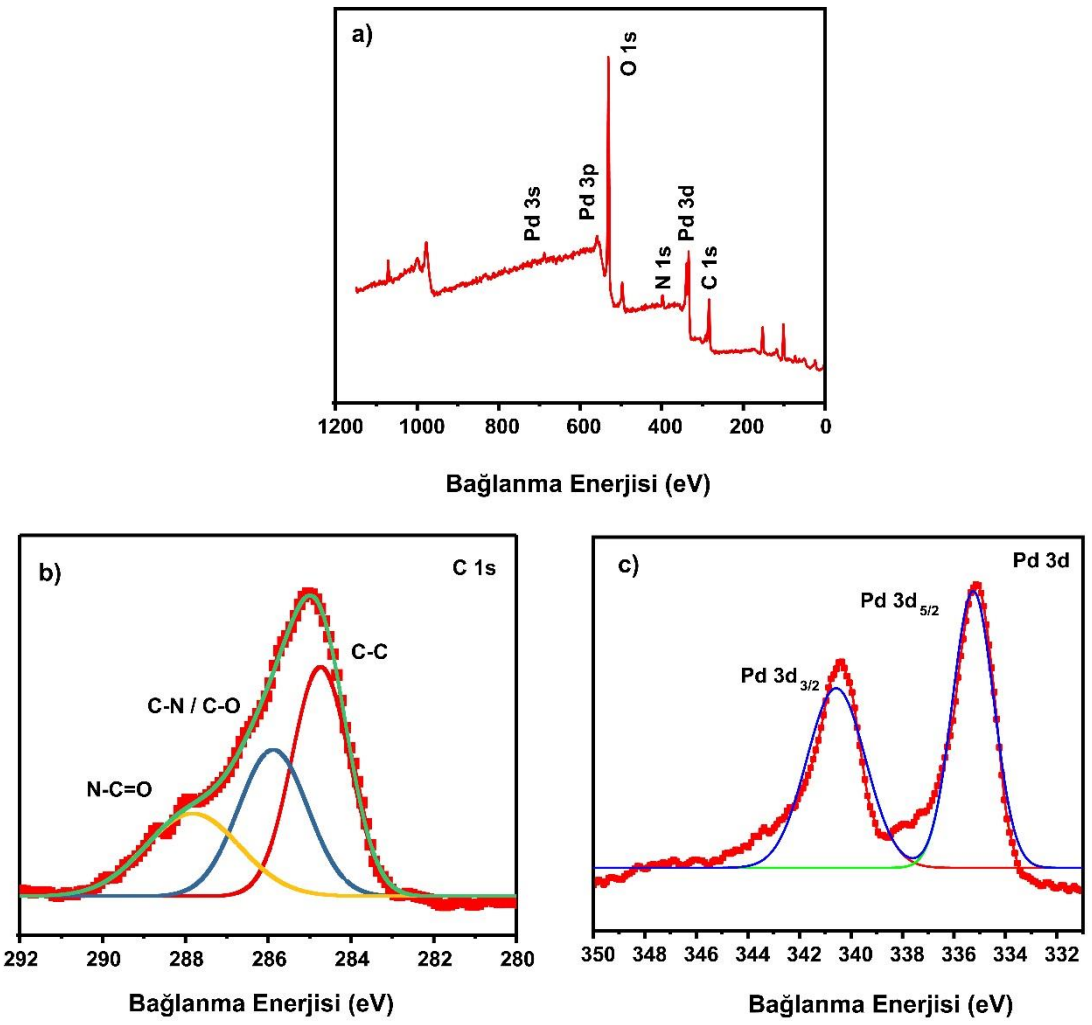



Şekil 4.7. a)PMC ve b) P4VP$_{GB}$@PMC için genel XPS taraması.




Şekil 4.8. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörünün a) genel, b) C 1s, c) O 1s, d) N 1s ve e) Co 2p kısmi spektrumları.

Pd yüklü katalizörün XPS analizi için 0-1200 eV aralığında geniş bir spektrum taraması gerçekleştirildi. Şekil 4.9a'da yer alan Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörüne ait genel spektrum incelendiğinde sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren C1s, O1s, N1s ve Pd 3d olmak üzere dört element görülmektedir. Şekil 4.9b'de yer alan yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu inlendiğinde sırasıyla C-C, C-O-C, C-C/C-H ve O-C=O'da yer alan C atomlarına atfedilebilecek 283.6, 288.7, 292.5 ve 295.4 eV bağlama enerjilerine sahip dört tepeye bölünmüştür (Sivaranjini ve ark., 2018). 5.40 eV'luk bir spin yörünge ayrımı ile 335.2 ve 340.6 eV bağlanma enerjilerindeki tepe noktaları sırasıyla Pd3d$_{5/2}$ ve 3d$_{3/2}$'ye atanabilir. İki tepe noktasının eşzamanlı varlığı, metalik Pd(0) oluşumunu doğrular (Li ve ark., 2016).




Şekil 4.9. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörünün a) genel, b) C 1s ve c) Pd 3d kısmi spektrumları.

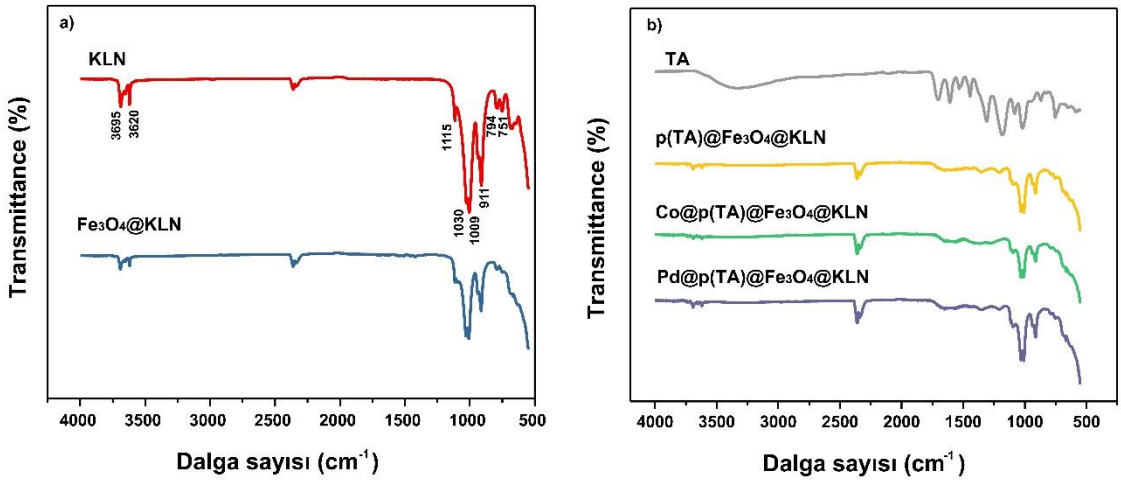
### 4.1.2. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörlerinin karakterizasyonu

Destek materyali ve $NaBH_4$ hidrolizinde katalizör olarak kullanılan KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN nanokompozitlerinin yüzey özelliklerini ortaya çıkarmak için çeşitli mikroskobik ve spektroskopik analizler gerçekleştirilmiştir.

$NaBH_4$ indirgeme yöntemiyle sentezlenen malzemelerin metal içerikleri ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Ağırlıkça % 6.1 Co yüklenen p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için %4.73 ve ağırlıkça %6.05 Pd yüklenen p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için %4.79 olarak elde edilmiştir.

Bu bağlamda, KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.10'de verilmiştir. Hem KLN hem de $Fe_3O_4$@KLN'nin FTIR spektrumu incelendiğinde 3700-3620 $cm^{-1}$ aralığında hidroksil grubunun tipik absorpsiyon bantlarının mevcudiyeti ile hemen hemen benzer bir FTIR spektrumu göstermiştir (Şekil 4.10a). 3695 $cm^{-1}$'de görülen absorpsiyon bandı, Al-OH'nin ara katman –OH germe titreşimini temsil ederken, 3621 $cm^{-1}$'deki bant, iç hidroksil grubuna atfedilmiştir. 1009, 1115 ve 1030 $cm^{-1}$ civarındaki spektral bantlar Si-O-Si/Al asimetrik eğilme titreşimlerine atanırken, Si-O gerilmesi 794 $cm^{-1}$'de gözlemlenmiştir (Frost, 1997). Al-OH'nin iç ve yüzey hidroksil gruplarının bükülmesi 911 $cm^{-1}$ ve 941 $cm^{-1}$'de ortaya çıktı. Si-O-Al titreşimleri KLN'de 751 $cm^{-1}$'de gözlendi. Genel olarak KLN için görülen bantlar $Fe_3O_4$@KLN bantlarına kıyasla çok daha yoğundu (Magdy ve ark., 2017; Izman ve ark., 2020). Bu gözlemler, KLN kilinin yapısı üzerine $Fe^{2+}/Fe^{3+}$'nın nüfuz ettiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.10b'de saf TA'nın FTIR sonuçları verilmiştir. 1017$cm^{-1}$ ve 1701$cm^{-1}$'deki bantlar sırasıyla tannik asidin C-H bükülme ve C=O germe titreşimine atfedilmiştir. Ayrıca tannik asit moleküllerinin aril-oksijen germe titreşimleri ve C-O germe titreşimleri sırasıyla 1083 $cm^{-1}$ve 1309$cm^{-1}$ gözlemlenmiştir (Wang ve ark., 2019). FTIR analiziyle manyetik kil yüzeylerinin p(TA) ile polimerizasyonunu doğrulamak mümkün değildi, çünkü p(TA) modifikasyonunun kilin kimyasal yapısını bozmadığı sonucuna varan fark edilebilir farklılıklar göstermedi (Şekil 4.10b). Bu durum aynı zamanda, daha belirgin ve sağlam KLN bantları tarafından TA'nın karakteristik tepe noktalarının örtüşmesinin bir sonucu olabilir (Batista ve ark., 2019; Rasheed ve ark., 2021). Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'ye ait FT-IR spektrumları $Fe_3O_4$@KLN'nin spektrumu ile karşılaştırıldığında absorpsiyon bantlarının

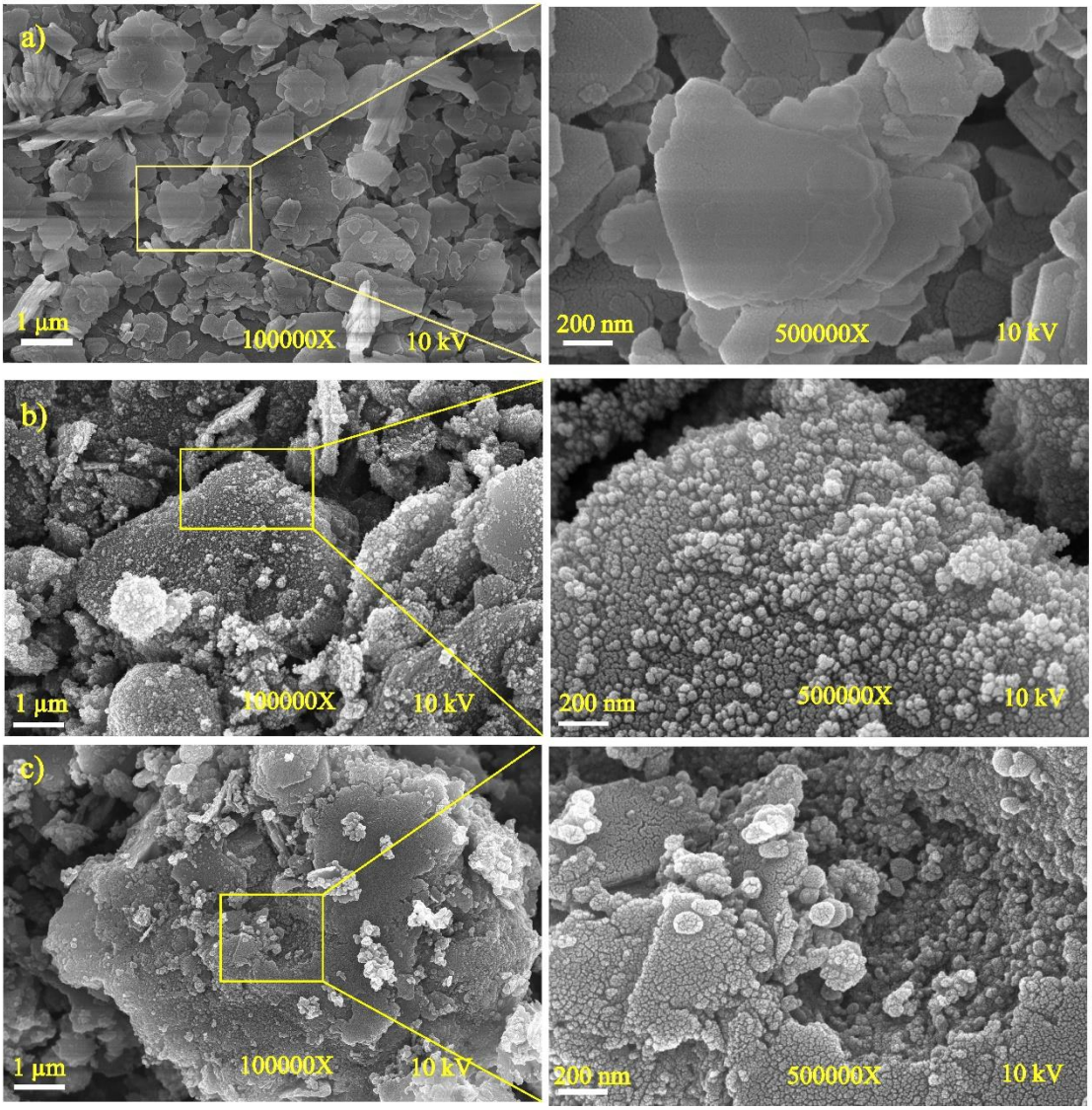
örtüşmesi nedeniyle hiçbir ayırt edilebilir değişikliğin gözlenemediğini görülmektedir (Zeynizadeh ve ark., 2020).



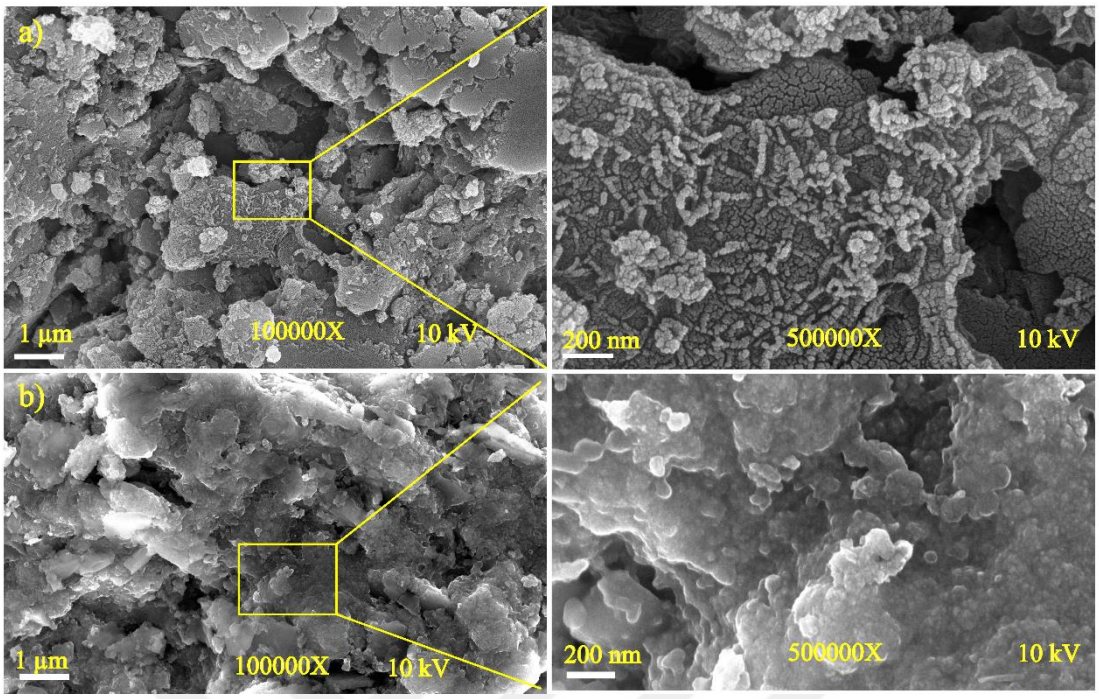

Şekil 4.10. a)KLN ve $Fe_3O_4$@KLN, b) Saf TA, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin FTIR spektrumları.

KLN, $Fe_3O_4$@KLN ve p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN 'nin yüzey morfolojisinin tanımlanması için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. KLN, çeşitli boyutlarda kümelenmiş pürüzlü yüzeylere sahip katmanlardan oluşuyor gibi görünmektedir (Şekil 4.11a). Manyetik kompozitin ($Fe_3O_4$@KLN) SEM görüntüsü incelendiğinde, kil yüzeyinde önemli değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Manyetik nanoparçacıklar, uygun bir ortamda $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ tuzlarının basit bir kimyasal birlikte çökeltilmesiyle KLN üzerinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir. SEM görüntüsünde açıkça görüldüğü gibi, işlem görmemiş KLN'ye kıyasla KLN yüzeyinde küçük $Fe_3O_4$ nanoparçacıklarının oluşması nedeniyle yüzey pürüzlülüğü de arttığı açıkça görülmektedir (Ecer ve ark., 2021). Tannik asit ile modifiye edilen $Fe_3O_4$@KLN nanotaneciklerinin SEM görüntüsü (Şekil 4.11c) incelendiğinde ise, tanik asidin magnetik nanopartiküller üzerine kaplanması ile manyetik etkileşim kısmen azalmış ve bundan dolayı aglomera nanopartiküllerin boyutu $Fe_3O_4$@KLN'ye göre küçülmüştür (Atacan ve ark., 2018). Polimerizasyon aşamasından sonra yüksek aktivite göstermesini beklediğimiz ve $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile sentezlediğimiz Co ve Pd yüklü katalizörlerimizin SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12a incelendiğinde Co indirgendikten sonra p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN yüzeyi farklı geometri ve boyutlarda

parçacıklardan oluştuğu ve nispeten homojen bir dağılım sergilemiştir. Benzer şekilde sentezlenen Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörünün SEM görüntüsü incelendiğinde p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'e kıyasla parçacıklarının aglomere olduğunu ve daha küçük boyuta sahip olduğunu göstermektedir.

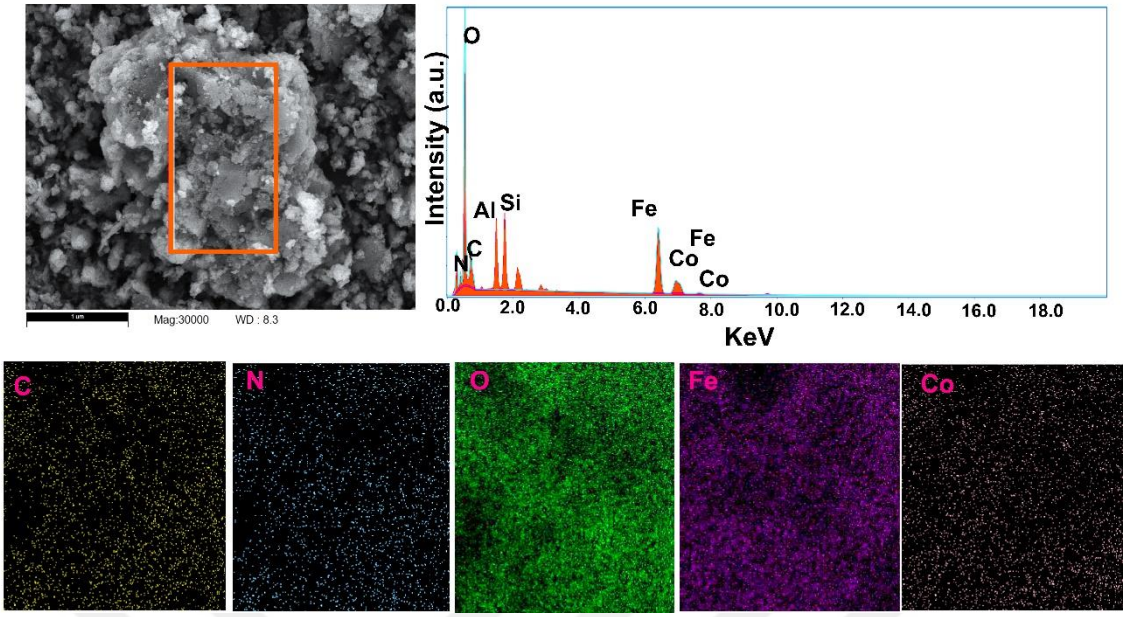



Şekil 4.11. a)KLN, b)$Fe_3O_4$@KLN ve c) p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüleri.

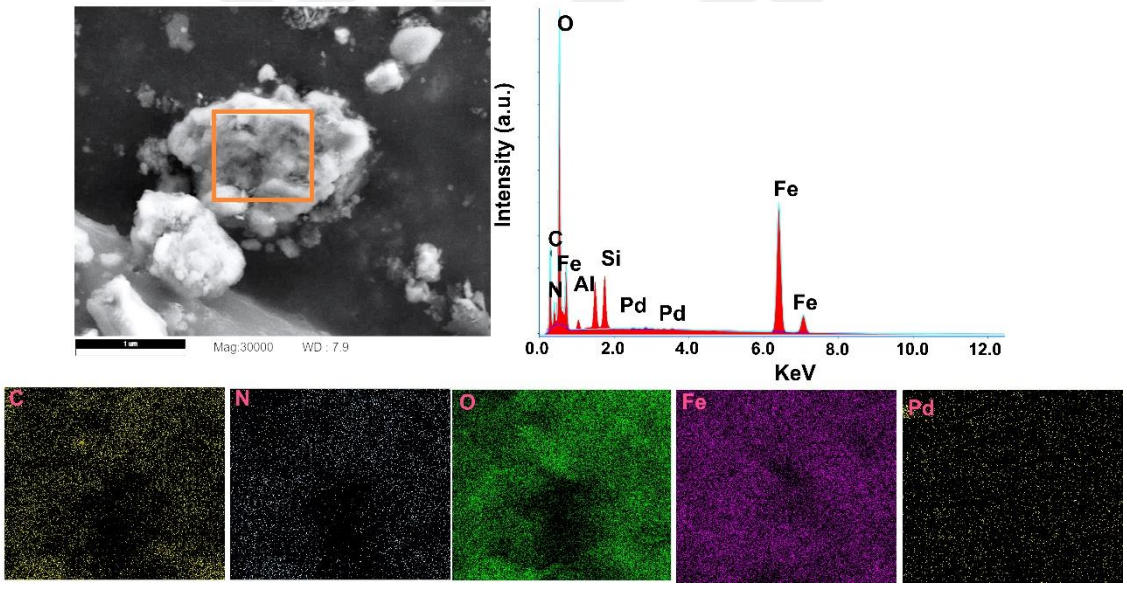



Şekil 4.12. a) Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve b)Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüleri.

Elde edilen Co ve Pd yüklü katalizörler için elementel haritalaması SEM-EDX analizi ile gerçekleştrildi. Şekil 4.13'te Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için elde edilen EDX spektrumu ve elementel haritalamada C, O, N, Fe ve Co elementlerinin varlığı magnetik katalizörün başarılı sentezini doğrulamıştır. Benzer şekilde Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için elementel haritalaması gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.14'te verilmiştir. C, O, N, Fe ve Pd elementlerinin hem EDX spektrumunda hemde temel haritalandırmada varlığı Pd yüklü manyetik katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır.



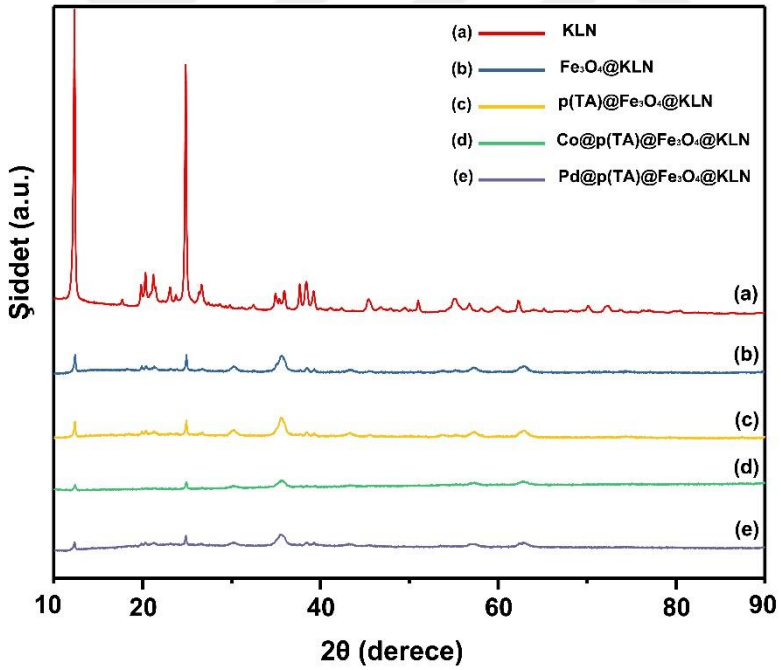

Şekil 4.13. Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması.




Şekil 4.14. Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel haritalaması.

KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin kristal yapıları XRD ile elde edilmiş ve karşılık gelen kırınım modelleri Şekil 4.15'de verilmiştir. KLN'nin XRD modeli Şekil 4.15a'da gösterilmiştir. XRD spektrumundan kaolinin kırınım zirvelerinin (2θ = 26.69°, 34.98°, 35.40°, 35.96°, 36.68°,37.70°, 68.42°, 39.96°, 54.98° and 62.23°) kaolinin kristalliğini gösterdiği

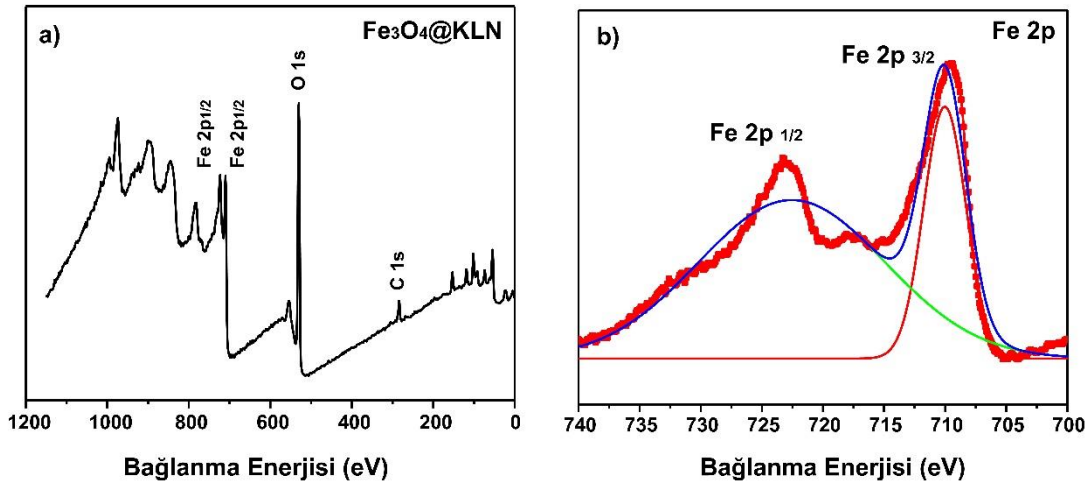
görülebilir. Elde edilen bu zirveler KLN'nin kaolinit, kuvars ve az miktarda illit fazından oluştuğu söylenebilir (Kłosek-Wawrzyn ve ark., 2013; Lin ve ark., 2020). $Fe_3O_4$@KLN'in XRD spektrumunda, 2θ=30.46°, 35.38°, 43.32°, 52.82°, 56.72° ve 62.43°'de yer alan pikler $Fe_3O_4$'ün (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine atfedilebilir (JCPDS No. 19-0629) (Lin ve ark., 2020). $Fe_3O_4$@KLN nanoparçacıklarının polimerizasyondan sonra, XRD tepelerinde belirgin bir değişiklik elde edilmedi, bu da nanoparçacıkların polimerizasyon işleminden sonra kristal yapılarını koruduğunu gösterir (Turan ve ark., 2022). p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN yüzeyine kobalt yüklendikten sonra belirgin bir değişiklik gözlemlenmedi. Metal indirgemenin $Fe_3O_4$@KLN'nin kristal yapısına zarar vermediğini açıkça göstermektedir (Huang ve ark., 2017). Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörünün metalik Pd kırınım zirveleri, XRD modelinde gözlemlenemeyecek kadar zayıftı. Bunun nedenleri küçük parçacık boyutu ve/veya düşük Pd yüklemesi olabilir (Liu ve ark., 2017).




Şekil 4.15. KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin XRD desenleri.

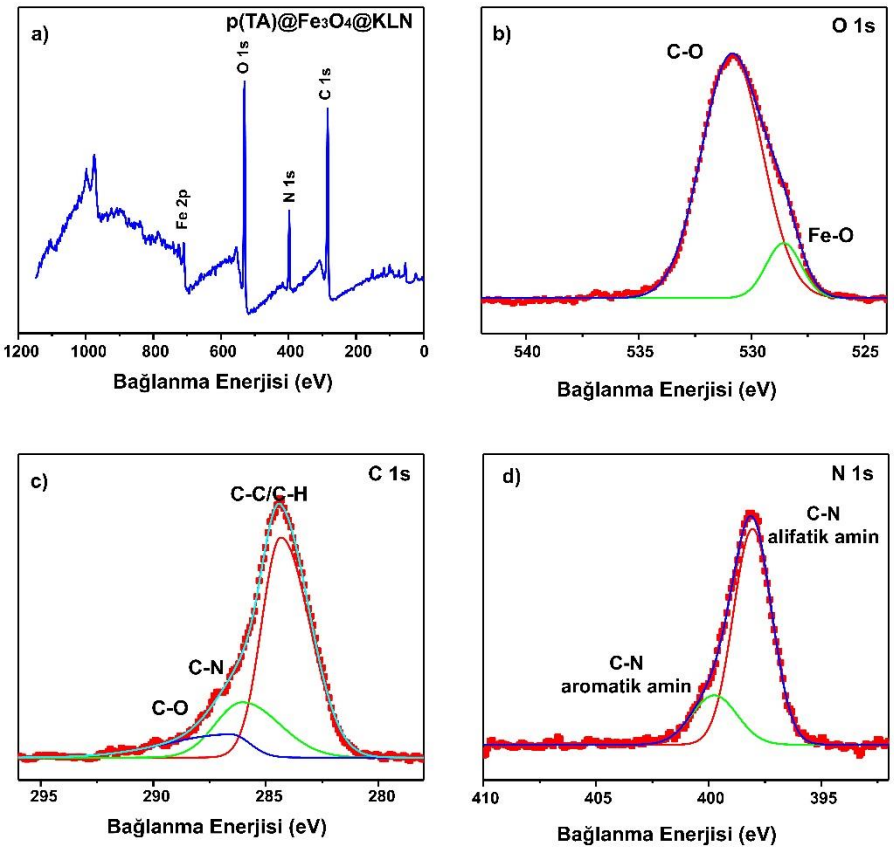
KLN, $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin kimyasal bileşimini analiz etmek için XPS kullanıldı. Öncelikle $Fe_3O_4$@KLN için 0-1200 eV aralığında geniş bir spektrum taraması

gerçekleştirildi (Şekil 4.16a). O 1s, C1s ve Fe 2p pikleri açıkça görülmektedir. Fe 2p'ye ait yüksek çözünürlüklü spektrumu incelendiğinde manyetik nanopartiküllerin varlığı, sırasıyla 722.8 eV ve 710.1 eV'de Fe $2p_{1/2}$ ve Fe $2p_{3/2}$ tepelerinin ortaya çıkmasıyla doğrulandı (Şekil 4.16b) (Ecer ve ark., 2021).



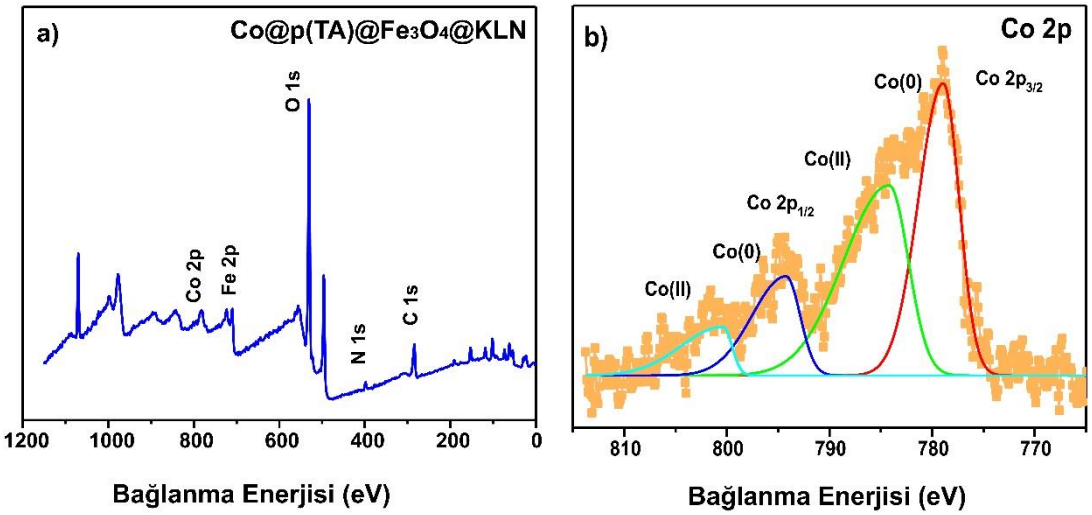

Şekil 4.16. a) $Fe_3O_4$@KLN genel spektrumu ve b) Fe 2p spektrumu.

$Fe_3O_4$@KLN'nin polimerizasyonundan sonra elde edilen XPS spektrumları Şekil 4.17'de verilmiştir. p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için genel spektrum (Şekil 4.17a) incelendiğinde C1s, O1s, N1s ve Fe2p pikleri açıkça görülmektedir. Polimerizasyondan sonra, yaklaşık 400.0 eV'de yeni zirvelerin ortaya çıkması, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan TETA'nın polimerizasyona katıldığını kuvvetle gösterir (Turan ve ark., 2022). Ayrıca, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN nanoparçacıklarının kimyasal bileşimi hakkında daha fazla bilgi için O 1s, N 1s ve C 1s çekirdek düzeyinde XPS spektrumları kaydedildi. O1s spektrumunda (Şekil 4.17b), sırasıyla 530.8 eV (C–O) ve 528.5 eV'de (Fe–O) bulunan iki farklı tepe noktası görülmektedir. C1s çekirdek seviyesi XPs spektrumunda (Şekil 4.17c) sırasıyla 286.9 eV (C–O), 286.1 eV (C–N) ve 284.3 eV (C–C/C–H)'de bulunan üç farklı tepe noktasına yerleştirilebilir. N1s spektrumunda, anilin benzeri nitrojene ve alifatik amin tipi nitrojene atfedilen, 400.8 eV ve 399.9 eV'de kaydedilen iki bileşenin olduğunu gösterdi. Aromatik amin tipi nitrojenin varlığı, TA'nın benzil halkası ile TETA'nın amin grupları arasındaki bir Michael ekleme reaksiyonu ile polimer tabakasının çapraz bağlanmasını teyit eder (Kanazawa ve ark., 2014; Turan ve ark., 2022). Elde edilen bu sonuçlar, p(TA)'nın $Fe_3O_4$@KLN nanoparçacıklarını başarılı bir şekilde kapladığını gösterdi.



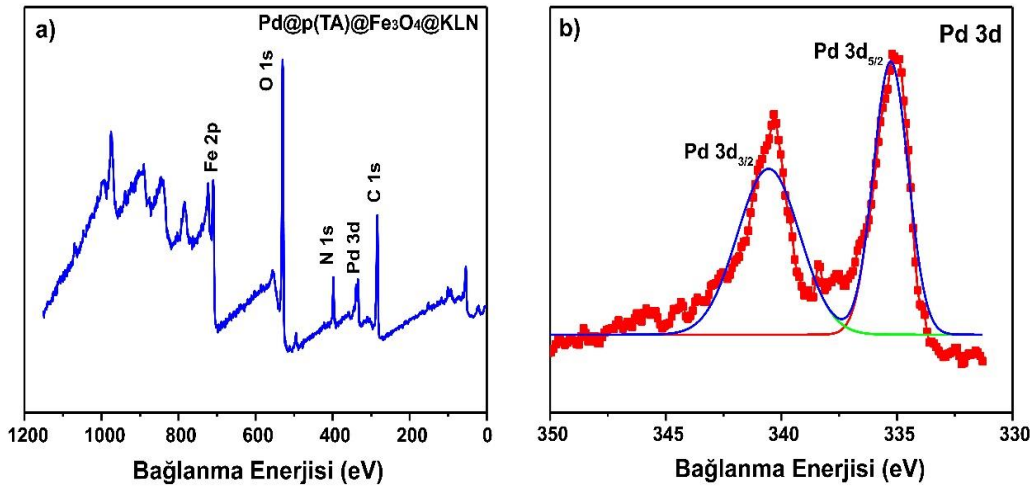

Şekil 4.17. a) p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel, b) O 1s, c) C 1s ve d) N 1s spektrumları.

Kobalt yüklü katalizörün XPS analizi için 0-1200 eV aralığında geniş bir spektrum taraması gerçekleştirildi (Şekil 4.18a). Elde edilen XPS taramasında C,O,N, Fe ve Co pikleri açıkça görülmektedir. Şekil 4.18b Co 2p kısmi XPS taramasını göstermektedir. Co $2p_{3/2}$ bölgesi, 778.86 eV ve 784.4 eV'de iki ana tepe noktası göstermektedir. Co $2p_{1/2}$ bölgesinde de benzer şekilde iki tepe noktası göstermektedir ( 794.4 eV ve 800.6 eV). Bu pikler, daha önce bildirildiği gibi, ilgili satellite pikleriyle birlikte tetrahedral ve oktahedral bölgelerdeki Co iyonlarına karşılık gelir (Kumar ve ark., 2018; Zou ve ark., 2019).



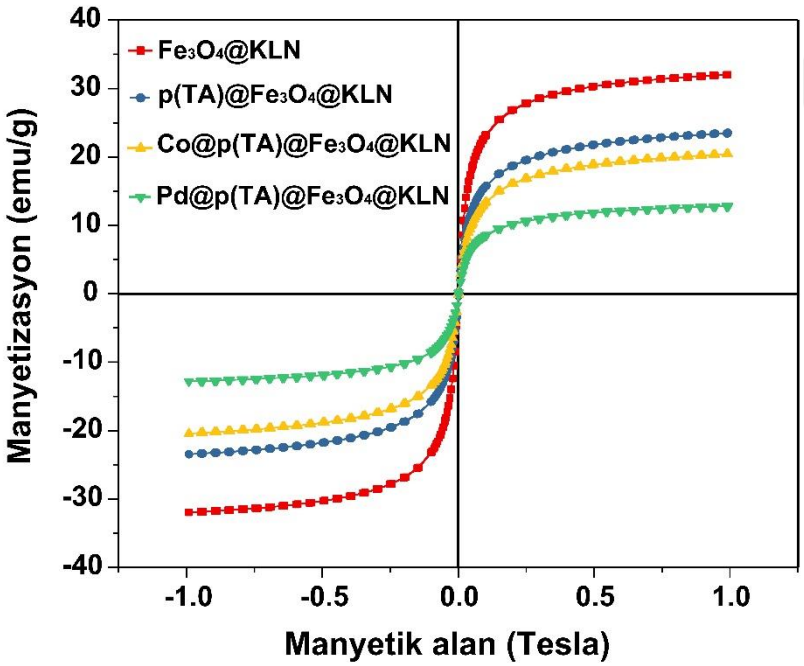

Şekil 4.18. a) Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel ve b) Co 2p spektrumu.

Paladyum indirgenmiş p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin XPS analizi için 0-1200 eV aralığında geniş bir spektrum taraması gerçekleştirildi (Şekil 4.19a). Elde edilen XPS taramasında p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için elde edilen genel spektrumda görülmeyen Pd pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca Pd 3d için kısmi XPS taramasını gerçekleştirlmiştir (Şekil 4.19b). Yüksek çözünürlüklü Pd 3d spektrumu, Pd(0)'ın Pd $3d_{5/2}$ ve Pd $3d_{3/2}$ dönüş yörünge tepe noktalarına atfedilen 335.1 ve 340.5 eV'de iki tepe noktası içerir.




Şekil 4.19. a) Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN genel ve b) Pd 3d spektrumu.

Elde edilen manyetik nanoparçacıkların doygunluk manyetizasyon (Ms) değerlerini belirlemek ve dış bir manyetik alanda davranışlarını ortaya koymak için VSM ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Co ve Pd kaplı manyetik nanoparçacıkların oda sıcaklığında elde edilen VSM eğrileri Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen nanoparçacıklarda oda sıcaklığında manyetizasyon ve demanyetizasyon eğrilerinin orijinden geçmesi bir başka deyişle herhangi bir histerizi gözlenmemesi sentezlenen nanoparçacıkların oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikte olduğunu göstermektedir. $Fe_3O_4$@KLN nanoparçacığın doygunluk manyetizayon değeri 32.37 emu/g olarak elde edilmiş iken bu parçacığın üzeri politannik asit ile ile kaplandığında ise bu değer 23.56 emu/g değerine düşmüştür. Meydana gelen bu azalma polimerizasyondan tabakasının kaplanması ile bağıl olarak demir içeriğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Ardından p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN yüzeyine Co ve Pd indirgendikten sonra doygunluk manyetizasyon değerileri sırasıyla 20.48 emu/g ve 13.28 emu/g olarak elde edilmiştir.




Şekil 4.20. $Fe_3O_4$@KLN, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin VSM eğrileri.

## 4.2. M@P4VP$_{GB}$@PMC Kullanılarak Hidrojen üretimi

### 4.2.1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması

Kobalt (Co) yüklü polimer fırçalar kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık) optmizasyonu CYY içerisinde bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelere karşılık istenilen cevap hidrojen üretim hızı (HGR, mL/g dak) olarak seçilmiştir. Dört değişkenli optimizasyon deneylerinde MKT tarafından oluşturulan deneysel şartlar ve karşılık gelen cevaplar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (mM) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg) | **Sıcaklık (**°C) | **HGR (mL/g.dak)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1301.75 |
| 2 | 50 | 10 | 10 | 60 | 2014.3 |
| 3 | 150 | 7.5 | 70 | 40 | 1013.81 |
| 4 | 50 | 5 | 70 | 60 | 897.14 |
| 5 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1282.22 |
| 6 | 50 | 5 | 10 | 60 | 3013.6 |
| 7 | 50 | 10 | 70 | 20 | 347.61 |
| 8 | 250 | 10 | 70 | 60 | 2240.85 |
| 9 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1262.13 |
| 10 | 250 | 5 | 10 | 60 | 4494.6 |
| 11 | 250 | 10 | 10 | 60 | 3437.1 |
| 12 | 50 | 5 | 70 | 20 | 222.82 |
| 13 | 50 | 10 | 10 | 20 | 273.14 |
| 14 | 50 | 7.5 | 40 | 40 | 679.82 |
| 15 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1295.8 |
| 16 | 250 | 7.5 | 40 | 40 | 1586.75 |
| 17 | 250 | 10 | 70 | 20 | 361.57 |
| 18 | 250 | 5 | 10 | 20 | 402.43 |
| 19 | 250 | 5 | 70 | 60 | 3331.28 |
| 20 | 150 | 5 | 40 | 40 | 1518.55 |
| 21 | 150 | 7.5 | 40 | 60 | 3426.5 |
| 22 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1275.58 |
| 23 | 250 | 10 | 10 | 20 | 421.66 |
| 24 | 150 | 7.5 | 40 | 40 | 1271.95 |
| 25 | 150 | 7.5 | 10 | 40 | 1235.7 |
| 26 | 150 | 10 | 40 | 40 | 1067.15 |
| 27 | 50 | 10 | 70 | 60 | 1205.71 |
| 28 | 50 | 5 | 10 | 20 | 658.11 |
| 29 | 250 | 5 | 70 | 20 | 501.59 |
| 30 | 150 | 7.5 | 40 | 20 | 280.25 |

$NaBH_4$ hidrolizinde Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak elde edilen sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.3'de gösterilen regresyon analizi ile değerlendirildi. Sonuçlara göre önerilen modelde *p* değerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda $R^2$ değeri 0,97 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %97'sinin bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.3. MKT için regresyon analiz sonuçları (Co@P4VP$_{GB}$@PMC)

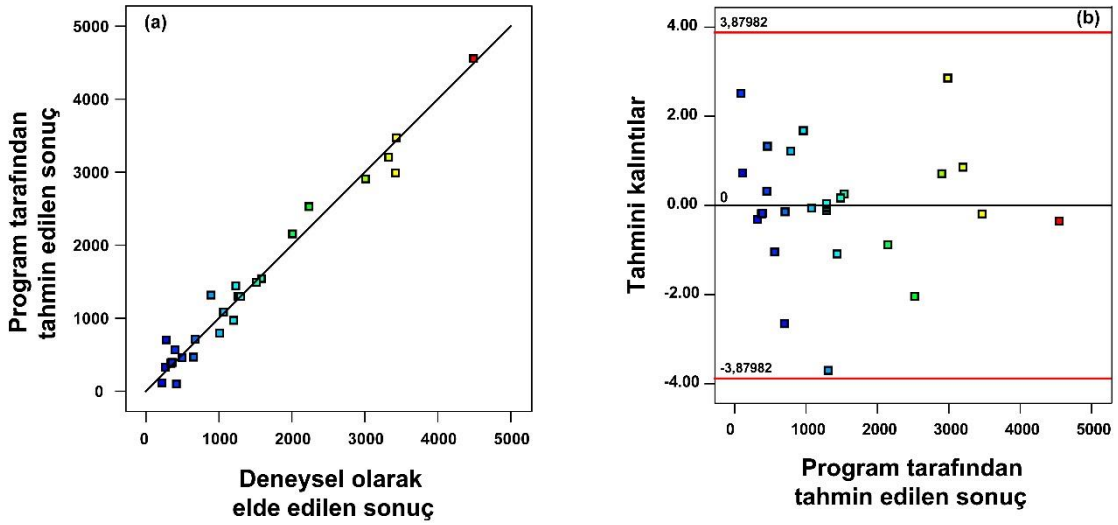
| Kaynak | Kareler Toplamı | df | Ortalama kare | F değeri | p değeri (Prob > F) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 34864668 | 14 | 2490333 | 36.68227 | < 0.0001 |
| **A-$NaBH_4$ miktarı** | 3096380 | 1 | 3096380 | 45.60924 | < 0.0001 |
| **B-NaOH miktarı** | 748695.2 | 1 | 748695.2 | 11.02818 | 0.0047 |
| **C-Katalizör Miktarı** | 1887116 | 1 | 1887116 | 27.79695 | < 0.0001 |
| **D-Sıcaklık** | 23557016 | 1 | 23557016 | 346.9916 | < 0.0001 |
| **AB** | 108539.2 | 1 | 108539.2 | 1.598767 | 0.2254 |
| **AC** | 58246.37 | 1 | 58246.37 | 0.857961 | 0.3690 |
| **AD** | 2392838 | 1 | 2392838 | 35.24617 | < 0.0001 |
| **BC** | 165129 | 1 | 165129 | 2.432328 | 0.1397 |
| **BD** | 377511.1 | 1 | 377511.1 | 5.560686 | 0.0324 |
| **CD** | 1539381 | 1 | 1539381 | 22.67487 | 0.0003 |
| **$A^2$** | 73209.58 | 1 | 73209.58 | 1.078367 | 0.3155 |
| **$B^2$** | 188.68 | 1 | 188.68 | 0.002779 | 0.9587 |
| **$C^2$** | 80828.43 | 1 | 80828.43 | 1.190592 | 0.2924 |
| **$D^2$** | 789435.5 | 1 | 789435.5 | 11.62828 | 0.0039 |
| **$R^2$=0.97** | | | | | |

Regresyon analizinden sonra hidrojen üretim hızını $NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) Eşitlik 4.1'de verilmiştir**.**

$$\begin{aligned}\textbf{HGR}\ (\textbf{mL/g.dak.}) = {} & +431.64095 +3.12245[A] +57.02261[B]+12.40998[C] \\ & -38.48319[D]-0.32945[A][B]+0.020112[A][C]+0.19336[A][D]+1.35454[B][C] \\ & -3.07210[B][D]-0.51697[C][D]-0.016810[A]^2 -1.36539[B]^2 -0.19625[C]^2 +1.37998[D]^2\end{aligned} \quad (4.1)$$

Model, sırasıyla 0.97 ve 0.95 olarak elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2$) ve ayarlanmış $R^2$ ile kontrol edildi. Bu iki değerin birbirine çok yakın olması deneysel veriler ile önerilen ikinci dereceden modelin (Eşitlik 4.1) birbiriyle iyi uyum sağladığını göstermektedir. Ayrıca, regresyon modelinin yeterliliğini tahmin etmek için kullanılan grafikler Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21a, deneysel veriler ile model denkleminden elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu şekil, deneysel veriler ile önerilen denklemden (Eşitlik 2.1) hesaplanan değerler arasında bir karşılaştırmaya izin verir. Tahmin edilen değerlerin deneysel verilerle çok iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir. Şekil 4.21.b, tahmini kalıntılar ve tahmin edilen tepkiler arasındaki ilişkiyi

göstermektedir. Bu grafikten görülebileceği gibi, deneysel artıklar "0" boyunca sabit bir aralıkta rastgele dağılmıştır. Ayrıca artık veri noktalarının ±4 arasında olması modelin yeterliliğini göstermektedir (Bezerra ve ark., 2008; Hassan ve ark., 2019).




Şekil 4.21. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki.

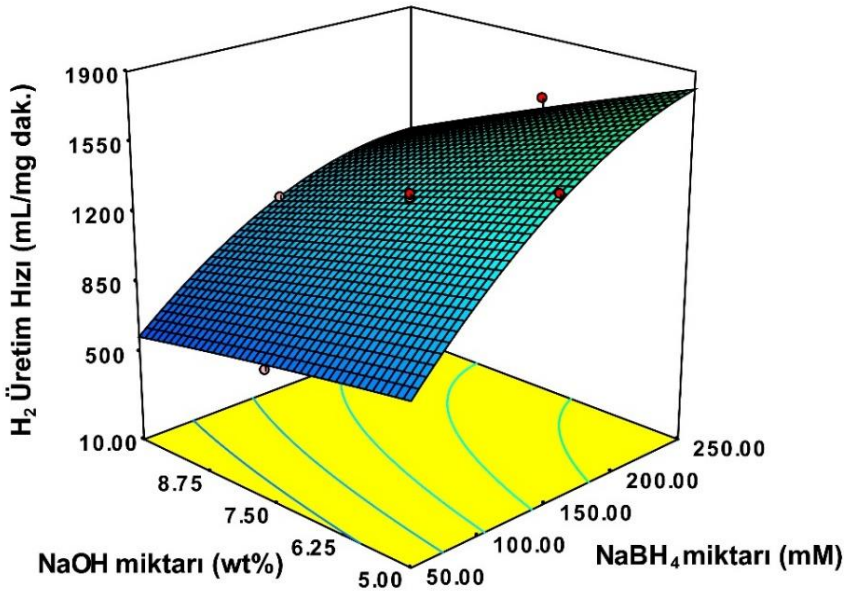
**Çalışılan parametrelerin etkisi:**

Bir hidrojen depolayıcısı olan $NaBH_4$'ün katalizörsüz su içerisindeki hidroliz reaksiyonunun çok uzun sürede dengeye ulaştığı yapılan ön deneylerle belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda, polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin katalizlediği hidroliz reaksiyonlarına göre hidrojen üretimi oldukça yavaştır. Katalizörsüz hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği suyun içerisine NaOH eklenerek bazik bir çözelti oluşturulursa hidrojen üretiminin gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun nedeni ortamın bazik karakterinin $NaBH_4$ kimyasalının kendi kendinin hidrolizini (self hidroliz) engellemesinden kaynaklanmaktadır. Hazırlanan polimerik metal nanopartikülleri $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonlarında kullanıldığında hidroliz reaskiyonunun daha kısa sürede tamamlandığı ve hazırlanan bu metal nanopartiküllerin hidroliz reaksiyonlarında katalizör etkisinin olduğu belirlenmiştir.

$NaBH_4$ hidrolizi için Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen MKT deneylerinden elde edilen ve parametrelerin simultane etkisini gösteren üç boyutlu grafikler Şekil 4.22 ve 4.23'te verilmiştir.

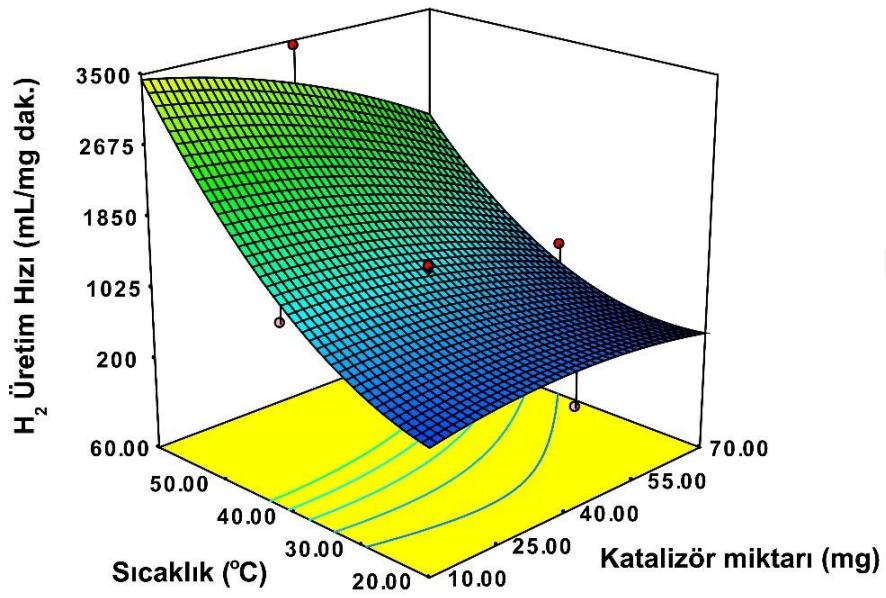
Sabit sıcaklık ve katalizör miktarında, $NaBH_4$ miktarı ve NaOH miktarının $H_2$ üretim hızına etkisi Şekil 4.22'de verilmiştir. Hidrojen üretim hızı $NaBH_4$ miktarının 50mM'dan 200mM'a artması ile artış göstermiş, ancak daha sonra azalmıştır. Bununla birlikte, $NaBH_4$ konsantrasyonunda daha fazla artış, hidrojen üretim hızında azalmaya neden olmaktadır. Yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonu daha fazla hidrojen gaz çıkışına sebep olur, fakat bununla paralel olarak düşük çözünürlüğe sahip $NaBO_2$ oluşumuda da artış gösterir. Bununla birlikte fazla miktardaki $NaBH_4$, sulu ortam için yüksek alkalilik ve viskozite oluşturur; bu sayede katalizör aktif alanlarına veya aktif alanlardan çözelti içerisine kütle transferi zorlaşır.

$NaBH_4$ sulu çözeltide kararlı değildir ve kendiliğinden hidrolize uğrar. NaOH genellikle self hidrolizi engellemek için $NaBH_4$ sulu solüsyonu içine katılır. $B(OH)^{-4}$ çözünürlüğü artan pH ile azalır ve bunun sonucunda daha çok aktif bölge serbest kalır. Buna karşılık fazla miktarda NaOH ilavesi ise $OH^-$ iyonun kobalt aktif bölgelerine adsorbe olması nedeniyle veya yüksek pH değerlerinde düşük çözünürlüğe sahip $NaBO_2$'ların çökmesi sonucu katalitik aktivite olumsuz etkilenir (Aydin ve ark., 2015; İzgi ve ark., 2016). $Co@P4VP_{GB}@PMC$ katalizörü için, hidrojen üretim hızı, NaOH miktarının yaklaşık ağırlıkça %5 olduğunda maksimum verim elde edilmiştir.




Şekil 4.22. NaOH ve $NaBH_4$ miktarlarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (40°C ve 40 mg katalizör varlığında).

Şekil 4.23'de görülebileceği gibi, Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörünün farklı sıcaklıklarda $NaBH_4$ hidrolizinin reaksiyon hızı, çözelti ortamının sıcaklığı arttıkça artar. Bu, sıcaklığının katalitik etkinlik üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu gösterir. Ayrıca Co@P4VP$_{GB}$@PMC miktarının hidrojen üretim hızı ve verimine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonucu incelendiğinde, katalizör miktarının 10 mg' dan daha fazla arttırılmasıyla, hidrojen üretim hızı artmıştır. Bu durum, katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleştiği aktif merkezlerin artmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Tepkimeye girecek $NaBH_4$ miktarı sabit olduğu için, yeterli aktif bölgeler sağlandıktan sonra katalizör miktarının daha fazla arttırılması üretilen hidrojen hacmini değiştirmeyeceğinden dolayı hidrojen üretim hızı giderek artan katalizör miktarı ile azalmıştır (Kılınç ve Şahin, 2021).




Şekil 4.23. Sıcaklık ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (150mM $NaBH_4$ ve wt%5 NaOH varlığında).

### 4.2.2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması

Paladyum (Pd) yüklü polimer fırçalar kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık) optmizasyonu benzer şekilde MKT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelere karşılık istenilen cevap HGR (ml/g dak) olarak seçilmiştir. Dört

değişkenli optimizasyon deneylerinde MKT tarafından oluşturulan deneysel şartlar ve karşılık gelen cevaplar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (mM) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Sıcaklık (**°C) | **HGR (mL/g.dak)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 | 5.5 | 2 | 40 | 8113.33 |
| 2 | 50 | 10 | 1 | 60 | 1840.99 |
| 3 | 150 | 5.5 | 3 | 40 | 7277.28 |
| 4 | 50 | 1 | 3 | 60 | 2948.67 |
| 5 | 150 | 5.5 | 2 | 40 | 8084.24 |
| 6 | 50 | 1 | 1 | 60 | 2229.44 |
| 7 | 50 | 10 | 3 | 20 | 1253.68 |
| 8 | 250 | 10 | 3 | 60 | 5331.07 |
| 9 | 150 | 5.5 | 2 | 40 | 8192.61 |
| 10 | 250 | 1 | 1 | 60 | 4545.52 |
| 11 | 250 | 10 | 1 | 60 | 3890.01 |
| 12 | 50 | 1 | 3 | 20 | 947.77 |
| 13 | 50 | 10 | 1 | 20 | 722.32 |
| 14 | 50 | 5.5 | 2 | 40 | 6435.44 |
| 15 | 150 | 5.5 | 2 | 40 | 8291.01 |
| 16 | 250 | 5.5 | 2 | 40 | 7791.97 |
| 17 | 250 | 10 | 3 | 20 | 2414.19 |
| 18 | 250 | 1 | 1 | 20 | 834.97 |
| 19 | 250 | 1 | 3 | 60 | 5415.46 |
| 20 | 150 | 1 | 2 | 40 | 5262.22 |
| 21 | 150 | 5 | 2 | 60 | 8719.46 |
| 22 | 150 | 5 | 2 | 40 | 8228.29 |
| 23 | 250 | 10 | 1 | 20 | 773.33 |
| 24 | 150 | 5 | 2 | 40 | 8527.3 |
| 25 | 150 | 5.5 | 1 | 40 | 4970.34 |
| 26 | 150 | 10 | 2 | 40 | 5751.2 |
| 27 | 50 | 10 | 3 | 60 | 3256.19 |
| 28 | 50 | 1 | 1 | 20 | 308.41 |
| 29 | 250 | 1 | 3 | 20 | 2029.01 |
| 30 | 150 | 5.5 | 2 | 20 | 5283.68 |

$NaBH_4$ hidrolizinde Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak elde edilen sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.5'de gösterilen regresyon analizi incelenerek değerlendirildi. 0.0500'den küçük "Prob > F" değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Elde edilen sonuçlara göre önerilen modelde p değerinin (< 0.0001)

çok küçük olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda $R^2$ değeri 0.98 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %98'inin elde edilen model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.5. MKT için regresyon analiz sonuçları (Pd@P4VP$_{GB}$@PMC)

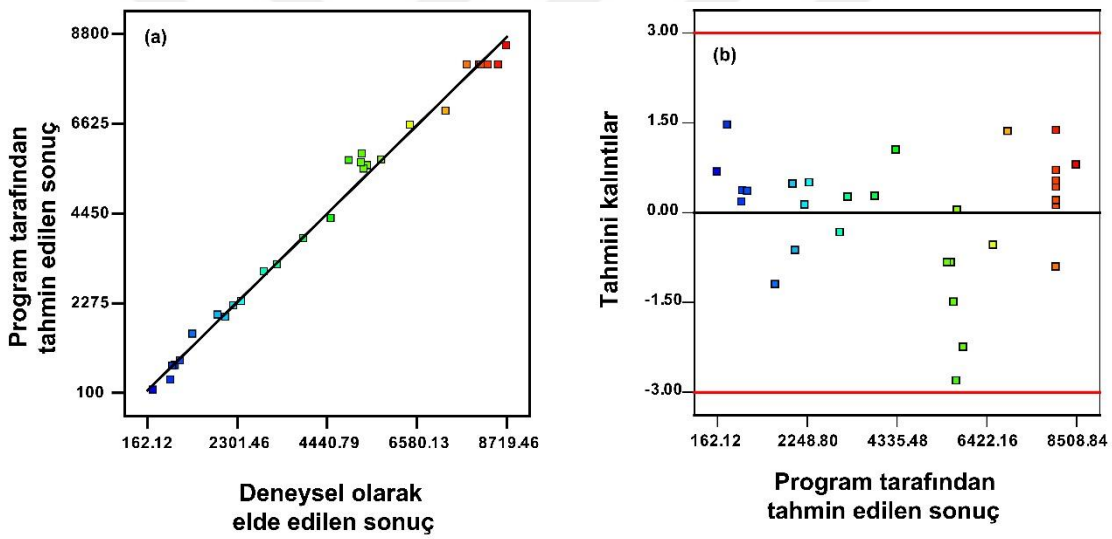
| Kaynak | Kareler Toplamı | df | Ortalama kare | F değeri | p değeri (Prob > F) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 2.352E+008 | 14 | 1.680E+007 | 121.35 | < 0.0001 |
| **A-$NaBH_4$ miktarı** | 9.509E+006 | 1 | 9.509E+006 | 68.69 | < 0.0001 |
| **B-NaOH miktarı** | 28124.33 | 1 | 28124.33 | 0.20 | 0.6586 |
| **C-Katalizör Miktarı** | 6.430E+006 | 1 | 6.430E+006 | 46.45 | < 0.0001 |
| **D-Sıcaklık** | 3.097E+007 | 1 | 3.097E+007 | 223.71 | < 0.0001 |
| **AB** | 69598.35 | 1 | 69598.35 | 0.50 | 0.4892 |
| **AC** | 2.118E+005 | 1 | 2.118E+005 | 1.53 | 0.2351 |
| **AD** | 2.316E+006 | 1 | 2.316E+006 | 16.73 | 0.0010 |
| **BC** | 1.612E+005 | 1 | 1.612E+005 | 1.16 | 0.2976 |
| **BD** | 2.172E+005 | 1 | 2.172E+005 | 1.57 | 0.2295 |
| **CD** | 12089.77 | 1 | 12089.77 | 0.087 | 0.7716 |
| **$A^2$** | 1.398E+006 | 1 | 1.398E+006 | 10.10 | 0.0062 |
| **$B^2$** | 1.420E+007 | 1 | 1.420E+007 | 102.62 | < 0.0001 |
| **$C^2$** | 7.704E+006 | 1 | 7.704E+006 | 55.65 | < 0.0001 |
| **$D^2$** | 1.857E+006 | 1 | 1.857E+006 | 13.42 | 0.0023 |
| **$R^2$=0.98** | | | | | |

Regresyon analizinden sonra HGR'yi etkileyen parametrelerin bir fonksiyonu olarak model tarafından önerilen quadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir**.**

$$\begin{aligned}\textbf{HGR}\ (\textbf{mL/g.dak.}) = {} & -10911.55302 + 20.19855[A] + 1309.85796[B] + 7144.96656[C] \\ & + 210.74228[D] - 0.14656[A][B] + 1.15047[A][C] + 0.19023[A][D] + 22.30439[B][C] \\ & - 1.29457[B][D] + 1.37442[C][D] - 0.073449[A]^2 - 115.62866[B]^2 - 1724.38038[C]^2 - 2.11655[D]^2\end{aligned} \quad (4.2)$$

Model için elde edilen korelasyon katsayısı (0.96) ve ayarlanmış korelasyon katsayısı (0.98) değerleri göz önüne alındığında bu iki değerin matematiksel olarak birbirine çok yakın olması önerilen model eşitliğinin (Eşitlik 4.2) yanıtları tahmin etmek için uygun olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, verilen modellerin doğruluğu, belirli testler ve grafikler kullanılarak değerlendirilebilir. Genel olarak, verimli modeller için deneysel ve tahmin edilen sonuçlar arasındaki küçük sapmalar arzu edilir. Şekil 4.24a, gerçek ve tahmin edilen değerlerin bir karşılaştırmasını göstermektedir. Gerçek veri kümelerinden tahmin edilen değerlerin minimum sapmaları, ikinci dereceden regresyon modelinin iyi bir uyumunun kanıtıdır. Bunların dışında Şekil 4.24.b, tahmini kalıntılar ve tahmin edilen tepkiler arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu grafikten görülebileceği gibi, deneysel artıkları "0" boyunca sabit bir aralıkta rastgele dağılmıştır. Ayrıca artık veri noktalarının ±3 arasında olduğu gözlemlenmektedir. Genel olarak deneysel çalışmaların bir ürünü olarak önerilen model eşitliğinin regrasyon analizi ve elde edilen grafiklerin incelenmesi sonucunda modelin yanıtları tahmin etmek için yeterlili olduğunu söylemek mümkündür.




Şekil 4.24. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki.

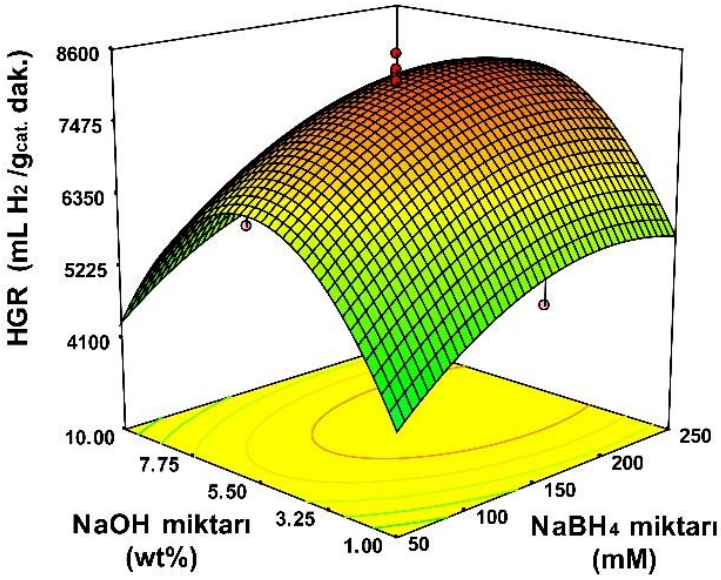
**Çalışılan parametrelerin etkisi:**

$NaBH_4$ hidrolizi için Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen MKT deneylerinden elde edilen ve parametrelerin simultane etkisini gösteren üç boyutlu grafikler Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir.

Şekil 4.25'te, NaOH ve $NaBH_4$ miktarlarına bağlı olarak hidrojen üretim hızına simultane etkisi görülmektedir (sabit sıcaklık ve katalizör miktarı). $NaBH_4$ konsantrasyonu 50 mM'dan yaklaşık 200 mM'a arttırıldığında HGR önemli ölçüde arttı. Hidrojen üretim hızının, kütle transferi ve ısı transferinin etkileri arasındaki rekabete bağlı

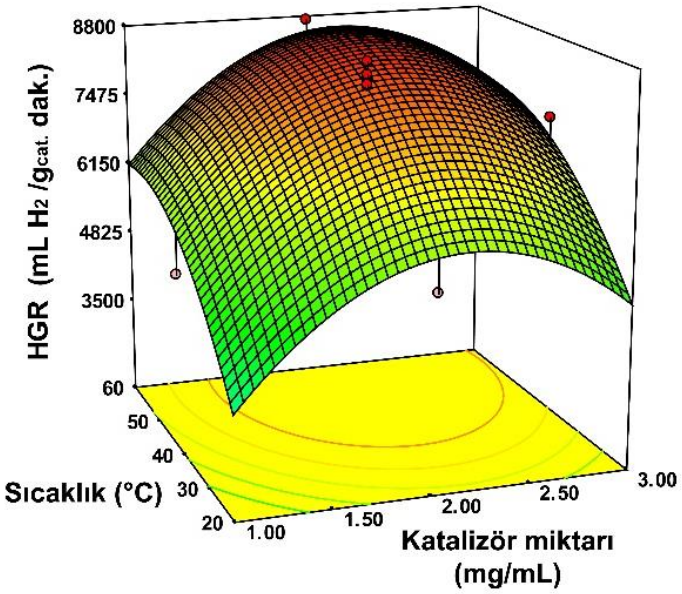
olması mümkündür. Muhtemel nedenler, düşük çözelti viskozitesinden kaynaklanmaktadır; yani azaltılmış kütle aktarımı, daha fazla $NaBH_4$ ve $H_2O$'nun katalizör yüzeyleriyle temas etmesine izin vererek hidrojen üretim hızını etkiler. Bununla birlikte, artan $NaBH_4$ konsantrasyonunda (>200 Mm), hidrojen üretim hızında bir düşüş gözlemlendi. $NaBH_4$ konsantrasyonunun arttırılması, çözeltinin viskozitesini ve alkalinitesini arttırır. Bu iki faktör nedeniyle, $NaBH_4$'ün katalizör yüzeyine kütle transferi sınırlıdır (Bozkurt ve ark., 2019). Yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonlarında çözeltinin artan alkalinitesine bağlı olarak yüzey fonksiyonel gruplarının sayısındaki azalma, reaksiyon hızındaki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir (Krishnan ve ark., 2005). Ayrıca çözeltilerin pH değerinin artması, hidrojen oluşumunun azalmasına neden olan kararlılığı arttırır. Ek olarak, yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonlarında üretilen katı metaborat, katalizörün aktif bölgelerini kapatarak hidrojen üretim hızını azaltır (Özdemir, 2015).

Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü tarafından katalize edilen $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonu için ağırlıkça % NaOH konsantrasyonun etkisi Şekil 4.25'te görülmektedir. Hidrojen üretiminin başlangıç hızı, ilk olarak artan NaOH miktarı ile artar, bu da NaOH ile reaksiyonun arttığını gösterir. Yaklaşık olarak ağırlıkça %5 NaOH miktarında maksimum değere ulaşır ve ardından NaOH konsantrasyonunun daha da artmasıyla azalır. Bunun nedeni muhtemelen $OH^-$ iyonunun $NaBH_4$'ün hidrolizinde yer alması ve NaOH konsantrasyonundaki uygun bir artışın hidroliz reaksiyonunu ve dolayısıyla hidrojen üretim hızını hızlandırabilmesidir. Bununla birlikte, aşırı NaOH konsantrasyonu, hidroliz yan ürünü $NaBO_2$'nin çözünürlüğünde bir azalmaya yol açacaktır. Sonuç olarak, $NaBO_2$ çöker ve hidrojen üretim hızını azaltarak katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri bloke eder (Rakap ve ark., 2011).




Şekil 4.25. NaOH ve $NaBH_4$ miktarlarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (40°C ve 2 mg/mL katalizör varlığında).

Sıcaklığın ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi Şekil 4.26'da görülmektedir. Sıcaklığın Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü varlığında hidroliz reaksiyonuna etkisini gözlemlemek için 20-60°C arasındaki sıcaklıklarda çalışıldı. Beklendiği gibi, hidroliz sıcaklığı ne kadar yüksekse, hidrojen verim yüzdesi o kadar yüksek ve hidroliz süresi o kadar kısadır. Çalışılan her sıcaklıkta üretilen hidrojen miktarı ile reaksiyon süresi arasındaki doğrusal ilişki gözlemlendi ve bu, böyle bir $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun 20-60°C arasındaki sıcaklıklarda sıfırıncı dereceden olduğunu gösterir (Şahin ve ark., 2013). Ayrıca Pd@P4VP$_{GB}$@PMC miktarının etkisini incelemek için katalizör miktarı 1-3 mg/mL aralığında çalışıldı. Katalizör miktarının artması ile reaktantlar daha fazla tepkime alanı bulabilmiş, reaktörde kalış süresi kısalmış ve hidroliz işlemi hızlanmıştır (Şekil 4.26). Katalizör miktarındaki artış yaklaşık 2 mg/mL'ye kadar hidrojen üretim hızı artmıştır. Giderek artan katalizör miktarında tepkimeye girecek $NaBH_4$ miktarı sabit olduğu için, yeterli aktif bölgeler sağlandıktan sonra üretilen hidrojen hacmini değiştirmeyeceğinden dolayı hidrojen üretim hızı azalmıştır (Kılınç ve Şahin, 2021).




Şekil 4.26. Sıcaklık ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (150mM $NaBH_4$ ve wt%5 NaOH varlığında).

## 4.3. M@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN Kullanılarak Hidrojen Üretimi

### 4.3.1. Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması

Kobalt (Co) yüklü manyetik polimerler kullanılarak $NaBH_4$'ün hidrolizini etkileyen en önemli değişkenlerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve metal oranı) optmizasyonu MKT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelere karşılık istenilen cevap hidrojen üretim hızı (HGR, ml/g dak) olarak seçilmiştir. Dört değişkenli optimizasyon deneylerinde MKT tarafından oluşturulan deneysel şartlar ve karşılık gelen cevaplar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (M) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Metal Yükleme Oranı (**%) | **HGR (mL/g.dak)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 15 | 1187.0 |
| 2 | 0.50 | 10.0 | 5.0 | 15 | 622.3 |
| 3 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1485.5 |
| 4 | 0.30 | 10.0 | 3.0 | 10 | 935.2 |
| 5 | 0.10 | 5.0 | 1.0 | 5 | 287.1 |
| 6 | 0.50 | 5.0 | 1.0 | 5 | 787.6 |
| 7 | 0.50 | 10.0 | 1.0 | 15 | 421.4 |
| 8 | 0.50 | 10.0 | 5.0 | 5 | 962.3 |
| 9 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1402.0 |
| 10 | 0.10 | 10.0 | 5.0 | 5 | 495.3 |
| 11 | 0.10 | 10.0 | 5.0 | 15 | 261.3 |
| 12 | 0.10 | 5.0 | 1.0 | 15 | 85.6 |
| 13 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1496.5 |
| 14 | 0.30 | 7.5 | 5.0 | 10 | 1456.1 |
| 15 | 0.10 | 5.0 | 5.0 | 5 | 461.6 |
| 16 | 0.10 | 7.5 | 3.0 | 10 | 784.5 |
| 17 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1425.2 |
| 18 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 5 | 1375.5 |
| 19 | 0.50 | 5.0 | 5.0 | 15 | 846.7 |
| 20 | 0.30 | 5.0 | 3.0 | 10 | 840.9 |
| 21 | 0.50 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1425.0 |
| 22 | 0.50 | 5.0 | 1.0 | 15 | 323.3 |
| 23 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1470.1 |
| 24 | 0.10 | 5.0 | 5.0 | 15 | 370.6 |
| 25 | 0.30 | 7.5 | 3.0 | 10 | 1485.1 |
| 26 | 0.30 | 7.5 | 1.0 | 10 | 1141.8 |
| 27 | 0.50 | 10.0 | 1.0 | 5 | 1020.1 |
| 28 | 0.50 | 5.0 | 5.0 | 5 | 1102.2 |
| 29 | 0.10 | 10.0 | 1.0 | 5 | 312.1 |
| 30 | 0.10 | 10.0 | 1.0 | 15 | 63.8 |

Elde edilen sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.7'de gösterilen regresyon analizi ile değerlendirildi. Elde edilen verilere göre önerilen modelde p değerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu da model eşitliğinin istatistiksel olarak çok yüksek güven aralığında önemli olduğunu vurgulamaktadır. Bu durumda $R^2$ değeri 0.98 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %98'inin bu model ile açıklanabileceği anlamını taşımaktadır.

Çizelge 4.7. MKT için regresyon analiz sonuçları (Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN)

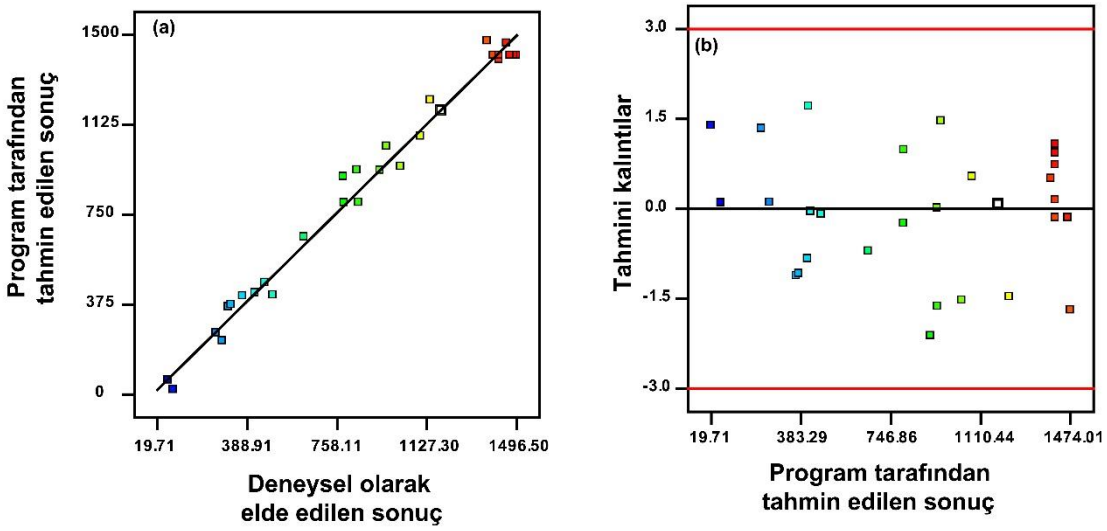
| Kaynak | Kareler Toplamı | df | Ortalam kare | F Değeri | p değeri (Prob > F) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 6.591E+006 | 14 | 4.708E+005 | 71.31 | < 0.0001 |
| **A-$NaBH_4$ miktarı** | 1.070E+006 | 1 | 1.070E+006 | 162.09 | < 0.0001 |
| **B-NaOH miktarı** | 7.81 | 1 | 7.81 | 1.183E-003 | 0.9730 |
| **C-Katalizör Miktarı** | 2.534E+005 | 1 | 2.534E+005 | 38.38 | < 0.0001 |
| **D- Metal Yükleme Oranı** | 3.818E+005 | 1 | 3.818E+005 | 57.83 | < 0.0001 |
| **AB** | 93.18 | 1 | 93.18 | 0.014 | 0.9070 |
| **AC** | 1238.92 | 1 | 1238.92 | 0.19 | 0.6710 |
| **AD** | 48808.90 | 1 | 48808.90 | 7.39 | 0.0158 |
| **BC** | 37424.75 | 1 | 37424.75 | 5.67 | 0.0310 |
| **BD** | 10441.61 | 1 | 10441.61 | 1.58 | 0.2277 |
| **CD** | 21935.28 | 1 | 21935.28 | 3.32 | 0.0883 |
| **$A^2$** | 1.775E+005 | 1 | 1.775E+005 | 26.89 | 0.0001 |
| **$B^2$** | 5.931E+005 | 1 | 5.931E+005 | 89.84 | < 0.0001 |
| **$C^2$** | 11841.97 | 1 | 11841.97 | 1.79 | 0.2004 |
| **$D^2$** | 18816.84 | 1 | 18816.84 | 2.85 | 0.1120 |
| **$R^2$=0.98** | | | | | |

Regresyon analizinden sonra hidrojen üretim hızının çalışılan parametrelerin bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\mathbf{HGR\,(mL/g.dak)} = -4619.76409 +5595.55547[A] +1196.03827[B] +189.64980[C]+59.83806[D]+4.82661[A][B]+21.99898[A][C]-55.23184[A][D] -9.67274[B][C]-2.04368[B][D]+3.70264[C][D]-6543.90287[A]^2-76.55298[B]^2 -16.90153[C]^2-3.40884[D]^2 \quad (4.3)$$

Genel olarak, önerilen modelin gerçek sisteme yeterli bir yaklaşım sağladığını kontrol etmek önemlidir. Önerilen model yeterli uyum göstermiyorsa, takılan yanıt yüzeyinin incelenmesi ve optimizasyonunun yanıltıcı sonuçlar vermesi muhtemeldir. Şekil 4.27a, tahmin edilen sonuçlara karşılık deneysel olarak elde edilen sonuçları göstermektedir. Normal olasılık grafiği, bir veri kümesinin yaklaşık olarak normal dağılıp dağılmadığını belirlemek için kullanılan grafiksel bir tekniktir. Grafikteki noktalar düz bir çizgi olarak gözlendiğinden veri dönüşümüne gerek olmadığı sonucuna varılabilir. Bu nedenle ikinci mertebeden modelden elde edilen deneysel verilerin tahmininin doğruluğunun oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Tahmini kalıntılar, model

yeterliliğinin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 4.27b, kalıntıların ± 3 arasında rastgele dağıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçların, ikinci dereceden denklem kullanılarak tahmin edilen deneysel verilerle uyumlu olduğu sonucuna varılabilir (Hasan ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2021).




Şekil 4.27. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b)tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki.

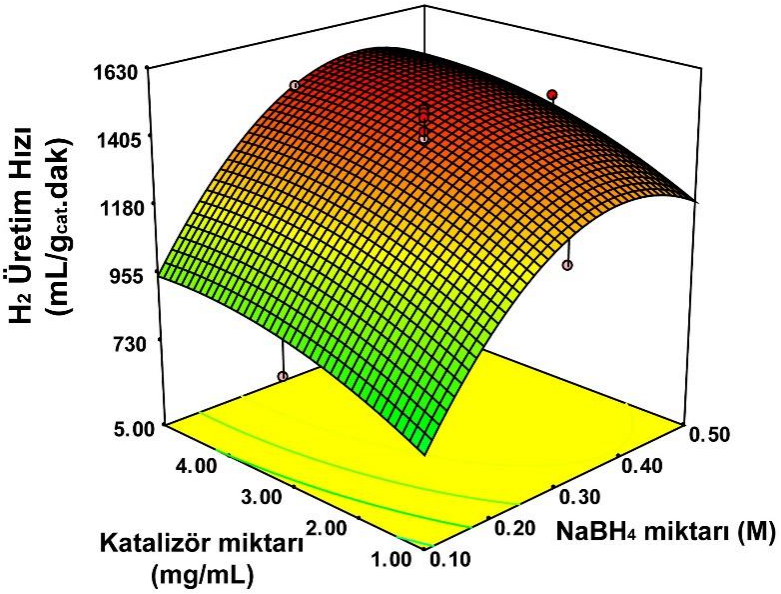
**Çalışılan parametrelerin etkisi:**

Hazırlanan manyetik nanopartiküller poli tannik asit ile kaplandıktan sonra $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile yüksek katalitik etki göstermesini beklediğimiz Co metali indirgenmiş (Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN) ve hidroliz reaksiyonlarında kullanıldığında bu reaskiyonunun daha kısa sürede tamamlandığı gözlemlenmiştir. $NaBH_4$ hidrolizi için MKT deneylerinden elde edilen ve parametrelerin simultane etkisini gösteren üç boyutlu grafikler Şekil 4.28 ve 4.29'da verilmiştir.

Sabit tepkime sıcaklığında (30°C) $NaBH_4$ miktarı ve katalizör miktarının $H_2$ üretim hızına etkisi Şekil 4.28'de verilmiştir. Hidrojen üretim hızı $NaBH_4$ miktarının 0.1 M'dan yaklaşık 0.4 M'a artması ile artış göstermiş, ancak daha sonra azalmıştır. Giderek artan $NaBH_4$ miktarı ile hidrojen üretim hızında azalma gözlemlenmiştir. Yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonu daha fazla hidrojen gaz çıkışına sebep olur, fakat bununla paralel olarak düşük çözünürlüğe sahip $NaBO_2$ oluşumuda da artış gösterir. Bununla birlikte fazla miktardaki $NaBH_4$, sulu ortam için yüksek alkalilik ve viskozite oluşturur; bu sayede katalizör aktif alanlarına veya aktif alanlardan çözelti içerisine kütle transferi zorlaşır.

$NaBH_4$ konsantrasyonunun $NaBH_4$ hidroliz hızı üzerindeki etkisi hakkında çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır (Nie ve ark., 2012; Ali ve ark., 2018; Shi ve ark., 2019). $NaBH_4$ konsantrasyonunun etkisi, farklı tipteki katalizörler için tam olarak aynı olmasa da, artan $NaBH_4$ miktarı ile hidrojen üretim hızının azalmasının ana nedeni, çözeltinin yüksek viskozitesinden kaynaklanmaktadır. Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri için, $NaBH_4$ konsantrasyonu yaklaşık 0.4 M'ı aştığında, ürün çözeltisinin yüksek viskozitesi kütle transferini geciktirecek ve bu da hidrojen üretim hızının düşmesine yol açacaktır.

Hidroliz tepkimesi davranışının değişen katalizör miktarı ile farklılaştığı bilinmektedir. Tepkime hızındaki bu değişimin katalizör miktarına ne düzeyde bağımlı olduğunun tespiti için katalizör miktarları 1 mg/mL- 5 mg/mL aralığında ayarlanarak hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.28). Katalizör miktarının artması ile reaktantların aktif bölgeler ile rast gelme ihtimali, azalan aktivasyon enerjisini aşabilecek molekül sayısı ve dolayısı ile ürün artmaktadır. Katalizör miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi o kadar açıktır ki, az miktarda katalizör bile Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörünün aktivitesini çok fazla arttırabilir. Hidrojen üretim hızı, katalizör miktarı ile genellikle artar. Çünkü artan katalizör miktarı ile tepkimenin gerçekleşeceği aktif merkezlerin sayısı artar. Bu sonuçlar hidrojen üretim hızının katalizör miktarı kontrol edilerek belirlenebileceğini göstermektedir (Ekinci ve ark., 2013). Belli bir noktadan sonra tepkimeye girecek $NaBH_4$ miktarı değişmediği için, yeterli aktif bölgeler sağlandıktan sonra katalizör miktarının daha fazla arttırılması üretilen hidrojen hacmini değiştirmeyeceğinden dolayı hidrojen üretim hızı azalmıştır.

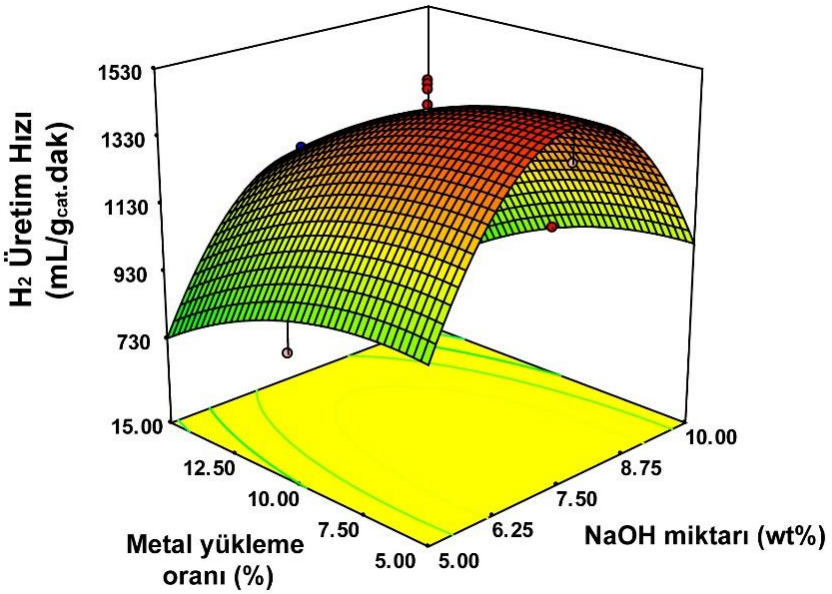



Şekil 4.28. $NaBH_4$ miktarı ve katalizör miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (%10 metal yükleme oranı ve wt%7.5 NaOH varlığında).

$NaBH_4$ sulu çözeltide kararlı değildir ve kendiliğinden hidrolize uğrar. NaOH genellikle kendinden hidrolizi engellemek için $NaBH_4$ sulu solüsyonu içine katılır. $B(OH)^{-4}$ çözünürlüğü artan pH ile azalır ve bunun sonucunda daha çok aktif bölge serbest kalır. Buna karşılık fazla miktarda NaOH ilavesi ise $OH^-$ iyonun kobalt aktif bölgelerine adsorbe olması nedeniyle veya yüksek pH değerlerinde düşük çözünürlüğe sahip $NaBO_2$'ların çökmesi sonucu katalitik aktivite olumsuz etkilenir (Hua ve ark., 2003; Nie ve ark., 2012). Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için, hidrojen üretim hızına NaOH miktarının etkisini değerlendirmek için ağırlıkça %5-%10 aralığında hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'da görüldüğü gibi, NaOH konsantrasyonu ağırlıkça %5'ten yaklaşık %8'e yükseldiğinde hidrojen üretim hızı hızlı bir şekilde artar. Daha sonra ilk artan NaOH konsantrasyonu hidrojen üretim hızında azalmaya neden olur.

Hidrolizi etkileyen önemli parametrelerden biri destek materyali üzerine indirgenen metal miktarıdır. Metal yükleme oranın etkisini incelemek için $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak %5, %10 ve %15 olacak şekilde Co metali indirgendi. Şekil 4.29, Co yükleme miktarının Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini gösterir. Aktif metal yüklemesi ağırlıkça yaklaşık %7 iken, katalizör numunesinin en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği görülebilir. Ağırlıkça % 5.0 olan katalizör numunesi, hafifçe daha düşük bir katalitik aktivite sergiler. Bununla birlikte, Co yükleme miktarı arttıkça katalizör numunesinin katalitik aktivitesi hızla

azalır. Bu, p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için bir yükleme eşiği olduğu anlamına gelir. Eşik değerinden daha yüksek yükleme miktarı, Co'ın dağılımını bozabilir ve katalizör maliyetini yükseltebilir (Rakap ve Özkar, 2009).




Şekil 4.29. NaOH miktarı ve metal yükleme oranının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (0.3 M $NaBH_4$ ve 3 mg/mL katalizör varlığında).

### 4.3.2. Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN'nin hidroliz reaksiyonunda kullanılması

Paladyum yüklü manyetik polimer nanopartikülleri kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz deneyleri için $NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı ve metal yükleme oranı parametreleri RSM kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışma değişkenlerinin bireysel ve etkileşimsel etkilerinden oluşan ikinci dereceden denklemi ortaya koymak için MKT kullanılmıştır. Deney tasarımı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 8'de verilmiştir. Kontrol edilemeyen faktörlerin hatasını azaltmak için tüm deneyler rastgele sırayla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.8. Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü kullanılarak gerçekleştirlen deneyler ve karşılık gelen yanıt

| **Deney no** | **$NaBH_4$ miktari** (wt%) | **NaOH miktarı (**wt%) | **Katalizör Miktarı** (mg/mL) | **Metal Yükleme Oranı (**%) | **HGR (mL/g.dak)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 5 | 1 | 2 | 2104.2 |
| 2 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5753.5 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5675.8 |
| 4 | 3 | 3 | 1 | 5 | 4315.6 |
| 5 | 1 | 1 | 5 | 2 | 2312.0 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 2 | 1025.5 |
| 7 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5669.8 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 2 | 823.4 |
| 9 | 3 | 3 | 5 | 5 | 5498.3 |
| 10 | 1 | 5 | 5 | 2 | 2528.1 |
| 11 | 1 | 5 | 5 | 8 | 3445.8 |
| 12 | 5 | 5 | 5 | 8 | 4168.6 |
| 13 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5601.2 |
| 14 | 3 | 1 | 3 | 5 | 5309.7 |
| 15 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3317.4 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 8 | 4149.3 |
| 17 | 5 | 5 | 1 | 8 | 3625.6 |
| 18 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5554.9 |
| 19 | 5 | 1 | 1 | 8 | 3392.9 |
| 20 | 5 | 1 | 5 | 2 | 3028.0 |
| 21 | 1 | 3 | 3 | 5 | 4944.1 |
| 22 | 1 | 1 | 1 | 8 | 2186.1 |
| 23 | 5 | 3 | 3 | 5 | 5733.9 |
| 24 | 5 | 1 | 1 | 2 | 1433.9 |
| 25 | 3 | 5 | 3 | 5 | 5889.3 |
| 26 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5672.8 |
| 27 | 3 | 3 | 3 | 8 | 5128.3 |
| 28 | 1 | 1 | 5 | 8 | 3093.6 |
| 29 | 1 | 5 | 1 | 8 | 2341.9 |
| 30 | 5 | 5 | 5 | 2 | 3257.2 |

Varyans analizini ve modelin regresyonunu içeren istatistiksel hesaplamalar, Design Expert programı tarafından gerçekleştirilmiştir**.** Elde edilen matematiksel eşitliğin geçerliliği, Çizelge 4.9'da verilen varyans analizi uygulanarak yapıldı. Deneysel veriler ve ikinci dereceden model arasında anlamlı uyum (p-değeri < 0.05) doğrulandı. Hesaplanan p değerine göre, etkisi araştırılan tüm çalışma parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilir**.**

Çizelge 4. 9. MKT için regresyon analiz sonuçları (Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN)

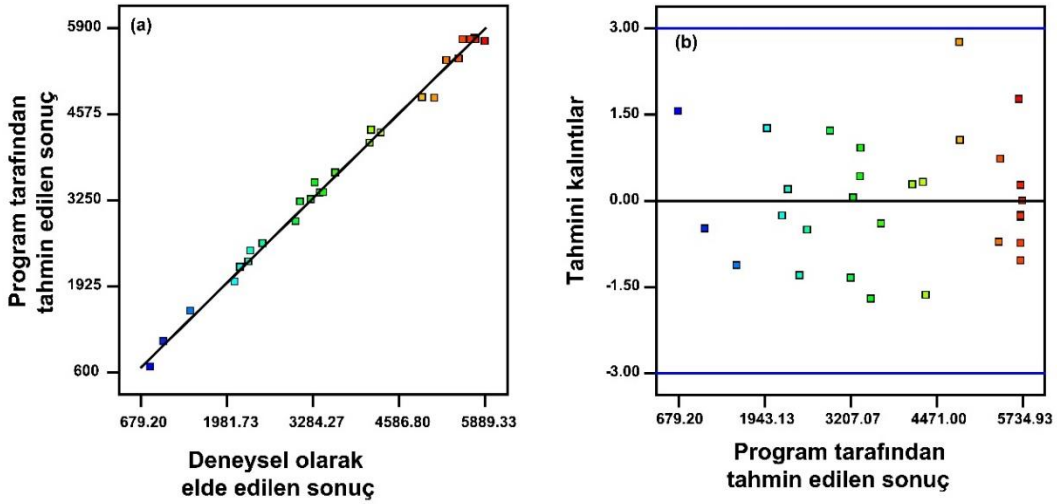
| Kaynak | Kareler Toplamı | df | Ortalam kare | F Değeri | p değeri (Prob > F) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 7.239E+007 | 14 | 5.171E+006 | 204.09 | < 0.0001 |
| **A-$NaBH_4$ miktarı** | 3.729E+006 | 1 | 3.729E+006 | 147.18 | < 0.0001 |
| **B-NaOH miktarı** | 3.923E+005 | 1 | 3.923E+005 | 15.48 | 0.0013 |
| **C-Katalizör Miktarı** | 5.816E+006 | 1 | 5.816E+006 | 229.56 | < 0.0001 |
| **D- Metal Yükleme Oranı** | 7.609E+006 | 1 | 7.609E+006 | 300.31 | < 0.0001 |
| **AB** | 3166.32 | 1 | 3166.32 | 0.12 | 0.7286 |
| **AC** | 57119.03 | 1 | 57119.03 | 2.25 | 0.1540 |
| **AD** | 80465.85 | 1 | 80465.85 | 3.18 | 0.0950 |
| **BC** | 12325.78 | 1 | 12325.78 | 0.49 | 0.4962 |
| **BD** | 19408.74 | 1 | 19408.74 | 0.77 | 0.3952 |
| **CD** | 3.684E+005 | 1 | 3.684E+005 | 14.54 | 0.0017 |
| **$A^2$** | 4.884E+005 | 1 | 4.884E+005 | 19.27 | 0.0005 |
| **$B^2$** | 78109.71 | 1 | 78109.71 | 3.08 | 0.0995 |
| **$C^2$** | 1.944E+006 | 1 | 1.944E+006 | 76.72 | < 0.0001 |
| **$D^2$** | 6.227E+006 | 1 | 6.227E+006 | 245.78 | < 0.0001 |
| **$R^2$=0.99** | | | | | |

Regresyon analizinden sonra HGR'nin $NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı ve metal oranının bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) gerçek değerleri ile Eşitlik 4.4'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}\mathbf{HGR(mL/g.dak)} = {} & -5203.68064 + 853.96769[A] + 373.54619[B] \\ & + 1775.56016[C] + 1997.11895[D] + 3.51688[A][B] - 14.93724[A][C] \\ & + 11.81938[A][D] - 6.93885[B][C] - 5.80480[B][D] - 25.28861[C][D] \\ & - 108.53776[A]^2 - 43.40767[B]^2 - 216.54526[C]^2 - 172.25789[D]^2\end{aligned} \quad (4.4)$$

Ayrıca modeli doğrulamak için istatistiksel olarak elde edilen grafikler kullanıldı. Model tarafından tahmin edilen değerler ile Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN kullanılarak elde edilen HGR için deneysel sonuçların karşılaştırması Şekil 4.30a'da sunulmaktadır. Gözlenen veriler tahmin edilen verilere oldukça yakındır, bu da önerilen modelin bağımsız parametreler ile HGR arasındaki korelasyonu tatmin edici bir şekilde tanımladığını gösterir (Ecer ve ark., 2020). Kalıntılar, model yeterliliğinin değerlendirilmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Tahmini kalıntıların, Şekil 4.30b'de ±3 aralığında gelişigüzel dağılmış olduğu gözlemlenmektedir. Burada, optimizasyon sonucu

elde edilen model eşitliğinin tahminlerle uyumlu olduğu sonucuna varılabilir (Ecer ve ark., 2018).




Şekil 4.30. a) Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tahmin edilen sonuçlar ve b) tahmin edilen sonuçlar ile tahmini kalıntılar arasındaki ilişki.

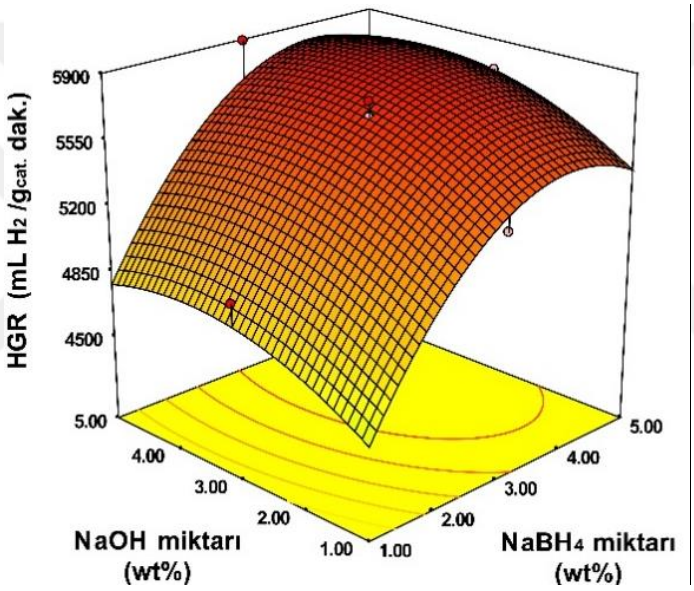
**Çalışılan parametrelerin etkisi:**

Poli tannik asit ile kaplanan manyetik nanopartiküllerin yüzeyine Pd metali indirgendi (Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN) ve $NaBH_4$ hidrolizinde katalizör olarak kullanıldı. Hidrolizi etkileyen parametrelerin simultane etkisini gösteren üç boyutlu grafikler Şekil 4.31 ve 4.32'de verilmiştir**.**

$NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi için benzer şekilde inhibitör olarak NaOH seçildi. NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisini gözlemlemek için NaOH miktarı ağırlıkça %1-5 aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de verilmiştir. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi için hidrojen üretim hızının, NaOH konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülebilir. NaOH konsantrasyonundaki artışla hidrojen üretim hızı artar. Yaklaşık olarak ağırlıkça %3'lük bir NaOH konsantrasyonunda maksimum bir değere ulaşır ve ardından Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için NaOH konsantrasyonunun daha da artmasıyla azalır (Ingersoll ve ark., 2007). Bu azalmanın nedeni muhtemelen, $OH^-$ iyonlarının hidroliz reaksiyonunda yer almasıdır, uygun bir NaOH konsantrasyonu artışı, katalize edilmiş $NaBH_4$ hidrolizini hızlandırabilir ve hidrojen üretim hızını artırabilir. Öte yandan, aşırı NaOH miktarı, $NaBO_2$ (hidroliz reaksiyonunun yan ürünü) çözünürlüğünün azalmasına ve ardından çözeltide çökelerek katalizör yüzeyine yapışmaya ve aktif bölgenin tıkanmasına yol

açacaktır. Sonuç olarak, $NaBH_4$'ün katalizör yüzeyi ile temasını azaltır ve hidroliz hızını azaltır (Yuan ve ark., 2012).

$NaBH_4$ miktarının HGR üzerine etkisi Şekil 4.31'de verilmiştir. Maksimum HGR'nin yaklaşık olarak ağırlıkça %4 $NaBH_4$'de elde edildiği gözlemlenmektedir. $NaBH_4$ miktarındaki daha fazla artış, daha yüksek viskozite nedeniyle hidrojen üretim hızında bir düşüşe neden olmuştur. Aşırı $NaBH_4$ konsantrasyonu, yakıt için yüksek viskoziteye neden olur, bu da $BH^-_4$ anyonlarının katalizör yüzeyine doğru kütle transferini önemli ölçüde azaltır. Bunun bir sonucu olarak, aktif yüzey alanının tıkanması nedeniyle katalizör aktif bölgelerindeki kütle transferi azalmıştır (Elçiçek ve ark., 2021).

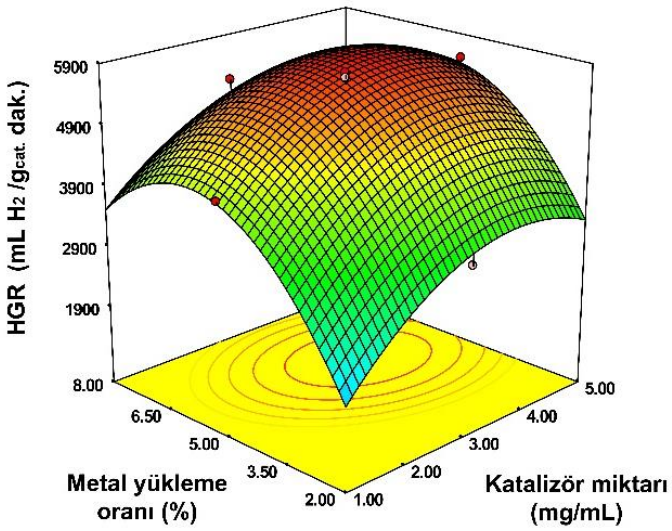



Şekil 4.31. NaOH miktarı ve $NaBH_4$ miktarının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (%5 metal yükleme oranı ve 3 mg/mL katalizör varlığında).

Katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisini araştırmak için katalizör miktarı 1-5 mg/mL aralığında değerlendirilmiştir (Şekil 4.32). Katalizör miktarı arttıkça $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonunun daha kısa sürede tamamlandığına dikkat edilmelidir. Yani katalizör miktarının arttırılması hidrojen üretim hızını olumlu yönde etkiler. Katalizör miktarının artması ile reaktantların aktif bölgeler ile rast gelme ihtimalini arttırdığından dolayı ürün miktarı artmaktadır. Katalizör miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi az miktarda katalizör kullanılarak bile Pd yüklü katalizörünün aktivitesini çok fazla arttırabilir. HGR, katalizör miktarı ile genellikle artar. Çünkü artan katalizör miktarı ile tepkimenin gerçekleşeceği aktif merkezlerin sayısı artar (İzgi ve ark.,

2019). Belli bir noktadan sonra tepkimeye girecek $NaBH_4$ miktarı sabit olduğu için, yeterli aktif bölgeler sağlandıktan sonra katalizör miktarının daha fazla arttırılması üretilen hidrojen hacmini değiştirmeyeceğinden dolayı HGR azalmıştır.

Son olarak destek materyali üzerine indirgenen metal miktarı HGR'yi etkileyen önemli bir parametre olarak değerlendirildi. Metal yükleme oranın etkisini incelemek için $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak %2-%8 olacak şekilde Pd yüklü katalizörler hazırlandı (Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN). Şekil 4.32, Pd yükleme miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisini gösterir. Aktif metal yüklemesi ağırlıkça yaklaşık %6 iken, katalizör numunesinin en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği görülebilir. Bununla birlikte, Pd yükleme miktarı arttıkça katalizör numunesinin katalitik aktivitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu, destek materyalinin bir yükleme eşiği olduğu anlamına gelir. Eşik değerinden daha yüksek yükleme miktarı, Pd'nin dağılımını bozabilir ve katalizör maliyetini yükseltebilir.




Şekil 4.32. Katalizör miktarı ve metal yükleme oranının hidrojen üretim hızına simultane etkisi (wt%3 $NaBH_4$ ve wt%3 NaOH varlığında).

### 4.4. Sonuçların Optimizasyonu

Sonuçların optimizasyonunda proses maliyeti önem arz etmektedir bu nedenle maliyetin düşük, verimin maksimum olduğu proses belirlenmelidir. İstenilen düzeyde verimin elde edilebilmesi için, araştırılan parametrelerinin ($NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı, sıcaklık v.s.) optimum seviyelerinin ortaya konulması

gerekmektedir. Klasik yöntemlerle bu optimum noktaları belirlemek birçok deney yapmayı gerektirdiği gibi zaman, işgücü ve maliyeti arttırmaktadır. Küçük ölçekli çalışmalarda kullanılan kimyasallar göz ardı edilebilecek düzeyde olsa da endüstriyel boyutlarda düşünüldüğünde iş gücü, enerji, zaman ve kimyasal sarfiyat da oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle optimizasyon prosedüründe seçilen aralıklar ve yapılan deneyler zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır. Proses parametrelerinin ($NaBH_4$ miktari, NaOH miktarı, katalizör miktarı, metal yükleme oranı, sıcaklık v.s.) optimum seviyeleri belirlenerek, istenilen kalite ve düzeyde verim gerçekleştirilebilir. Optimizasyon prosedüründe, MKT deneyleri sonucunda elde edilen quadratik model eşitliği oldukça önemlidir. Tez kapsamında değerlendilen 4 farklı katalizör için MKT' deki nümerik optimizasyon proses modelinde, yanıtın '*maksimum*' ve bütün parametre değerlerinin '*aralıkta*' olduğu optimizasyon prosedürü seçilmiştir. Kullanılan katalizörler için elde edilen optimum noktalar ve yanıtları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4. 10. Numerik analiz kullanılarak elde edilen optimum sonuçlar

| **Katalizör** | **Optimum Noktalar** | **Yanıt (HGR)** |
|---|---|---|
| Co@P4VP$_{GB}$@PMC | $NaBH_4$ miktarı:241.52mM,<br>NaOH miktarı:5wt%,<br>Katalizör miktarı:10.55mg<br>Sıcaklık: 58.9°C | 4499.1 mL/$g_{kat.}$ dak. |
| Pd@P4VP$_{GB}$@PMC | $NaBH_4$ miktarı:170.7mM,<br>NaOH miktarı:5.93wt%,<br>Katalizör miktarı:2.23mg/ml<br>Sıcaklık: 56.6°C | 8763.75 mL/$g_{kat.}$ dak |
| Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN | $NaBH_4$ miktari: 0.34M,<br>NaOH miktarı: 7.9wt%,<br>Katalizör miktarı: 3.84mg/mL<br>Metal yükleme oranı: 6.1% | 1540.4 mL/$g_{kat.}$ dak. |
| Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN | $NaBH_4$ miktari: 3.6 wt%,<br>NaOH miktarı: 2.77wt%,<br>Katalizör miktarı: 3.29 mg/mL<br>Metal yükleme oranı: 6.05% | 5891.34 mL/$g_{kat.}$ dak. |

$NaBH_4$ hidrolizi için önerilen model denklemini doğrulamak için, elde edilen optimum koşullarda doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçların model tarafından önerilene sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

### 4.5. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

İki farklı polimerik destek materyali ve bunların yüzeyine $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak indirgenen Co ve Pd destekli katalizörlerle farklı sıcaklıkta yapılan deneylerin sonuçları değerlendirilerek farklı katalizörlerle farklı sıcaklıklarda katalitik hidrolizi için tepkime başlangıcından sonuna kadar birim katalizör miktarı başına tepkimeye giren $NaBH_4$ mol sayıları hesaplanmıştır. Hız denklemi, çözelti sıcaklığı, katalizörün miktarı, NaOH ve $NaBH_4$ gibi farklı işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle sentezlenen katalizörler üzerinde $NaBH_4$ hidrolizinin kinetik çalışmalarıyla elde edildi. Katalitik hidroliz reaksiyonunda yer alan aktivasyon enerjisini belirlemek için farklı çözelti sıcaklıklarında $H_2$ üretim hızı ölçülmüştür. Elde edilen verilerin sıfırıncı ve birinci dereceden kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Böylece katalitik hidroliz tepkimelerinin kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

$NaBH_4$ hidrolizi karmaşık bir işlemdir ve dinamik faktörlerin HGR üzerindeki etkileri hakkında çok fazla bilgi elde edilebildiğinden bu işlemin kinetiğini araştırmak çok önemlidir. Sıcaklığın, katalizör miktarının, NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonlarının potansiyel etkileri göz önüne alındığında, güç yasası modeli kullanılarak reaksiyon hızı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$r = \frac{-4d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = A\ \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right][NaBH_4]^x[NaOH]^y[\text{Kat. miktarı}]^z \qquad (4.5)$$

Burada r, HGR'dir, A bir üstel faktörü, Ea görünen aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti, T, çözelti sıcaklığı ve x, y ve z, $NaBH_4$, NaOH ve katalizör miktarıyla ilişkili reaksiyon dereceleridir.

### 4.5.1. Sentezlenen katalizörünün kinetik analizi

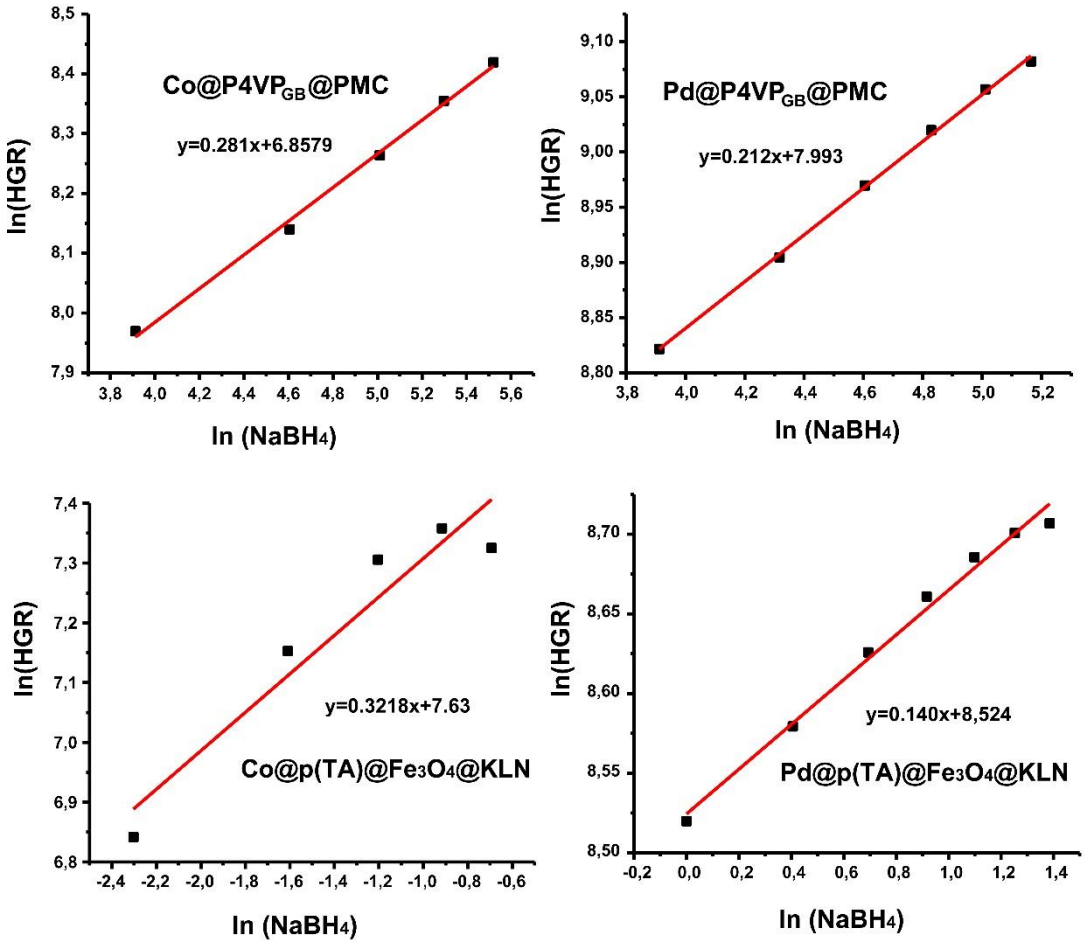
Co ve Pd destekli hazırlanan katalizörler kullanılarak $NaBH_4$ hidrolizinin $NaBH_4$, NaOH ve katalizör miktarına göre kaçıncı dereceden bağlı olduğunu tanımlamak için elde edilen optimum şartlar altında deneyler gerçekleştirlmiştir.

Alkali $NaBH_4$ çözeltisinin hidroliz reaksiyonunun $NaBH_4$ miktarına göre kaçıncı dereceden olduğunu belirlemek için elde edilen optimum şartlar altında farklı konsantrasyonlarda $NaBH_4$ çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

$$r \propto [NaBH_4]^x \tag{4.6}$$

$$\ln r = x \ln [NaBH_4] \tag{4.7}$$

Eşitlik 4.7'ye göre ln(HGR)'ye karşı ln ($NaBH_4$) ile çizilen grafiklerin eğimi ile reaksiyonun $NaBH_4$ miktarına göre kaçıncı dereceden bağlı olduğu elde edilmiştir. Şekil 4.33'te Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@TA@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@TA@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri için reaksiyonun kaçıncı dereceden $NaBH_4$ miktarına bağlı olduğu verilmiştir. Elde edilen şekilden Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz deneylerinin $NaBH_4$ miktarına göre reaksiyon dereceleri sırasıyla 0.281, 0.212, 0.321 ve 0.14 olarak elde edilmiştir.

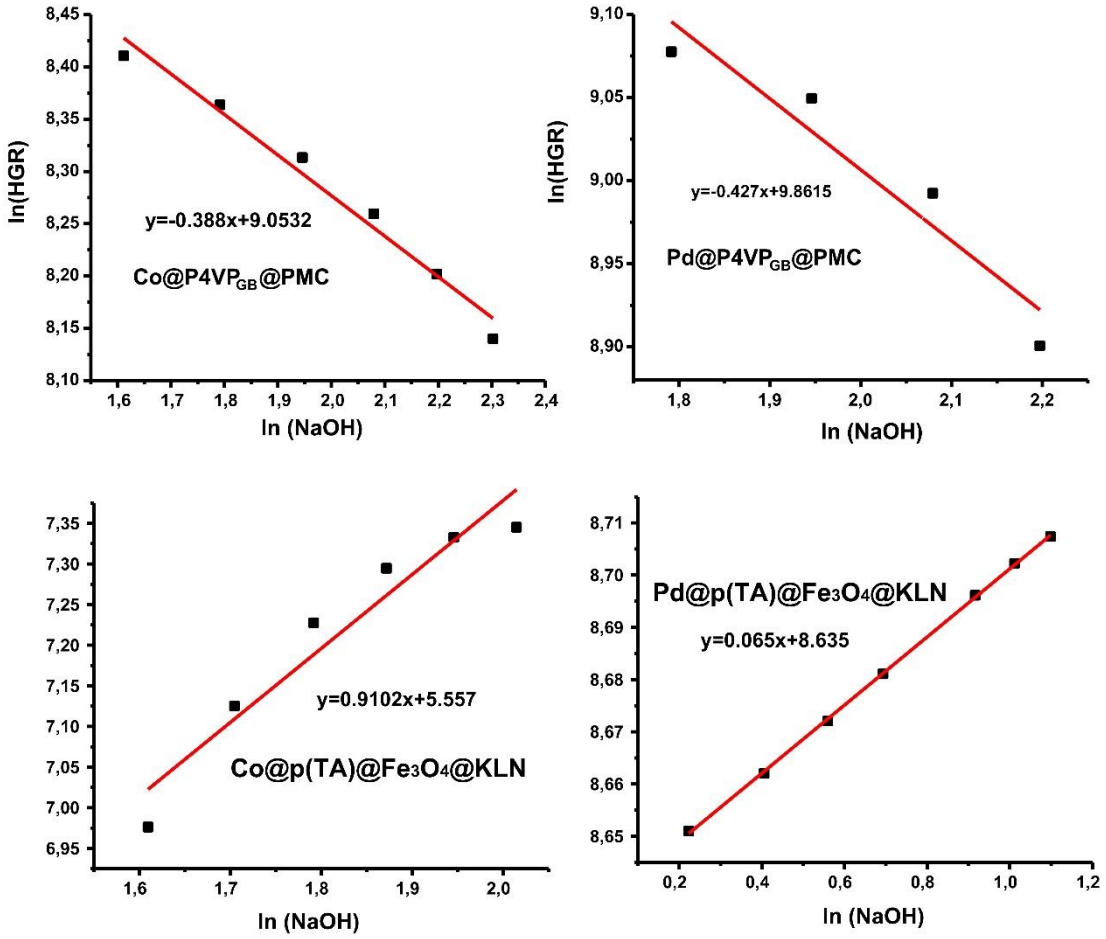



Şekil 4.33. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan $NaBH_4$ miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi.

Benzer şekilde alkali $NaBH_4$ çözeltisinin hidroliz reaksiyonunun NaOH miktarına göre kaçıncı dereceden kinetik modele uygun olduğunu belirlemek için elde edilen optimum şartlarda farklı NaOH miktarları kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Aşağıdaki eşitlik kullanlarak ln(HGR)'ye karşı ln(NaOH) grafiğe geçirildi (Şekil 4.34).

$$r \propto [NaOH]^y \tag{4.8}$$

$$\ln r = y \ln[NaOH] \tag{4.9}$$



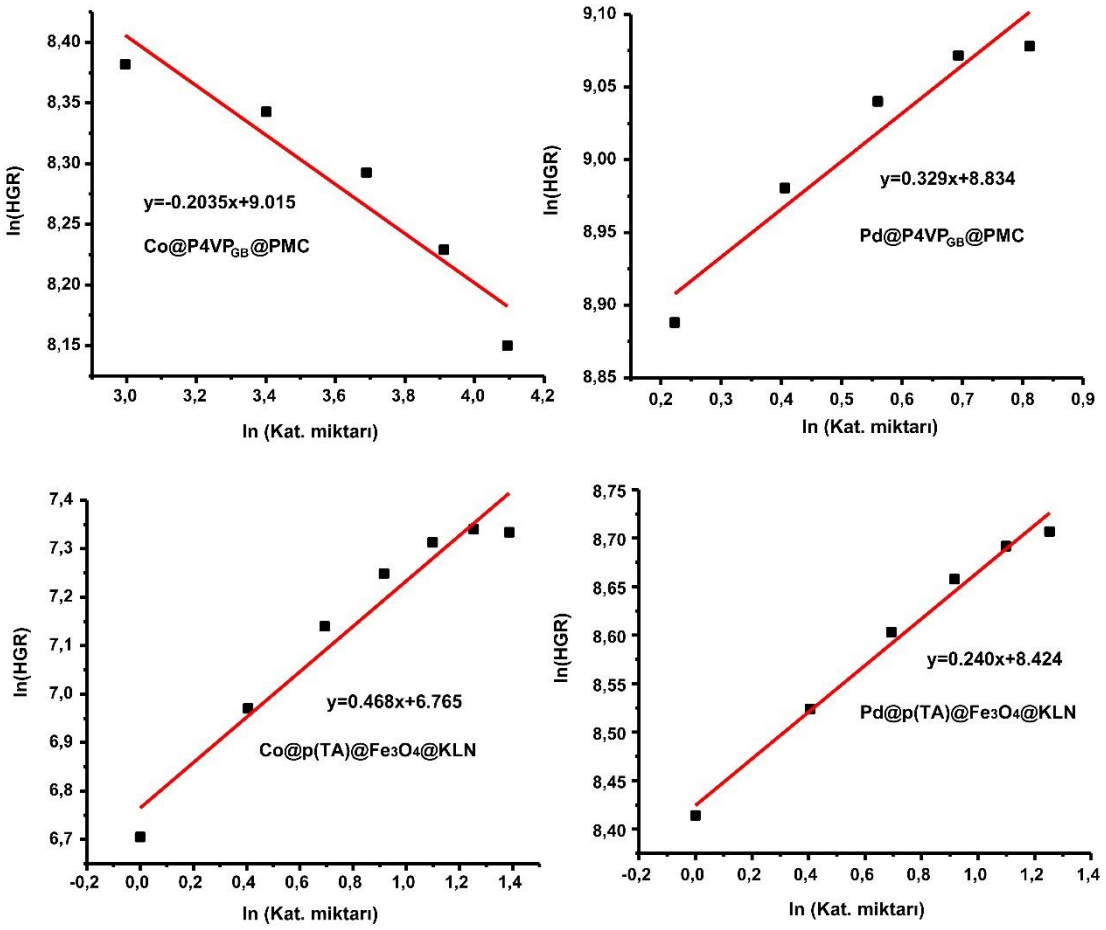

Şekil 4.34. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan NaOH miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi.

Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@Fe$_3$O$_4$@KLN ve Pd@p(TA)@Fe$_3$O$_4$@KLN katalizörleri kullanılarak optimum şartlarda gerçekleştirlen hidroliz deneylerinin NaOH miktarına göre reaksiyon dereceleri sırasıyla -0.388,-0.427, 0.91 ve 0.065 olarak elde edilmiştir.

Hidrolizi etkileyen bir diğer önemli parametre olan katalizör miktarına göre reaksiyonun kaçıncı dereden ilerlediğini belirlemek için Eşitlik 4.11 kullanıldı. ln(HGR)'ye karşı ln(Kat. Miktarı) grafiğinden reaksiyonun katalizör miktarına göre kaçıncı dereceden ilerlediği belirlendi (Şekil 4.35).

$$r \propto \left[\text{Kat. miktarı}\right]^{z} \tag{4.10}$$

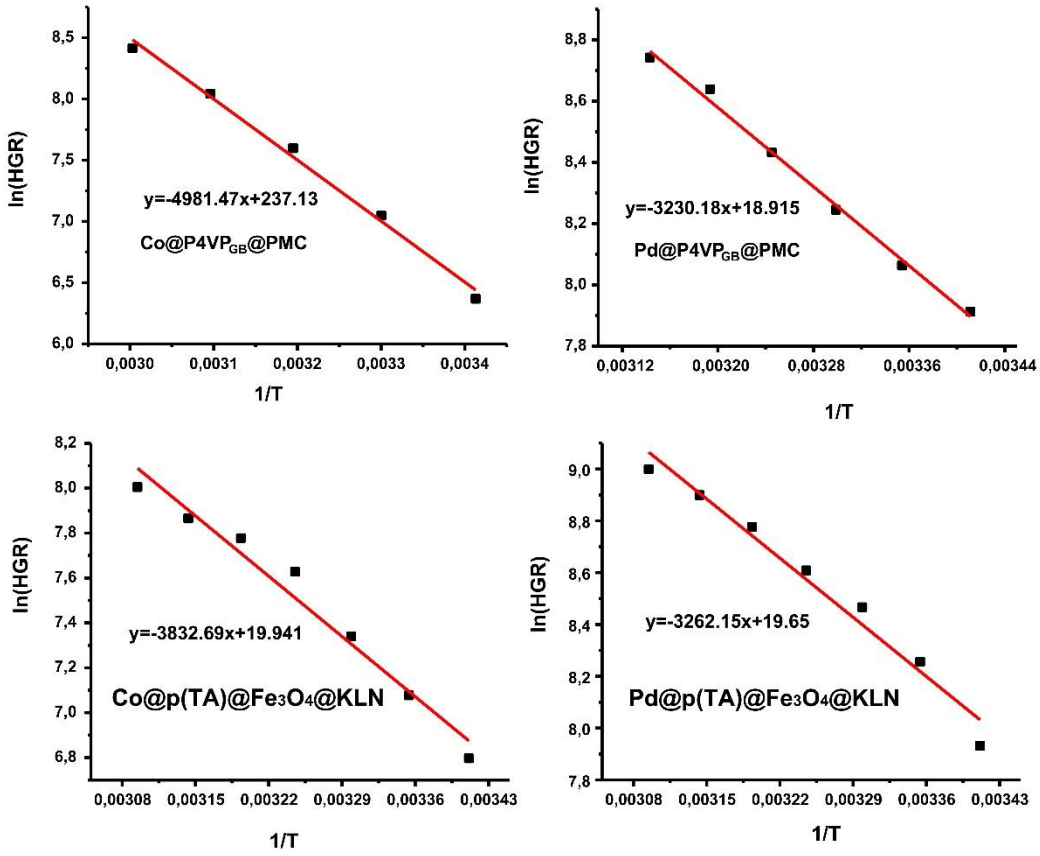
$$\ln r = z \ln\left[\text{Kat. miktarı}\right] \tag{4.11}$$




Şekil 4.35. Hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelerine etkisi.

Şekil 4.35 incelendiğinde Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri kullanılarak gerçekleştirlen hidroliz deneylerinin katalizör miktarına göre reaksiyon dereceleri sırasıyla -0.2035, 0.329, 0.468 ve 0.240 olarak elde edilmiştir.

Son olarak elde edilen katalizörler kullanılarak gerçekleştirlen hidroliz deneylerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. HGR için 20 - 60 °C aralığında farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda, katalizörler için Arrhenius eğrilerinden Ea değerleri hesaplanarak Şekil 4.36'da verilmiştir.




Şekil 4.36. Elde edilen katalizörlerin katalitik aktivitelerine sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.36'da görüldüğü gibi elde edilen Co ve Pd destekli katalizörlerinin $NaBH_4$ hidrolizi için farklı sıcaklıklarda aktivite testleri yapılmış ve reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını açıklayan Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ea değeri Co@P4VP$_{GB}$@PMC için 41.4 kj/mol, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC için 26.85 kj/mol, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 31.85 kj/mol ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 27.12 kj/mol olarak elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen kinetik çalışmalar neticesinde elde edilen reaksiyon hız denklikleri Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri için sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$r = A\exp\left[\frac{-41.4}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.29}\left[NaOH\right]^{-0.39}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{-0.20} \quad (4.12)$$

$$r = A\exp\left[\frac{-26.85}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.21}\left[NaOH\right]^{-0.43}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.33} \quad (4.13)$$

$$r = A\exp\left[\frac{-31.85}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.32}\left[NaOH\right]^{0.91}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.47} \quad (4.14)$$

$$r = A\exp\left[\frac{-27.12}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.14}\left[NaOH\right]^{0.06}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.24} \quad (4.15)$$

$NaBH_4$ miktarına göre sıfırıncı dereceden gerçekleşen reaksiyon kinetiği için $NaBH_4$ miktarından bağımsız bir reaksiyon gerçekleştiği söylenebilir. Bu durum, katalizör yüzey alanına absorplanan $BH_4^-$ miktarının $NaBH_4$ miktarıyla değişmediği ve yüzeyin absorplanan türler ile doygun olduğu varsayımıdır. Bu durumda reaksiyon hızını belirleyen basamağın hidroliz aşaması olduğu söylenebilir. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği için ise katalizör aktif bölgelerinde $BH_4^-$ iyonları ile tam olarak doygun hale ulaşmadığı ve reaksiyon hızını belirleyen aşamasının kütle transfer aşaması olduğu gerçeğidir (Demirci ve Miele, 2014; Aydın, 2016).

$NaBH_4$'ün sulu çözeltilerinin pH değeri 9'un altındayken kararlı değildir. $NaBH_4$'ün self hidrolizini engellemek için çözeltiye NaOH eklenerek pH değeri 9'un üzerine çekilir. Literatürde genel kanı NaOH konsantrasyonunun artmasıyla HGR'nin düştüğü olsada bu sodyum hidroksitin hidroliz reaksiyonu için gerekli olmadığı anlamına gelmez. Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörler için elde edilen *y* değerlerinin negatif olması, artan NaOH konsantrasyonunun reaksiyon hızına ters etki ettiğini göstermektedir. Literatürde gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda NaOH derişiminin negatif etkisine sıklıkla rastlanmaktadır. NaOH derişiminin artması hem vizkoziteyi arttırdığından hem de hidroksil iyonlarının $BH_4^-$ iyonları ile katalizör yüzeyine absorplanmada rekabet halinde olmasından dolayı artan NaOH derişimi genellikle reaksiyon hızını olumsuz etkilemiştir (Manna ve ark., 2014; Aydın, 2016). Ancak her zaman artan NaOH derişimi hızı olumsuz etkilemez. NaOH derişiminin reaksiyon hızını etkilemediği çalışmaların yanı sıra olumlu etkisi olduğu da görülmektedir. Hidroksil iyonları ile ortamda bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların çözelti ile katalizör yüzeyinin temasını arttırarak hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı etki yaptığı söylenmektedir (Ding ve ark., 2010).

Sentezlenen Co ve Pd destekli katalizörler için Ea değerleri Co@P4VP$_{GB}$@PMC için 41.4 kj/mol, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC için 26.85 kj/mol, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 31.85 kj/mol ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 27.12 kj/mol olarak elde edilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin nispeten düşük değerlerde olması $NaBH_4$ hidrolizinin sıcaklık

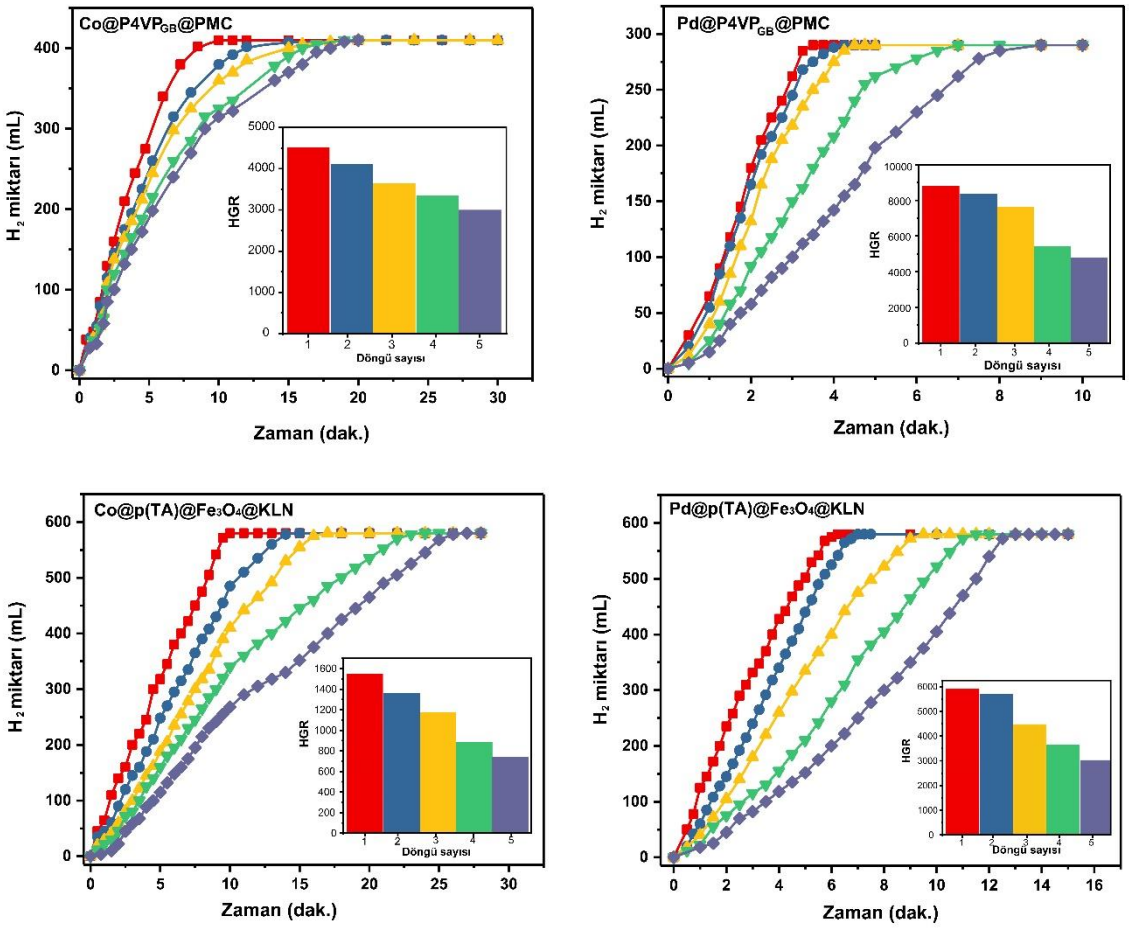
değişimlerinden çok fazla etkilenmeyeceğini ve bundan dolayı düşük sıcaklıklarda da katalizör performansının yeterli düzeyde olacağını göstermektedir. Çizelge 4.11'de verildiği gibi farklı katalizörler tarafından katalize edilen $NaBH_4$ hidrolizinin aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldığında, sentezlenen katalizörlerin hem metal hem de metal olmayan katalizörlerde nispeten daha düşük bir aktivasyon enerjisi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, $NaBH_4$ hidrolizinin hidrojen üretimi için katalizör olarak Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN üstünlüğünü açıkça vurgulamaktadır.

Çizelge 4.11. Farklı metal katalizörler tarafından katalize edilen $NaBH_4$'ün hidrolizi için aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

| **Katalizör** | **HGR** | **Ea (kj/mol)** | **Referans** |
|---|---|---|---|
| Co–B-50GO | 14.34 L/$g_{Co}$ dak | 26.2 | (Ding ve ark., 2010) |
| p(AMPS)/Co | 0.937 L/$g_{Co}$ dak | 38.14 | (Sahiner ve ark., 2011) |
| Active carbon/Co | 0.07 L/$g_{kat.}$ dak | 45.64 | (Ye ve ark., 2007) |
| M@p(4-VP) + C4@Co | 8.46 L/$g_{Co}$ dak | 22.8 | (Sahiner ve Yasar, 2016) |
| $Au_{50}Ni_{50}$ BNPs | 2597 mL/$g_{kat.}$ dak | 30.3 | (Wang ve ark., 2014) |
| p(AAGA)–Co | 3019 mL/$g_{Co}$ dak | 26.62 | (Sahiner ve ark., 2012) |
| Co–Pd–B | 2920 mL/$g_{kat.}$ dak | 36.36 | (Zhao ve ark., 2012) |
| Pd/$Co_3O_4$ | 2109 mL/$g_{kat.}$ dak | 65.82 | (Bozkurt ve ark., 2018) |
| Ni–Fe–B-60 | 4320 mL/$g_{kat.}$ dak | 33.7 | (Guo ve ark., 2018) |
| Co–P/Cu sheet | 1647.9 mL/$g_{kat.}$ dak | 47.0 | (Wang ve ark., 2015) |
| Co/N-HNTs | 343.9 mL/$g_{kat.}$ dak | 15.42 | (Zhao ve ark., 2016) |
| Co@P4VPGB@PMC | 4499.1 mL/$g_{kat.}$ dak | 41.4 | Bu çalışma |
| Pd@P4VPGB@PMC | 8763.8 mL/$g_{kat.}$ dak | 26.85 | Bu çalışma |
| Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN | 1540.4 mL/$g_{kat.}$ dak | 31.85 | Bu çalışma |
| Pd@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN | 5891.4 mL/$g_{kat.}$ dak | 27.12 | Bu çalışma |

## 4.6. Katalizörlerin Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği

Herhangi bir katalizör sisteminin potansiyel önemini belirlemek için, katalizörün yeniden kullanılabilirliği önemli bir husustur. Bir katalizörün tekrar tekrar kullanılmasının, bir kimyasal reaksiyonun genel işlem maliyetini düşürmesi beklenir. Bu nedenle, tez kapsamında kullanılan katalizörler için elde edilen optimum şartlar altında deneyler beş kez tekrarlanarak, kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Şekil 4.37, katalizörlerin döngüler arttıkça değişen katalitik aktivitesini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, hidrojen üretim hızının 5 döngüden sonra azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.37'deki sonuçlara dayanarak, hidrojen üretim hızının Co@P4VP$_{GB}$@PMC için 3148,2 mL/$g_{kat.}$ dak, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC için 4758,88 mL/$g_{kat.}$ dak, Co@ p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 734,26 mL/$g_{kat.}$ dak ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN için 3000,71 mL/$g_{kat.}$ dak'ya ulaştığı görülebilir. Buda kullanılan katalizörlerin 5 döngüden sonra katalitik aktivitelerini önemli ölçüde koruduklarını gösterir. HGR'de meydana gelen düşüşün muhtemel sebeblerinden biri borat yan ürünlerinin adsorpsiyonundan dolayı yüzeyin zehirlenmesinden katalizörün deaktivasyonu veya metal nanoparçacıkların aglomerasyonu olabilir (Demirci ve Miele, 2010). Diğer bir sebebi, hidroliz reaksiyonunu olumsuz etkileyebileceği bilinen daha yüksek hacim, daha fazla borat yan ürünleri, artan viskozite gibi çözelti özelliklerindeki değişiklikler olabilir (Kahri ve ark., 2016).




Şekil 4. 37. Optimum şartlarda 5 döngü boyunca katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği (İç metin: her döngüden sonra hidrojen üretim hızı).

# 5. SONUÇ

Son yıllarda, sodyum borohidrür hidrolizi için katalizör sistemlerinin sentezi ve karakterizasyonunda büyük çaba harcanmıştır. Araştırmacılar tarafından sıklıkla çalışılmasına rağmen, şimdiye kadar, reaksiyon hızının katalizör miktarı, $NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı ve farklı katalizörlere bağımlılığını tatmin edici bir şekilde tanımlayabilecek bir model rapor edilmemiştir. $NaBH_4$ hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen üretimini sağlayan ve tez kapsamında detaylı olarak verilen çok sayıda katalizörün varlığı bilinmektedir. Katalizörler için önemli olan katalitik ömür ve katalitik etkinlik, tepkime gerçekleştikten sonra kolay ayrılabilme, sentezinin kolay ve düşük maliyetli olması gibi özellikler dikkate alındığında hidroliz tepkimesi için yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin ~%95'ine sahip olması $NaBH_4$ gibi bir bor bileşiğinin hidrolizinden hidrojenin üretilmesi çalışmayı ülkemiz açısından daha önemli kılmaktadır. Katalizör sistemlerinin endüstri ve malzeme biliminin öneminden dolayı tez kapsamında, farklı polimerik destek materyalleri sentezlenmiş ve benzer tepkimelerde katalitik etkinliğinin yüksek olduğu iyi bilinen Kobalt (Co) ve Paladyum (Pd) metalleri $NaBH_4$ yöntemi kullanılarak indirgenerek katalizörler hazırlanmıştır. Hidroliz reaksiyonunu etkilediği bilinen $NaBH_4$ miktarı, NaOH miktarı, katalizör miktarı, sıcaklık gibi parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörler analitik yöntemler yardımıyla tanımlanmış ve $NaBH_4$ hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği ortaya konmuştur. Sonuç olarak tez kapsamında elde edilen veriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Sentezlenen iki polimerik materyallerden ilki için pomza minerallerinin (PMC) yüzeyinde çapraz bağlı jel polimer fırçalar ($P4VP_{GB}$@PMC) sentezlenmiş ve daha sonra $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile Kobalt (Co) ve Paladyum (Pd) yüklü katalizörler elde edilmiştir. İkinci polimerik materyal için kaolin (KLN) kiline öncelikle ikili çöktürme yöntemi kullanılarak magnetik özellik kazandırılmış ve ardından bu manyetik partiküllerin yüzeyi poly tannik asit (p(TA)) ile polimerize edilmiştir. Benzer şekilde $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile Co ve Pd yüklü katalizörler elde edilmiştir.
- Destek malzemesi olarak kullanılan malzemeler ve sentezlenen katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri FTIR, SEM, EDX, XRD, XPS, BET ve VSM

gibi teknikler kullanılarak aydınlatılmış ve ayrıca farklı metal oranlarında sentezlenen katalizörlerin metal içerikleri ICP-MS ile belirlenmiştir.

- Hidrojen üretimini etkileyen en önemli parametrelerin ($NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, indirgenen metal miktarı, sıcaklık gibi) optimizasyonu için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmış ve model eşitliği sayesinde parametrelerin optimum noktaları belirlenmiştir. Elde edilen optimum noktalar Çizelge 4.10'da verilmiştir.
- Hidrojen üretim hızı Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri için optimum şartlar altında 4499.1 mL/$g_{kat.}$ dak, 8763.8 mL/$g_{kat.}$ dak, 1540.4 mL/$g_{kat.}$ dak ve 5891.4 mL/$g_{kat.}$ dak olarak elde edilmiştir.
- Varyans analizinden $R^2$ değerlerinin Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz deneyleri için sırasıyla 0.97, 0.98, 0.98 ve 0.97 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, istatistiksel ve matematiksel bir araç olan cevap yüzey yönteminin hidroliz çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.
- $NaBH_4$'ün sulu alkali çözeltisinin katalitik hidrolizinin kinetiği, reaksiyon derecesi ve görünen aktivasyon enerjisi sentezlenen katalizörler kullanılarak incelenmiştir. Hidrojen üretim hızı, bir güç yasasına göre tanımlanmış ve Co@P4VP$_{GB}$@PMC, Pd@P4VP$_{GB}$@PMC, Co@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN ve Pd@p(TA)@$Fe_3O_4$@KLN katalizörleri için sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$1.)\ r = A\exp\left[\frac{-41.4}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.29}\left[NaOH\right]^{-0.39}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{-0.20}$$

$$2.)\ r = A\exp\left[\frac{-26.85}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.21}\left[NaOH\right]^{-0.43}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.33}$$

$$3.)\ r = A\exp\left[\frac{-31.85}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.32}\left[NaOH\right]^{0.91}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.47}$$

$$4.)\ r = A\exp\left[\frac{-27.12}{RT}\right]\left[NaBH_4\right]^{0.14}\left[NaOH\right]^{0.06}\left[\text{Kat. miktarı}\right]^{0.24}$$

- $NaBH_4$'ün hidrolizi ile hidrojen üretiminde kullanılan katalizörler için elde edilen optimum şartlar altında tekrar kullanılabilirlik performansları gerçekleştrilmiş ve nanokatalizörlerin 5 döngüden sonra katalitik aktivitelerini önemli ölçüde korudukları görülmüştür.

## KAYNAKLAR


Aceves, S. M., Petitpas, G., Espinosa-Loza, F., Matthews, M. J., Ledesma-Orozco, E., 2013. Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels. ***international journal of hydrogen energy***, **38:** 2480-2489.

Afonso, G., Bonakdarpour, A., Wilkinson, D. P., 2013. Hydrogen Storage Properties of the Destabilized 4NaBH4/5Mg2NiH4 Composite System. ***The Journal of Physical Chemistry C***, **117:** 21105-21111.

Akbayrak, S., Kaya, M., Volkan, M., Özkar, S., 2014. Palladium (0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite: a highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. ***Applied Catalysis B: Environmental***, **147:** 387-393.

Aksungur, M., Ak, O., Özdemir, A., 2011. Nehir Tipi Hidroelektrik Santrallerinin Sucul Ekosisteme Etkisi: Trabzon Örnegi. ***Journal of FisheriesSciences. com***, **5:** 79.

Aktaş, N., 2005. Optimization of biopolymerization rate by response surface methodology (RSM). ***Enzyme and Microbial Technology***, **37:** 441-447.

Ali, F., Khan, S. B., Asiri, A. M., 2018. Enhanced H2 generation from NaBH4 hydrolysis and methanolysis by cellulose micro-fibrous cottons as metal templated catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **43:** 6539-6550.

Ali, M. E., Rahman, M. M., Sarkar, S. M., Hamid, S. B. A., 2014. Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions. ***Journal of Nanomaterials***, **2014:** 192038.

Altun, S., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Özacar, M., 2015. A facile and effective immobilization of glucose oxidase on tannic acid modified CoFe2O4 magnetic nanoparticles. ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, **136:** 963-970.

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 borohydride solution and Ru catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **25:** 969-975.

Andersson, J., Grönkvist, S., 2019. Large-scale storage of hydrogen. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **44:** 11901-11919.

Andrieux, J., Swierczynski, D., Laversenne, L., Garron, A., Bennici, S., Goutaudier, C., Miele, P., Auroux, A., Bonnetot, B., 2009. A multifactor study of catalyzed hydrolysis of solid NaBH4 on cobalt nanoparticles: Thermodynamics and kinetics. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **34:** 938-951.

Askari, M., Mirzaei Mahmoud Abadi, V., Mirhabibi, M., Dehghani, P., 2015. Hydroelectric Energy Advantages and Disadvantages. ***American Journal of Energy Science***, **2:** 17-20.

Atacan, K., Özacar, M., Özacar, M., 2018. Investigation of antibacterial properties of novel papain immobilized on tannic acid modified Ag/CuFe2O4 magnetic nanoparticles. ***International Journal of Biological Macromolecules***, **109:** 720-731.

Aydın, M., 2016. ***Sodyum Borhidrür'ün Hidroliz Reaksiyonu İçin Etkin Co-Ti-B Üçlü Katalizörlerin Hazırlanması ve Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi*** (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Aydin, M., Hasimoglu, A., Bayrak, Y., Ozdemir, O. K., 2015. Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst powder for hydrogen generation of sodium borohydride. ***Journal of Renewable and Sustainable Energy***, **7:** 013117.

Aziz, M., Ismail, A. F., 2017. Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), ***Membrane Characterization*** (Editör: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe). Elsevier, 81-93.

Banse, B. A., Koel, B. E., 1990. Interaction of oxygen with Pd(111): High effective O2 pressure conditions by using nitrogen dioxide. ***Surface Science***, **232:** 275-285.

Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., Klok, H.-A., 2009. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. ***Chemical Reviews***, **109:** 5437-5527.

Barbier, E., 2002. Geothermal energy technology and current status: an overview. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, **6:** 3-65.

Bartkus, T. P., T'Ien, J. S., Sung, C.-J., 2013. A semi-global reaction rate model based on experimental data for the self-hydrolysis kinetics of aqueous sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **38:** 4024-4033.

Batista, F. A., Nascimento, S. Q., Sousa, A. B., Júnior, E. F. R., de Almeida Pereira, P. I., Fontenele, V. M., Silva Filho, E. C., Magalhães, J. L., Luz, R. A. S., Cantanhêde, W., Mendes, A. N., 2019. Synthesis, characterization and electrochemical properties of composites synthesized from silver-tannic acid hybrid nanoparticles and different clays. ***Applied Clay Science***, **181:** 105219.

Bayrakçeken, H., Kuş, R., 2006. Taşıtlarda Kullanılan Alternatif Yakıtlar. ***Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi***, **6:** 125-144.

Berthomieu, C., Hienerwadel, R., 2009. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. ***Photosynthesis Research***, **101:** 157-170.

Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. ***Talanta***, **76:** 965-977.

Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A. B., 2018. Hydrogen generation from sodium borohydride with Ni and Co based catalysts supported on Co3O4. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **43:** 22205-22214.

Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A. B., 2019. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co3O4. ***Energy***, **180:** 702-713.

Brack, P., Dann, S. E., Wijayantha, K. G. U., 2015. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH4) solutions. ***Energy Science & Engineering***, **3:** 174-188.

Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., 2003. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. ***Catalysis Today***, **77:** 299-314.

Cen, L., Neoh, K. G., Kang, E. T., 2004. Antibacterial activity of cloth functionalized with N-alkylated poly(4-vinylpyridine). ***Journal of Biomedical Materials Research Part A***, **71A:** 70-80.

Cento, C., Gislon, P., Prosini, P., 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH4. ***International journal of hydrogen energy***, **34:** 4551-4554.

Chen, C., Geng, X.-w., Pan, Y.-h., Ma, Y.-n., Ma, Y.-x., Gao, S.-z., Huang, X.-j., 2020. Synthesis and characterization of tannic acid–PEG hydrogel via Mitsunobu polymerization. ***RSC Advances***, **10:** 1724-1732.

Chen, J., Zhong, J., Guo, Y., Chen, L., 2015. Ruthenium complex immobilized on poly(4-vinylpyridine)-functionalized carbon-nanotube for selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran. ***RSC Advances***, **5:** 5933-5940.

Chinnappan, A., Jadhav, A. H., Puguan, J. M. C., Appiah-Ntiamoah, R., Kim, H., 2015. Fabrication of ionic liquid/polymer nanoscale networks by electrospinning and chemical cross-linking and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH4. ***Energy***, **79:** 482-488.

Crisafulli, C., Scirè, S., Salanitri, M., Zito, R., Calamia, S., 2011. Hydrogen production through NaBH4 hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **36:** 3817-3826.

Cuthbert, J., Yerneni, S. S., Sun, M., Fu, T., Matyjaszewski, K., 2019. Degradable Polymer Stars Based on Tannic Acid Cores by ATRP. ***Polymers***, **11:** 752.

Daana, J., 2018. ***Tannik asit modifiyeli manyetik nanotanecikler üzerine γ-glutamil transpeptidazin kovalent immobilizasyonu*** (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Demirbas, A., 2007. Storage and Transportation Opportunities of Hydrogen. ***Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy***, **2:** 287-295.

Demirci, S., 2011. ***Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu ile silikon disk yüzeyine kovalent bağlı poli[(ar-vinilbenzil)trimetilamonyum klorür] fırça sentezi ve DNA immobilizasyonunda kullanımı*** (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Demirci, U. B., Miele, P., 2010. Cobalt in NaBH4 hydrolysis. ***Physical Chemistry Chemical Physics***, **12:** 14651-14665.

Demirci, U. B., Miele, P., 2014. Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. ***Comptes Rendus Chimie***, **17:** 707-716.

Dillon, A. C., Jones, K., Bekkedahl, T., Kiang, C., Bethune, D., Heben, M., 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. ***Nature***, **386:** 377-379.

Dincer, I., 2012. Green methods for hydrogen production. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **37:** 1954-1971.

Dincer, I., Joshi, A. S. 2013. ***Solar based hydrogen production systems*** Springer,

Dinçer, F., İpek, A., Yılmaz, Ş., Çıngı, A., 2017. Hidrolik enerjisinden yararlanmada ülkemiz ve gelişmiş ülkelerin mevcut durumlarının analizi. ***Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi***, **8:** 555-561.

Ding, X.-L., Yuan, X., Jia, C., Ma, Z.-F., 2010. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt–Copper–Boride (Co–Cu–B) catalysts. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **35:** 11077-11084.

Dönmez, F., Ayas, N., 2021. Synthesis of Ni/TiO2 catalyst by sol-gel method for hydrogen production from sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **46:** 29314-29322.

Dragan, M., 2022. Hydrogen Storage in Complex Metal Hydrides NaBH4: Hydrolysis Reaction and Experimental Strategies. ***Catalysts***, **12:** 356.

Dursun, N., Gülşen, H., 2019. Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı. ***Journal of the Institute of Science and Technology***, **9:** 66-75.

Ecer, Ü., 2015. ***Sulu ortamlarda bulunan Pb(II) iyonlarının doğal polyporus squamosus biyosorbenti ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının cevap yüzey yöntemi (CYY) İle optimizasyonu*** (Yüksek Lisan Tezi). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, van.

Ecer, Ü., Şahan, T., Zengin, A., 2021. Synthesis and characterization of an efficient catalyst based on MoS2 decorated magnetic pumice: An experimental design study for methyl orange degradation. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, **9:** 105265.

Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., Şahan, T., 2018. Highly efficient Cd(II) adsorption using mercapto-modified bentonite as a novel adsorbent: an experimental design application based on response surface methodology for optimization. ***Water Science and Technology***, **78:** 1348-1360.

Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., Şahan, T., 2020. Effective clay material enriched with thiol groups for Zn (II) removal from aqueous media: A statistical approach based on response surface methodology. ***MANAS Journal of Engineering***, **8:** 125-131.

Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., Şahan, T., 2020. Investigation of Mercury(II) and Arsenic(V) adsorption onto sulphur functionalised pumice: a response surface approach for optimisation and modelling. ***International Journal of Environmental Analytical Chemistry***, 1-21.

Ecer, Ü., Zengin, A., Şahan, T., 2021. Magnetic clay\zeolitic imidazole framework nanocomposite (ZIF-8@Fe3O4@BNT) for reactive orange 16 removal from liquid media. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, **630:** 127558.

Ekinci, A., Şahin, Ö., Saka, C., Avci, T., 2013. The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co–W–B catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH4. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **38:** 15295-15301.

Elçiçek, H., Erol, M., Özdemir, O. K., 2021. Preparation of highly efficient NiB catalyst via triton-stabilized for alkaline NaBH4 hydrolysis reaction. ***International Journal of Energy Research***, **45:** 14644-14657.

Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F., 2014. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, **39:** 748-764.

Erdemir, S., 2007. ***Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinn İncelenmesi*** (Doktora). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Field, C. B., Campbell, J. E., Lobell, D. B., 2008. Biomass energy: the scale of the potential resource. ***Trends in Ecology & Evolution***, **23:** 65-72.

Frost, R., 1997. The structure of the kaolinite minerals—a FT-Raman study. ***Clay Minerals***, **32:** 65-77.

Guo, J., Hou, Y., Li, B., 2018. Facile synthesis of a hollow Ni–Fe–B nanochain and its enhanced catalytic activity for hydrogen generation from NaBH4 hydrolysis. ***RSC Advances***, **8:** 25873-25880.

Guo, J., Wang, B., Yang, D., Wan, Z., Yan, P., Tian, J., Isimjan, T. T., Yang, X., 2020. Rugae-like Ni2P-CoP nanoarrays as a bi-functional catalyst for hydrogen generation: NaBH4 hydrolysis and water reduction. ***Applied Catalysis B: Environmental***, **265:** 118584.

Gülçin, İ., Huyut, Z., Elmastaş, M., Aboul-Enein, H. Y., 2010. Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid. ***Arabian Journal of Chemistry***, **3:** 43-53.

Güldal, N. Ö., 2006. ***Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi*** (Yüksek Lisans). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gürel, Z., 2001. ***Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*** (Yüksek Lisans). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hanaor, D. A., Ghadiri, M., Chrzanowski, W., Gan, Y., 2014. Scalable surface area characterization by electrokinetic analysis of complex anion adsorption. ***Langmuir***, **30:** 15143-15152.

Hasan, S. H., Srivastava, P., Talat, M., 2009. Biosorption of Pb(II) from water using biomass of Aeromonas hydrophila: Central composite design for optimization of process variables. ***Journal of Hazardous Materials***, **168:** 1155-1162.

Hassan, M. Z., Sapuan, S. M., Roslan, S. A., Aziz, S. a. A., Sarip, S., 2019. Optimization of tensile behavior of banana pseudo-stem (Musa acuminate) fiber reinforced epoxy composites using response surface methodology. ***Journal of Materials Research and Technology***, **8:** 3517-3528.

Hedayatnasab, Z., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., 2017. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. ***Materials & Design***, **123:** 174-196.

Higaki, Y., Kobayashi, M., Hirai, T., Takahara, A., 2018. Direct polymer brush grafting to polymer fibers and films by surface-initiated polymerization. ***Polymer Journal***, **50:** 101-108.

Hosgun, S., Ozdemir, M., Sahin, Y. B., 2021. Optimization of hydrogen generation by catalytic hydrolysis of NaBH4 with halloysite-supported CoB catalyst using response surface methodology. ***Clays and Clay Minerals***, **69:** 128-141.

Hoşgün, S., 2018. ***Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması*** (Doktora Tezi). Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Hsueh, C.-L., Chen, C.-Y., Ku, J.-R., Tsai, S.-F., Hsu, Y.-Y., Tsau, F., Jeng, M.-S., 2008. Simple and fast fabrication of polymer template-Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution. ***Journal of Power Sources***, **177:** 485-492.

Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **28:** 1095-1100.

Huang, J., Wang, Y., Hao, Z., Peng, X., 2017. A recyclable Fe3O4-supported cobalt nanocatalyst for the epoxidation of olefins using aqueous hydrogen peroxide. ***Journal of Saudi Chemical Society***, **21:** 811-816.

Huang, W., Baker, G. L., Bruening, M. L., 2001. Controlled Synthesis of Cross-Linked Ultrathin Polymer Films by Using Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. ***Angewandte Chemie International Edition***, **40:** 1510-1512.

Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., Muthaiah, A., 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. ***Journal of Power Sources***, **173:** 450-457.

İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz, S., 2019. Studies on catalytic behavior of Co–Cr–B/Al2O3 in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH4. ***Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*** **14:** 1005-1012.

İzgi, M. S., Ödemiş, Ö., Şahin, Ö., Saka, C., 2016. Effect Of NaoH In Hydrogen Production From NaBH4 By Using Co-BF And Co-BP Catalysts. ***Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi***, **4:** 55-64.

Izman, I. S., Baharin, S. N. A., Rusmin, R., 2020. Magnetic kaolinite composite for lead removal in aqueous solution. ***Malaysian Journal of Analytical Sciences***, **24:** 115-124.

Jain, R., Jain, A., Agarwal, S., Lalla, N., Ganesan, V., Phase, D., Jain, I., 2007. Hydrogenation behaviour of Ce-based AB5 intermetallic compounds. ***Journal of alloys and compounds***, **440:** 84-88.

Jayakrishnan, P., Ramesan, M., 2016. Synthesis, characterization and properties of poly (vinyl alcohol)/chemically modified and unmodified pumice composites. ***Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences ISSN***, **974:** 2115.

Jiang, J., Wang, X., Lu, X., Lu, Y., 2008. Stereoregular polyacrylamide and its copolymer brushes: Preparation and surface characters. ***Applied Surface Science***, **255:** 1888-1893.

Kahraman, N., Akansu, S. O., Albayrak, B., 2007. İçten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak hidrojen kullanılması. ***Mühendis ve Makina Dergisi***, **48:** 9-15.

Kahri, H., Flaud, V., Touati, R., Miele, P., Demirci, U. B., 2016. Reaction intermediate/product-induced segregation in cobalt–copper as the catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. ***RSC Advances***, **6:** 102498-102503.

Kalpazan, E., 2021. ***Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*** (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Kanazawa, A., Daisaku, T., Okajima, T., Uchiyama, S., Kawauchi, S., Ohsaka, T., 2014. Characterization by electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopic measurements and quantum chemical calculations of N-containing functional groups introduced onto glassy carbon electrode surfaces by electrooxidation of a carbamate salt in aqueous solutions. ***Langmuir***, **30:** 5297-5305.

Karataş, Y., 2014. ***Nano-Alüminyum Oksit Yapısında Kararlaştırılmış Rutenyum (0) Nanokümeleri: Hazırlanması, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Hidrolizindeki Katalitik Performansının İncelenmesi*** (Yüksek lisans). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Katırcı, E., 2015. ***Polimerik Fonksiyonel Gruplu Schiff Bazı Ligandları Kullanarak Metal İçeren Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*** (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Kılınç, D., Şahin, Ö., 2021. Highly active and stable $CeO_2$ supported nickel-complex catalyst in hydrogen generation. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **46:** 499-507.

Kim, J.-B., Huang, W., Miller, M. D., Baker, G. L., Bruening, M. L., 2003. Kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization. ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry***, **41:** 386-394.

Kłosek-Wawrzyn, E., Małolepszy, J., Murzyn, P., 2013. Sintering Behavior of Kaolin with Calcite. ***Procedia Engineering***, **57:** 572-582.

Koç, E., Kaya, K., 2015. Enerji Kaynaklari–Yenilenebilir Enerji Durumu ***Mühendis ve Makina***, **56:** 36-47.

Kojima, Y., Suzuki, K.-i., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **27:** 1029-1034.

Kozak, M., Kozak, Ş., 2012. Enerji depolama yöntemleri. ***Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi***, **4:** 17-29.

Krishnan, P., Yang, T.-H., Lee, W.-Y., Kim, C.-S., 2005. PtRu-LiCoO2—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. ***Journal of Power Sources***, **143:** 17-23.

Kumar, Y., Sharma, A., Ahmed, M. A., Mali, S. S., Hong, C. K., Shirage, P. M., 2018. Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH) max of CoFe 2 O 4 nanoparticles. ***New Journal of Chemistry***, **42:** 15793-15802.

Kurnaz, U., 2019. ***Çok Katlı Poliamid Kompozit Borunun Extrüzyon ile Üretiminde Alev Uygulamasının Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi*** (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Li, Q., Kim, H., 2012. Hydrogen production from NaBH4 hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. ***Fuel processing technology***, **100:** 43-48.

Li, T., Vongehr, S., Tang, S., Dai, Y., Huang, X., Meng, X., 2016. Scalable Synthesis of Ag Networks with Optimized Sub-monolayer Au-Pd Nanoparticle Covering for Highly Enhanced SERS Detection and Catalysis. ***Scientific Reports***, **6:** 37092.

Li, Y., Wang, Y., He, L., Meng, L., Lu, H., Li, X., 2020. Preparation of poly(4-vinylpyridine)-functionalized magnetic Al-MOF for the removal of naproxen from aqueous solution. ***Journal of Hazardous Materials***, **383:** 121144.

Liao, J., Huang, H., 2020. Magnetic sensitive Hericium erinaceus residue chitin/Cu hydrogel nanocomposites for H2 generation by catalyzing NaBH4 hydrolysis. ***Carbohydrate Polymers***, **229:** 115426.

Lim, D., 2020. ***Sodyum Borhidrür ve Amonyak Boran Karışımlarından Ni-B ve Ni-B-Zr Katalizör İle Hidrojen Üretimi*** (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Lin, K.-S., Mai, Y.-J., Li, S.-R., Shu, C.-W., Wang, C.-H., 2012. Characterization and Hydrogen Storage of Surface-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes for Fuel Cell Application. ***Journal of Nanomaterials***, **2012:** 939683.

Lin, K.-Y. A., Chang, H.-A., 2016. Efficient hydrogen production from NaBH4 hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework. ***Chemical Engineering Journal***, **296:** 243-251.

Lin, Z., Pan, Z., Zhao, Y., Qian, L., Shen, J., Xia, K., Guo, Y., Qu, Z., 2020. Removal of Hg2+ with Polypyrrole-Functionalized Fe3O4/Kaolin: Synthesis, Performance and Optimization with Response Surface Methodology. ***Nanomaterials***, **10:** 1370.

Liu, C.-H., Chen, B.-H., Hsueh, C.-L., Ku, J.-R., Jeng, M.-S., Tsau, F., 2009. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **34:** 2153-2163.

Liu, P., Liu, S., Bian, S.-W., 2017. Core–shell-structured Fe3O4/Pd@ZIF-8 catalyst with magnetic recyclability and size selectivity for the hydrogenation of alkenes. ***Journal of Materials Science***, **52:** 12121-12130.

Loghmani, M. H., Rad, M. J., 2021. Hydrogen generation via cross-linked glucomannan supported cobalt nano catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **46:** 36137-36151.

Loghmani, M. H., Shojaei, A. F., 2013. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co–La–Zr–B nano particles as novel catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **38:** 10470-10478.

Loghmani, M. H., Shojaei, A. F., Khakzad, M., 2017. Hydrogen generation as a clean energy through hydrolysis of sodium borohydride over Cu-Fe-B nano powders: Effect of polymers and surfactants. ***Energy***, **126:** 830-840.

Lu, Y.-C., Chen, M.-S., Chen, Y.-W., 2012. Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO2, Al2O3 and CeO2. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **37:** 4254-4258.

Ma, H., Shieh, K.-J., Qiao, T. X., 2006. Study of transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). ***Nat Sci***, **4:** 14-22.

Macchione, M. A., Biglione, C., Strumia, M., 2018. Design, Synthesis and Architectures of Hybrid Nanomaterials for Therapy and Diagnosis Applications. ***Polymers***, **10:** 527.

Magdy, A., Fouad, Y. O., Abdel-Aziz, M. H., Konsowa, A. H., 2017. Synthesis and characterization of Fe3O4/kaolin magnetic nanocomposite and its application in wastewater treatment. ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, **56:** 299-311.

Manna, J., Roy, B., Vashistha, M., Sharma, P., 2014. Effect of Co+2/BH4− ratio in the synthesis of Co–B catalysts on sodium borohydride hydrolysis. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **39:** 406-413.

Metin, Ö., Özkar, S., 2009. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane and Sodium Borohydride Using Water-soluble Polymer-stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. ***Energy & Fuels***, **23:** 3517-3526.

Momirlan, M., Veziroglu, T. N., 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **30:** 795-802.

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:** 5983-5997.

Munawer, M. E., 2018. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. ***Journal of Sustainable Mining***, **17:** 87-96.

Nguyen, J. N. T., Harbison, A. M., 2017. Scanning electron microscopy sample preparation and imaging, ***Molecular Profiling*** (Editör: Springer, 71-84.

Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M., Wang, J. Q., 2012. Ni–Fe–B catalysts for NaBH4 hydrolysis. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **37:** 1568-1576.

Özdamar, A., Yildiz, H., Şar, Ö., 2001. Wind energy utilization in a house in Izmir, Turkey. ***International Journal of Energy Research***, **25:** 253-261.

Özdemir, E., 2015. Enhanced catalytic activity of Co–B/glassy carbon and Co–B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **40:** 14045-14051.

Paksoy, A., Kurtoğlu, S. F., Dizaji, A. K., Altıntaş, Z., Khoshsima, S., Uzun, A., Balcı, Ö., 2021. Nanocrystalline cobalt–nickel–boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **46:** 7974-7988.

Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B., Johnson, J. K., 2004. Microporous metal organic materials: promising candidates as

sorbents for hydrogen storage. ***Journal of the American Chemical Society***, **126:** 1308-1309.

Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, **15:** 1513-1524.

Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., 2008. Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **33:** 287-292.

Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., 2011. Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO2 (Co–Ni–P/Pd-TiO2) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. ***Journal of Alloys and Compounds***, **509:** 7016-7021.

Rakap, M., Özkar, S., 2009. Intrazeolite cobalt(0) nanoclusters as low-cost and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. ***Applied Catalysis B: Environmental***, **91:** 21-29.

Rasheed, U., Ain, Q. U., Yaseen, M., Yao, X., Liu, B., 2021. Synthesis and characterization of tannic acid pillared bentonite composite for the efficient adsorption of aflatoxins. ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, **202:** 111679.

Retnamma, R., Novais, A. Q., Rangel, C. M., 2011. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **36:** 9772-9790.

Roy, S. G., Banerjee, S., De, P., 2016. Cationic Polymerization of Nonpolar Vinyl Monomers for Producing High Performance Polymers, ***Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*** (Editör: Elsevier,

Rusman, N. A. A., Dahari, M., 2016. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **41:** 12108-12126.

Sahiner, N., Butun, S., Turhan, T., 2012. p(AAGA) hydrogel reactor for in situ Co and Ni nanoparticle preparation and use in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. ***Chemical Engineering Science***, **82:** 114-120.

Sahiner, N., Demir, S., Yildiz, S., 2014. Magnetic colloidal polymeric ionic liquid synthesis and use in hydrogen production. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, **449:** 87-95.

Sahiner, N., Ozay, O., Inger, E., Aktas, N., 2011. Superabsorbent hydrogels for cobalt nanoparticle synthesis and hydrogen production from hydrolysis of sodium boron hydride. ***Applied Catalysis B: Environmental***, **102:** 201-206.

Sahiner, N., Yasar, A. O., 2016. Co nanoparticle decorated magnetic core, polymeric ionic liquid shell composites for H2 production. ***Fuel Processing Technology***, **144:** 124-131.

Sahiner, N., Yasar, A. O., Aktas, N., 2016. An alternative to metal catalysts: Poly(4-vinyl pyridine)-based polymeric ionic liquid catalyst for H2 generation from hydrolysis and methanolysis of NaBH4. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **41:** 20562-20572.

Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A., 2021. Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **46:** 3876-3886.

Sayılgan, D. S., 2021. ***Gebe Hastalarda Flebit Tedavisi İçin Uygulanan Kurşun Asetat Toksitesinin Belirlenmesi*** (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Scalbert, A., 1991. Antimicrobial properties of tannins. ***Phytochemistry***, **30:** 3875-3883.

Sert, B., 2022. ***Grafitik Karbon Nitrür ve Bor Nitrür İçeren Kompozit Yapıların Hazırlanması; Çevre ve Enerji Uygulamaları*** (Yüksek Lisans Tezi). Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mersin.

Sharma, A., Kroon, R., Lewis, D. A., Andersson, G. G., Andersson, M. R., 2017. Poly(4-vinylpyridine): A New Interface Layer for Organic Solar Cells. ***ACS Applied Materials & Interfaces***, **9:** 10929-10936.

Sharma, S., Jain, K. K., Sharma, A., 2015. Solar cells: in research and applications—a review. ***Materials Sciences and Applications***, **6:** 1145.

Shashikala, K., 2012. 15 - Hydrogen Storage Materials, ***Functional Materials*** (Editör: S. Banerjee, A.K. Tyagi). Elsevier, London. 607-637.

Shi, L., Chen, Z., Jian, Z., Guo, F., Gao, C., 2019. Carbon nanotubes-promoted Co–B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH4 hydrolysis. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **44:** 19868-19877.

Singh, P. K., Das, T., 2017. Generation of hydrogen from NaBH4 solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **42:** 29360-29369.

Sivaranjini, B., Mangaiyarkarasi, R., Ganesh, V., Umadevi, S., 2018. Vertical Alignment of Liquid Crystals Over a Functionalized Flexible Substrate. ***Scientific Reports***, **8:** 8891.

Soltani, M., Zabihi, M., 2020. Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **45:** 12331-12346.

Su, C.-C., Lu, M.-C., Wang, S.-L., Huang, Y.-H., 2012. Ruthenium immobilized on Al2O3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. ***RSC Advances***, **2:** 2073-2079.

Şahan, M., Şahan, H., Yeğingil, İ., 2010. Yıllık toplam ve ultraviole (UV) güneş enerjisi verilerinin ölçülmesi. ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi***, **14:** 10-16.

Şahin, Ö., Saka, C., Baytar, O., Hansu, F., 2013. Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH4. ***Journal of Power Sources***, **240:** 729-735.

Şenel, M. C., Erdem, K., 2015. Dünyada ve Türkiye'de rüzgar enerjisi durumu-Genel değerlendirme. ***Mühendis ve Makina***, **56:** 46-56.

Şenol, N., 2010. ***Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi*** (Yüksek Lisans). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Turan, E., 2010. ***Yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile Si(100) yüzeyine kovalent bağlı polimerik tek tabakaların hazırlanması ve yönlendirilmiş immünoglobülin G immobilizasyonunda kullanımı*** (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Turan, E., Zengin, A., Suludere, Z., Kalkan, N. Ö., Tamer, U., 2022. Construction of a sensitive and selective plasmonic biosensor for prostate specific antigen by combining magnetic molecularly-imprinted polymer and surface-enhanced Raman spectroscopy. ***Talanta***, **237:** 122926.

Uzundurukan, A., Devrim, Y., 2019. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **44:** 17586-17594.

Veziroglu, T. N., 2012. Conversion to hydrogen economy. ***Energy Procedia***, **29:** 654-656.

Wang, P., Kang, X.-d., 2008. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. ***Dalton transactions***, 5400-5413.

Wang, W., Wang, H., Zhao, J., Wang, X., Xiong, C., Song, L., Ding, R., Han, P., Li, W., 2019. Self-healing performance and corrosion resistance of graphene oxide–mesoporous silicon layer–nanosphere structure coating under marine alternating hydrostatic pressure. ***Chemical Engineering Journal***, **361:** 792-804.

Wang, X., Sun, S., Huang, Z., Zhang, H., Zhang, S., 2014. Preparation and catalytic activity of PVP-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles for hydrogen generation from hydrolysis of basic NaBH4 solution. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **39:** 905-916.

Wang, Y., Qi, K., Wu, S., Cao, Z., Zhang, K., Lu, Y., Liu, H., 2015. Preparation, characterization and catalytic sodium borohydride hydrolysis of nanostructured cobalt–phosphorous catalysts. ***Journal of Power Sources***, **284:** 130-137.

Wu, T., Efimenko, K., Vlček, P., Šubr, V., Genzer, J., 2003. Formation and Properties of Anchored Polymers with a Gradual Variation of Grafting Densities on Flat Substrates. ***Macromolecules***, **36:** 2448-2453.

Xiong, K., Qi, P., Yang, Y., Li, X., Qiu, H., Li, X., Shen, R., Tu, Q., Yang, Z., Huang, N., 2016. Facile immobilization of vascular endothelial growth factor on a tannic acid-functionalized plasma-polymerized allylamine coating rich in quinone groups. ***RSC Advances***, **6:** 17188-17195.

Xu, D., Zhang, H., Ye, W., 2007. Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst. ***Catalysis Communications***, **8:** 1767-1771.

Xu, L., Wu, X.-C., Zhu, J.-J., 2008. Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles. ***Nanotechnology***, **19:** 305603.

Xu, L. Q., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., 2018. Natural polyphenols as versatile platforms for material engineering and surface functionalization. ***Progress in Polymer Science***, **87:** 165-196.

Yakıncı, Z. D., Kök, M., 2017. Yenilenebilir enerji ve toplum sağlığı. ***İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi***, **5:** 43-55.

Yang, W., Zhou, F., 2017. Polymer brushes for antibiofouling and lubrication. ***Biosurface and Biotribology***, **3:** 97-114.

Yaşar, A. Ö., 2013. ***Akıllı Hidrojel ve Kompozitlerin İçerisinde Metal Nanopartiküllerin Hazırlanması ve Bunların Hidrojen Üretiminde Kullanılması*** (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale

Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2007. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. ***Journal of Power Sources***, **164:** 544-548.

Yıldız, F., 2019. ***Amonyak Boran Hidrolizinden Hidrojen Eldesi İçin Uygun Katalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Optimizasyonu*** (Yüksek Lisans). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütüsü, Van.

Yılmaz, Ş., Şahan, T., 2020. Utilization of pumice for improving biogas production from poultry manure by anaerobic digestion: A modeling and process optimization study using response surface methodology. ***Biomass and Bioenergy***, **138:** 105601.

Yılmaz, Ş., Ümit, E., Şahan, T., 2021. An optimization study for bio-removal of lead from aqueous environments by alkali modified Polyporus Squamosus. ***MANAS Journal of Engineering***, **9:** 1-9.

Yılmaz, Ş., Zengin, A., Şahan, T., 2021. Effective utilization of Fe(III)-based metal organic framework-coated cellulose paper for highly efficient elimination from the liquid phase of paracetamol as a pharmaceutical pollutant. ***Environmental Technology & Innovation***, **24:** 101799.

Yuan, X., Jia, C., Ding, X.-L., Ma, Z.-F., 2012. Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt–Manganese–Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **37:** 995-1001.

Zeynizadeh, B., Rahmani, S., Tizhoush, H., 2020. The immobilized Cu nanoparticles on magnetic montmorillonite (MMT@Fe3O4@Cu): As an efficient and reusable nanocatalyst for reduction and reductive-acetylation of nitroarenes with NaBH4. ***Polyhedron***, **175:** 114201.

Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. ***International Journal of Hydrogen Energy***, **41:** 14535-14552.

Zhang, K., Li, H., Zhao, S., Wang, W., Wang, S., Xu, Y., Yu, W., Wang, J., 2006. Synthesis and characterization of polymer brushes containing metal nanoparticles. ***Polymer Bulletin***, **57:** 253-259.

Zhang, Y., Shimoda, K., Ichikawa, T., Kojima, Y., 2010. Activation of Ammonia Borane Hybridized with Alkaline−Metal Hydrides: A Low-Temperature and High-Purity Hydrogen Generation Material. ***The Journal of Physical Chemistry C***, **114:** 14662-14664.

Zhao, B., Brittain, W. J., 2000. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. ***Progress in Polymer Science***, **25:** 677-710.

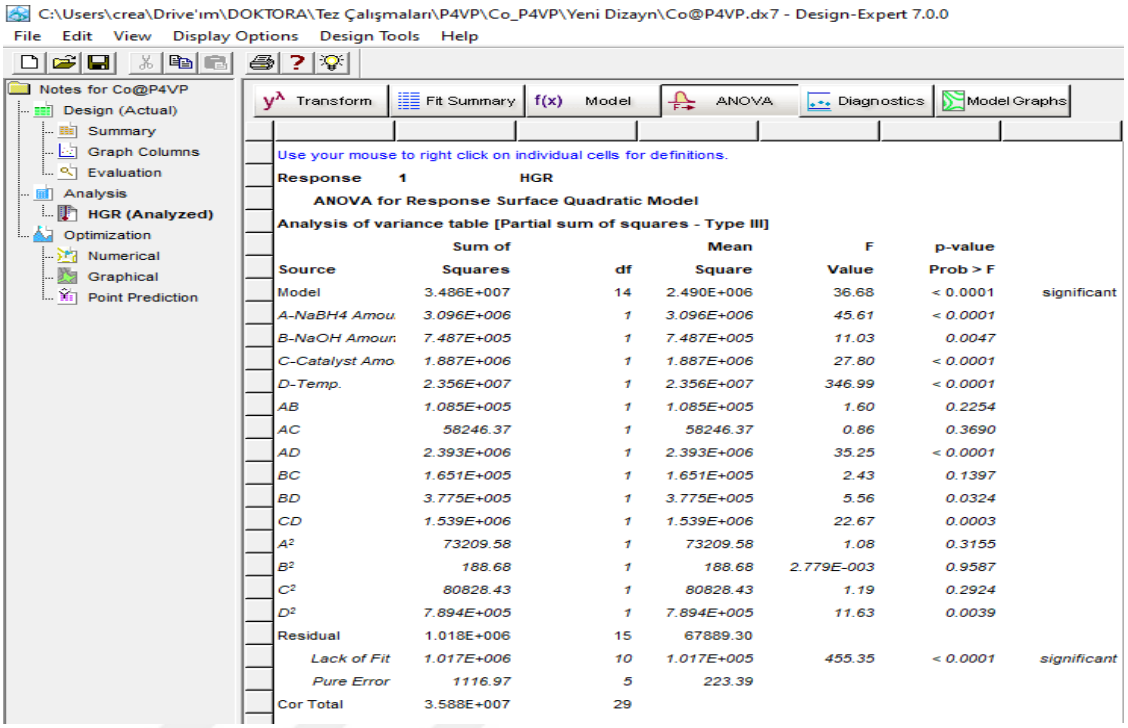
Zhao, D., Cheng, Z., Nan, Z., 2016. Synthesis of Co/N-HNTs composites and investigation on its catalytic activity for H2 generation. ***Materials Chemistry and Physics***, **183:** 615-621.

Zhao, Y., Ning, Z., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Y., Li, X., 2012. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH4 solution on Co–Mo–Pd–B amorphous catalyst with efficient catalytic properties. ***Journal of Power Sources***, **207:** 120-126.

Zou, W., Dou, K., Jiang, Q., Xiang, J., Kaun, C.-C., Tang, H., 2019. Nearly spherical CoP nanoparticle/carbon nanosheet hybrids: a high-performance trifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and water splitting. ***RSC Advances***, **9:** 39951-39957.

# EKLER

Ek 1. Co@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için MKT çıktısı.




| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 3.486E+007 | 14 | 2.490E+006 | 36.68 | < 0.0001 | significant |
| *A-NaBH4 Amou* | *3.096E+006* | *1* | *3.096E+006* | *45.61* | *< 0.0001* | |
| *B-NaOH Amour* | *7.487E+005* | *1* | *7.487E+005* | *11.03* | *0.0047* | |
| *C-Catalyst Amo* | *1.887E+006* | *1* | *1.887E+006* | *27.80* | *< 0.0001* | |
| *D-Temp.* | *2.356E+007* | *1* | *2.356E+007* | *346.99* | *< 0.0001* | |
| *AB* | *1.085E+005* | *1* | *1.085E+005* | *1.60* | *0.2254* | |
| *AC* | *58246.37* | *1* | *58246.37* | *0.86* | *0.3690* | |
| *AD* | *2.393E+006* | *1* | *2.393E+006* | *35.25* | *< 0.0001* | |
| *BC* | *1.651E+005* | *1* | *1.651E+005* | *2.43* | *0.1397* | |
| *BD* | *3.775E+005* | *1* | *3.775E+005* | *5.56* | *0.0324* | |
| *CD* | *1.539E+006* | *1* | *1.539E+006* | *22.67* | *0.0003* | |
| $A^2$ | *73209.58* | *1* | *73209.58* | *1.08* | *0.3155* | |
| $B^2$ | *188.68* | *1* | *188.68* | *2.779E-003* | *0.9587* | |
| $C^2$ | *80828.43* | *1* | *80828.43* | *1.19* | *0.2924* | |
| $D^2$ | *7.894E+005* | *1* | *7.894E+005* | *11.63* | *0.0039* | |
| Residual | 1.018E+006 | 15 | 67889.30 | | | |
| *Lack of Fit* | *1.017E+006* | *10* | *1.017E+005* | *455.35* | *< 0.0001* | *significant* |
| *Pure Error* | *1116.97* | *5* | *223.39* | | | |
| Cor Total | 3.588E+007 | 29 | | | | |

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

HGR =

+1291.48

+414.75 * A

-203.95 * B

-323.79 * C

+1143.99 * D

-82.36 * A * B

+60.34 * A * C

+386.72 * A * D

+101.59 * B * C

-153.60 * B * D

-310.18 * C * D

-168.10 * $A^2$

-8.53 * $B^2$

-176.63 * $C^2$

+551.99 * $D^2$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

HGR =

+431.64095

+3.12245 * NaBH4 Amount

+57.02261 * NaOH Amount

+12.40998 * Catalyst Amount

-38.48319 * Temp.

-0.32945 * NaBH4 Amount * NaOH Amount

+0.020112 * NaBH4 Amount * Catalyst Amount

+0.19336 * NaBH4 Amount * Temp.

+1.35454 * NaOH Amount * Catalyst Amount

-3.07210 * NaOH Amount * Temp.

-0.51697 * Catalyst Amount * Temp.

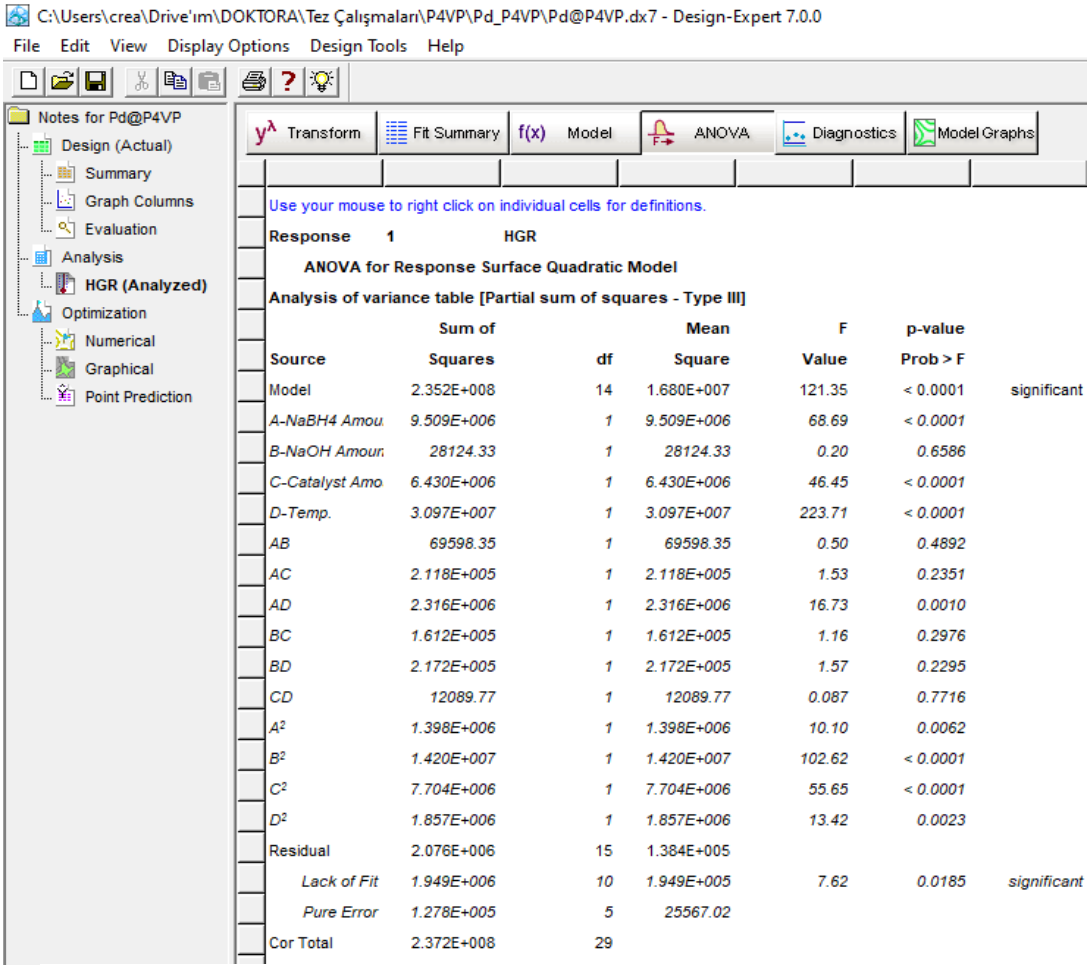
-0.016810 * NaBH4 $Amount^2$

-1.36539 * NaOH $Amount^2$

-0.19625 * Catalyst $Amount^2$

+1.37998 * $Temp.^2$

Ek 2. Pd@P4VP$_{GB}$@PMC katalizörü için MKT çıktısı.



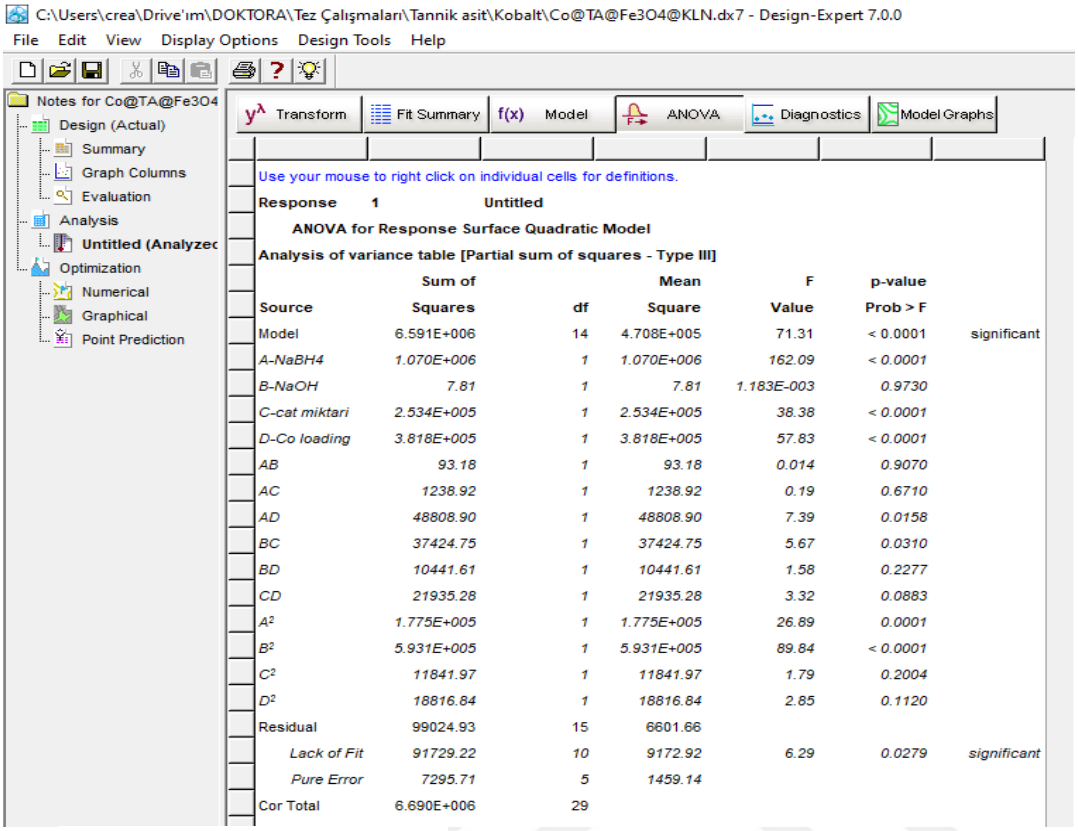

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

HGR =
+8043.83
+726.81 * A
+39.53 * B
+597.67 * C
+1311.64 * D
-65.95 * A * B
+115.05 * A * C
+380.47 * A * D
+100.37 * B * C
-116.51 * B * D
+27.49 * C * D
-734.49 * $A^2$
-2341.48 * $B^2$
-1724.38 * $C^2$
-846.62 * $D^2$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

HGR =
-10911.55302
+20.19855 * NaBH4 Amount
+1309.85796 * NaOH Amount
+7144.96656 * Catalyst Amount
+210.74228 * Temp.
-0.14656 * NaBH4 Amount * NaOH Amount
+1.15047 * NaBH4 Amount * Catalyst Amount
+0.19023 * NaBH4 Amount * Temp.
+22.30439 * NaOH Amount * Catalyst Amount
-1.29457 * NaOH Amount * Temp.
+1.37442 * Catalyst Amount * Temp.
-0.073449 * NaBH4 $Amount^2$
-115.62866 * NaOH $Amount^2$
-1724.38038 * Catalyst $Amount^2$
-2.11655 * $Temp.^2$

Ek 3. Co@TA@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için MKT çıktısı.




| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 6.591E+006 | 14 | 4.708E+005 | 71.31 | < 0.0001 | significant |
| *A-NaBH4* | *1.070E+006* | *1* | *1.070E+006* | *162.09* | *< 0.0001* | |
| *B-NaOH* | *7.81* | *1* | *7.81* | *1.183E-003* | *0.9730* | |
| *C-cat miktari* | *2.534E+005* | *1* | *2.534E+005* | *38.38* | *< 0.0001* | |
| *D-Co loading* | *3.818E+005* | *1* | *3.818E+005* | *57.83* | *< 0.0001* | |
| *AB* | *93.18* | *1* | *93.18* | *0.014* | *0.9070* | |
| *AC* | *1238.92* | *1* | *1238.92* | *0.19* | *0.6710* | |
| *AD* | *48808.90* | *1* | *48808.90* | *7.39* | *0.0158* | |
| *BC* | *37424.75* | *1* | *37424.75* | *5.67* | *0.0310* | |
| *BD* | *10441.61* | *1* | *10441.61* | *1.58* | *0.2277* | |
| *CD* | *21935.28* | *1* | *21935.28* | *3.32* | *0.0883* | |
| $A^2$ | *1.775E+005* | *1* | *1.775E+005* | *26.89* | *0.0001* | |
| $B^2$ | *5.931E+005* | *1* | *5.931E+005* | *89.84* | *< 0.0001* | |
| $C^2$ | *11841.97* | *1* | *11841.97* | *1.79* | *0.2004* | |
| $D^2$ | *18816.84* | *1* | *18816.84* | *2.85* | *0.1120* | |
| Residual | 99024.93 | 15 | 6601.66 | | | |
| *Lack of Fit* | *91729.22* | *10* | *9172.92* | *6.29* | *0.0279* | *significant* |
| *Pure Error* | *7295.71* | *5* | *1459.14* | | | |
| Cor Total | 6.690E+006 | 29 | | | | |

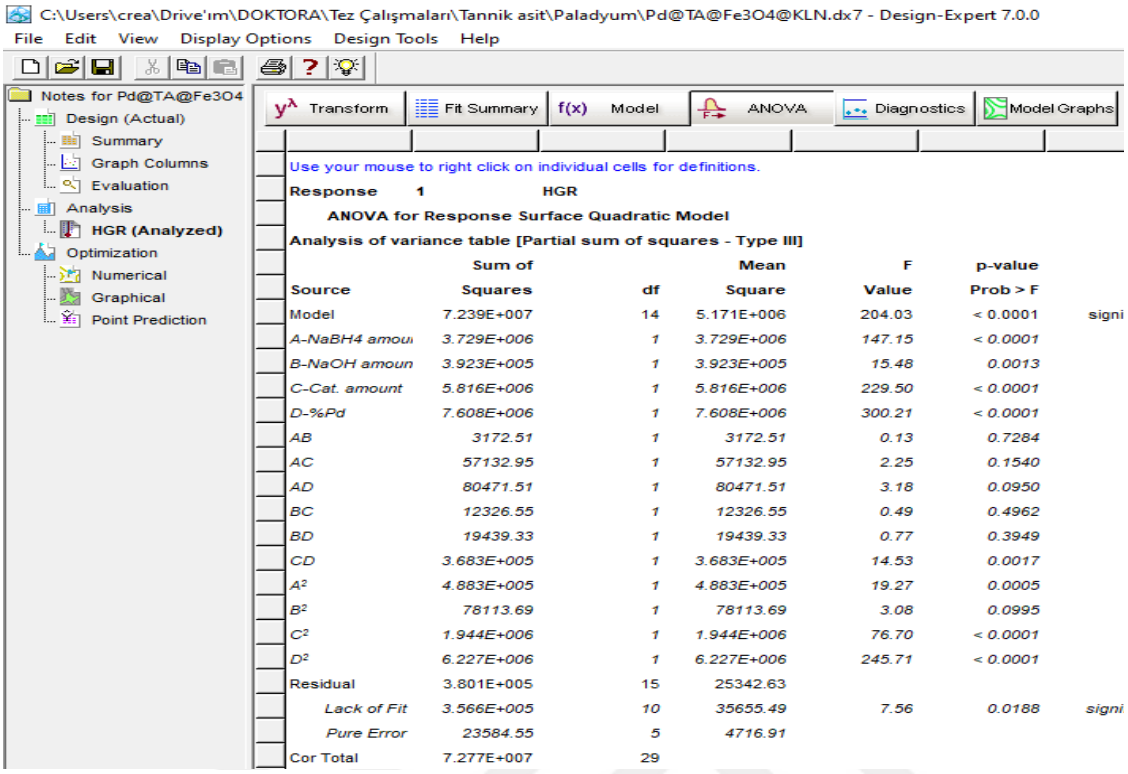
**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

Untitled =
+1413.59
+243.82 * A
-0.66 * B
+118.64 * C
-145.64 * D
+2.41 * A * B
+8.80 * A * C
-55.23 * A * D
-48.36 * B * C
-25.55 * B * D
+37.03 * C * D
-261.76 * $A^2$
-478.46 * $B^2$
-67.61 * $C^2$
-85.22 * $D^2$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

Untitled =
-4619.76409
+5595.55547 * NaBH4
+1196.03827 * NaOH
+189.64980 * cat miktari
+59.83806 * Co loading
+4.82661 * NaBH4 * NaOH
+21.99898 * NaBH4 * cat miktari
-55.23184 * NaBH4 * Co loading
-9.67274 * NaOH * cat miktari
-2.04368 * NaOH * Co loading
+3.70264 * cat miktari * Co loading
-6543.90287 * $NaBH4^2$
-76.55298 * $NaOH^2$
-16.90153 * $cat\ miktari^2$
-3.40884 * $Co\ loading^2$

Ek 4. Pd@TA@$Fe_3O_4$@KLN katalizörü için MKT çıktısı.



C:\Users\crea\Drive'ım\DOKTORA\Tez Çalışmaları\Tannik asit\Paladyum\Pd@TA@Fe3O4@KLN.dx7 - Design-Expert 7.0.0

File Edit View Display Options Design Tools Help

Notes for Pd@TA@Fe3O4
Design (Actual)
Summary
Graph Columns
Evaluation
Analysis
HGR (Analyzed)
Optimization
Numerical
Graphical
Point Prediction

Transform | Fit Summary | Model | ANOVA | Diagnostics | Model Graphs

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

**Response 1 HGR**

**ANOVA for Response Surface Quadratic Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 7.239E+007 | 14 | 5.171E+006 | 204.03 | < 0.0001 | signi |
| A-NaBH4 amou | 3.729E+006 | 1 | 3.729E+006 | 147.15 | < 0.0001 | |
| B-NaOH amoun | 3.923E+005 | 1 | 3.923E+005 | 15.48 | 0.0013 | |
| C-Cat. amount | 5.816E+006 | 1 | 5.816E+006 | 229.50 | < 0.0001 | |
| D-%Pd | 7.608E+006 | 1 | 7.608E+006 | 300.21 | < 0.0001 | |
| AB | 3172.51 | 1 | 3172.51 | 0.13 | 0.7284 | |
| AC | 57132.95 | 1 | 57132.95 | 2.25 | 0.1540 | |
| AD | 80471.51 | 1 | 80471.51 | 3.18 | 0.0950 | |
| BC | 12326.55 | 1 | 12326.55 | 0.49 | 0.4962 | |
| BD | 19439.33 | 1 | 19439.33 | 0.77 | 0.3949 | |
| CD | 3.683E+005 | 1 | 3.683E+005 | 14.53 | 0.0017 | |
| $A^2$ | 4.883E+005 | 1 | 4.883E+005 | 19.27 | 0.0005 | |
| $B^2$ | 78113.69 | 1 | 78113.69 | 3.08 | 0.0995 | |
| $C^2$ | 1.944E+006 | 1 | 1.944E+006 | 76.70 | < 0.0001 | |
| $D^2$ | 6.227E+006 | 1 | 6.227E+006 | 245.71 | < 0.0001 | |
| Residual | 3.801E+005 | 15 | 25342.63 | | | |
| Lack of Fit | 3.566E+005 | 10 | 35655.49 | 7.56 | 0.0188 | signi |
| Pure Error | 23584.55 | 5 | 4716.91 | | | |
| Cor Total | 7.277E+007 | 29 | | | | |

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

HGR =
+5713.90
+455.17 * A
+147.63 * B
+568.43 * C
+650.13 * D
+14.08 * A * B
-59.76 * A * C
+70.92 * A * D
-27.76 * B * C
-34.86 * B * D
-151.72 * C * D
-434.14 * $A^2$
-173.64 * $B^2$
-866.19 * $C^2$
-1550.29 * $D^2$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

HGR =
-5203.61242
+853.94603 * NaBH4 amount
+373.56965 * NaOH amount
+1775.56096 * Cat. amount
+1997.07822 * %Pd
+3.52031 * NaBH4 amount * NaOH amount
-14.93906 * NaBH4 amount * Cat. amount
+11.81979 * NaBH4 amount * %Pd
-6.93906 * NaOH amount * Cat. amount
-5.80937 * NaOH amount * %Pd
-25.28646 * Cat. amount * %Pd
-108.53377 * NaBH4 $amount^2$
-43.40877 * NaOH $amount^2$
-216.54627 * Cat. $amount^2$
-172.25390 * $\%Pd^2$

# ÖZ GEÇMİŞ

Yazar, ilk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladıktan sonra 2006 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2011 yılında mezun oldu ve 2012 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. 2015 yılında yüksek lisansını bitirdi. 2017 yılında ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Anabilim dalında YÖK 100/2000 Doktora Programı kapsamında 100 öncelikli tematik araştırma alanlarından biri olan "Yenilenebilir Enerji Kaynakları/Teknolojileri (Güneş Enerjisi, Rüzgâr Enerjisi, Jeotermal, Hidrogüç)" alanında Doktora eğitimine başladı.

**VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**LİSANSÜSTÜ TEZ ORİJİNALLİK RAPORU**

**Tarih:** 01.08.2022

Tez Başlığı / Konusu: Polimer-Nanopartikül Hibrit Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılması

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 123 sayfalık kısmına ilişkin, 01/08/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %11 (yüzde on bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:
- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

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

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza
01/08/2022
Ümit ECER

Adı Soyadı: Ümit ECER

Öğrenci No: 17910001005

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimya Mühendisliği/Doktora

Statüsü: □ Yüksek Lisans x Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**
UYGUNDUR

Prof. Dr. Tekin ŞAHAN

**ENSTİTÜ ONAY**
UYGUNDUR