



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR

NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM

BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİ

MERVE UÇAR KAYA

DANIŞMAN

PROF. DR. MEHMET ZAHMAKIRAN

İKİNCİ DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ MEHMET YURDERİ

BARTIN-2024



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR
NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN
HİDROLİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve UÇAR KAYA

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Üye : Prof. Dr. Murat RAKAP

Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

BARTIN-2025

KABUL VE ONAY

Merve UÇAR KAYA tarafından hazırlanan “GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİ” başlıklı bu çalışma, 03.01.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Üye : Prof. Dr. Murat RAKAP

Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

KABUL VE ONAY

Merve UÇAR KAYA tarafından hazırlanan “GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİ” başlıklı bu çalışma, 03.01.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Üye : Prof. Dr. Murat RAKAP

Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitimi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

03.01.2025

Merve UÇAR KAYA

ÖNSÖZ

Akademisyenliği ve bilgisi ile araştırmalarımaya ışık tutan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a, laboratuvar alışmalarımada akademik bilgi birikimlerini ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ'ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar olanakları konusunda gösterdikleri anlayış ve sundukları yardımlar için Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nın araştırmacılarına, her türlü konuda desteğini esirgemeyen Nanomalzemeler ve Kataliz Araştırma Grubu'ndaki çalışma arkadaşlarım ve birçok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla Öğr. Gör. Tuba TOP'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez sürecinde desteklerini esirgemeyen hocam Aykut ÇAĞLAR'a, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BULUT'a, arkadaşlarım Abdulrahman OBAİD ve Ayşenur OĞUZYER'e, hayatta böyle bir insan olmamda en büyük rolü oynayan çocukluk kahramanım dedem Ali İhsan KILIÇ'a, her zaman her konuda desteklerini, dualarını ve sevgilerini benden eksik etmeyen, çalışkanlığı sonra da tevekkülü öğreten değerli annem Dilek UÇAR, değerli babam Celalettin UÇAR'a ve eşim Tahsin KAYA'a teşekkür ediyorum.

Bu çalışmamı; varlığıyla hayattaki her anımı anlamlandıran, gözleri gülen kızım Elif Eylül KAYA'a armağan ediyorum.

Merve UÇAR KAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFİTİK KARBON NİTRÜR DESTEKLİ RODYUM/DEMİR NANOPARÇACIKLARI İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİ

Merve UÇAR KAYA

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ

Bartın-2025, sayfa: 50

Bu çalışmada, grafitik karbon nitrür destekli RhFe nanoparçacıkları (RhFe/g-C₃N₄) emdirme-indirgenme yöntemine göre hazırlandı ve sodyum borhidrürün (NaBH₄) hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Daha sonra elde edilen RhFe/g-C₃N₄ katalizörü ICP-OES, SEM, TEM, P-XRD, XPS gibi ileri spektroskopik yöntemler ile tanımlandı. Elde edilen bulgulara göre, en etkin Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörünün çevrim frekansı (TOF) değeri 33.04 dak⁻¹ ve H₂ üretim hızı (HGR) 4214.02 mL·H₂·dak⁻¹·gcat⁻¹ olarak hesaplandı. Ayrıca Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü tarafından katalizlenen NaBH₄ hidroliz tepkimesinde aktivasyon parametreleri sırasıyla 66.20 (E_a[#]), 63.68 (ΔH[#]) ve -149.53 (ΔS[#]) olarak bulundu. NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinde Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü bir önceki çevrim sonrasında başlangıç katalitik etkinliğinin % 80.72'sini korumaktadır.

Anahtar Kelimeler: Demir, Grafitik karbon nitrür, Hidroliz, Kataliz, Nanoparçacık, Rodyum, Sodyum borhidrür.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE CATALYZED BY GRAPHITIC CARBON NITRIDE-SUPPORTED RHODIUM/IRON NANOPARTICLES

Merve UÇAR KAYA

Bartın University

Graduate School

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Prof. Mehmet ZAHMAKIRAN

Second Advisor: Assist Prof. Mehmet YURDERİ

Bartın-2025, pp: 50

In this study, graphite carbon nitride-supported RhFe nanoparticles (RhFe/g-C₃N₄) were prepared by the impregnation-reduction method and used as a catalyst in sodium borohydride (NaBH₄) hydrolysis reaction. The obtained RhFe/g-C₃N₄ catalyst was then characterized by advanced spectroscopic techniques such as ICP-OES, SEM, TEM, P-XRD, and XPS. According to the findings, the cycle frequency (TOF) value of the most efficient Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ catalyst was calculated as 33.04 min⁻¹ and H₂ production rate (HGR) was calculated as 4214.02 mL-H₂-min⁻¹-gcat⁻¹. Moreover, the activation parameters for the NaBH₄ hydrolysis reaction catalyzed by the RhFe/g-C₃N₄ catalyst were 66.20 (Ea[#]), 63.68 (ΔH[#]), and -149.53 (ΔS[#]), respectively. More importantly, in the hydrolysis reaction of NaBH₄, the Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ catalyst retains 80.72% of its initial catalytic activity after the previous cycle.

Keywords: Catalyst, Graphitic Carbon Nitride, Hydrolysis, Iron, Nanoparticles, Rhodium, Sodium borohydride.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1.HİDROJEN.....	2
1.1.1.DEPOLAMA MALZEMELERİ	4
1.1.1.1. SODYUM BORHİDRÜR	9
1.2. KATALİZÖR	12
1.2.1. HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖRLER	13
1.3. GRAFİT KARBON NİTRÜR (g-C ₃ N ₄)	15
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	20
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. MATERYAL	24
3.1.1. KİMYASAL.....	24
3.1.2. CİHAZLAR.....	24
3.2. METOT	25
3.2.1. g-C ₃ N ₄ Katı destek malzemenin hazırlanması.....	25
3.2.2. g-C ₃ N ₄ Destekli Rodyum (Rh/ g-C ₃ N ₄) ve Demir (Fe/ g-C ₃ N ₄) Nanoparçacık Hazırlanması.....	25
3.2.3. g-C ₃ N ₄ Destekli Farklı Oranlara Sahip İki Metalli (RhFe / g-C ₃ N ₄) Nanoparçacık Hazırlanması.....	25
• Rh _{0.2} Fe _{0.8} / g-C ₃ N ₄ :	25
• Rh _{0.48} Fe _{0.52} / g-C ₃ N ₄ :.....	25

• $Rh_{0.6}Fe_{0.4} / g-C_3N_4$:	26
• $Rh_{0.75}Fe_{0.25} / g-C_3N_4$:	26
3.2.4. Rh ve Fe metallerinin farklı molar oranlarında ([Rh:Fe]) hazırlanan $RhFe/g-C_3N_4$ katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin belirlenmesi.....	26
3.2.5. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi	27
3.2.6. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	27
3.2.7. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğin $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmesi.....	27
3.2.8. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz tepkimesindeki katalitik ömürlerinin belirlenmesi	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ Katalizörünün Tanımlanması	28
4.2. $NaBH_4$'ün Hidroliz Tepkimesi.....	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1. Hidrojen Depolama (Dissmann Fuse, 2022).	5
1.2. Hidroliz reaksiyonu (Demirci, U. B. (2023))	10
1.3. NaBH ₄ 'ün metal katkılı katalizör üzerinde metanolizinin mekanizması (Kalkan, E. M. (2023)).....	12
1.4. Termal polimerizasyon (Bhanderi, D., vd., (2024)).	16
1.5. Kimyasal buhar biriktirme (Bhanderi, D., vd., (2024)).....	17
1.6. Solvotermal yöntem (Bhanderi, D., Lakhani, P., Modi, C. K. (2024)).	17
4.1. Sentezlenmiş olan g-C ₃ N ₄ ve Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ 'e ait 2θ = 5-80° aralığında çekilmiş P-XRD deseni.	27
4.2. (a-c) Sem Görüntüleri, (d) Kombinasyonu (Rh, Fe, C ve N), (e) Rh, (f) Fe, (g) C, (h) EDX Elemental haritalandırması ve (i) Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ katalizörlerinin EDX Spektrumu	28
4.3. Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ katalizörünün TEM ve TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu histogramı.	29
4.4. (a) XPS analizi ve HR XPS analizi (b) Rh 3d ve (c) Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ katalizinin Fe 2p analizleri.	30
4.5. 298 K'de NaBH ₄ 'ün hidrolizi için farklı mono ve bimetalik katalizörlerin H ₂ üretimi kinetiği eğrileri	30
4.6. (a) Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ tarafından katalizlenen NaBH ₄ 'ün hidrolizi için farklı sıcaklıklarda üretilen H ₂ kinetiği eğrileri, (b) Arrhenius grafiği ve (c) Eyring grafiği.	33
4.7. (a) 298 K'de Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ tarafından katalizlenen NaBH ₄ 'ün hidrolizi için farklı katalizör miktarlarının H ₂ üretim kinetiği eğrileri, (b) katalizör miktarına karşı H ₂ üretim hızının logaritmik grafiği, (c) 298 K'de Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ tarafından katalize edilen NaBH ₄ 'ün hidrolizi için farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarının H ₂ üretim kinetiği eğrileri ve (d) NaBH ₄ konsantrasyonlarına karşı H ₂ üretim hızının logaritmik grafiği.....	34
4.8. Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ katalizörü ile katalizlenen NaBH ₄ 'ün 298 K'de 10. çevrime kadar geri dönüştürülebilirlik performansı.....	36
4.9. 10-80° 2θ derece aralığında Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ ve Rh _{0.48} Fe _{0.52} /g-C ₃ N ₄ katalizörü	

için 10. katalitik çevrim sonrası P-XRD spektrumları..... 37

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1.1. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri (Kojima, Y. (2019))	21
4.1. NaBH ₄ 'ün hidrolizinde test edilen katalizörlerin TOF ve E _a [#] değerleri.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH^\ddagger	: Aktivasyon Entalpisi
ΔS^\ddagger	: Aktivasyon Entropisi
E_a^\ddagger	: Aktivasyon Enerjisi
k	: Hız Sabiti
v	: Katalitik Hız
°C	: Santigrat (Derece)
K	: Kelvin
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
kj	: Kilo Joule
sa	: Saat
dk	: Dakika
nm	: Nanometre
g	: Gram
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
FeCl ₃ .6H ₂ O	: Demir (III) Klorür Heksahidrat
RhCl ₃ .xH ₂ O	: Rodyum (III) Klorür Hidrat
CH ₄ N ₂ O	: Üre
H ₂ O	: Su

KISALTMALAR

- FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)
- TOF : Çevrim frekansı (Turnover Frequency)
- P-XRD : Toz X-ışını Kırınımı (Powder X-ray Diffraction,)
- TEM : Geçirimli Elektron Mikroskopisi (Transmission Electron Microscopy)
- SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
- SEM-EDX : Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi ile Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis)
- XPS : X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)

1. GİRİŞ

Enerji, günlük yaşamın temel ihtiyacı ve sanayileşmiş toplumların temel itici gücüdür (Sharma, S., vd., (2021)). Dünya nüfus artışı ve ekonomik büyümeyle birlikte yükselen yaşam standartları küresel olarak sürekli enerji talebini artırmaktadır (Rosen, M. A. , Koohi-Fayegh, S. (2016)). Yükselen yaşam standartları, küresel nüfus artışı ve ekonomik genişlemeyle birlikte küresel enerji talebinde sürekli bir artışa yol açmaktadır. (Sharma, S. , vd., (2021)). Bu da doğal olarak yenilenemeyen ve sınırlı bir süre için kullanılabilen fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı daha da artırmaktadır. Mevcut enerji altyapısıyla ilgili çeşitli sorunlar bulunmaktadır. Fosil yakıt bazlı enerji sistemi, çevresel açıdan karbondioksit (CO₂) emisyonu, sera gazları, hava kirliliği ve fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan küresel ısınmaya neden olmaktadır. Enerji tüketimi, yaşam standartları, bireylerin yaşam tarzları ve nüfusun kentsel ile kırsal bölgeler arasındaki dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Bunun yanı sıra, fosil yakıtlar —doğal gaz, kömür ve petrol gibi— yakıldıklarında CO₂ ve diğer sera gazlarını salarak hava kirliliğine yol açmakta ve çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. İnsan kaynaklı emisyonların 2100 yılına kadar durdurulması durumunda sıcaklıkta 1-2 °C artış beklenmektedir (Aksay, C. S., vd., (2005)). Ancak bununla birlikte doğal gaz, kömür ve yağ içeren fosil yakıtların yakılması CO₂ artırmaktadır. Ayrıca diğer yeşil gaz ve hava kirliliği ile bunun sonucunda çevresel bozunmaya sebep olmaktadır. Enerji kaynaklarının teknolojisi enerji verimliliğini etkileyen ana faktör olarak bilinmektedir. Teknolojik gelişme kaynakların verimliliğini artırmaktadır. Enerji verimliliğindeki artış, enerjiyi ucuzlatmakta ve ekonomik büyümeyi artırmaktadır (Sharma, S. , Agarwal, S. , Jain, A. (2021)). Enerji arzını güvence altına almak ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının çevresel etkisini azaltmak için, alternatif olarak yüksek enerji sağlayan ölçülebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır (Atilhan, S., vd., (2021)). Günümüzde toplam birincil enerji arzının % 81'i ve elektrik üretiminin % 66'sı kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtlara bağlıdır (Baykara, S. Z. (2018)). Ana enerji kaynağı olan fosil yakıtlar halihazırda enerji taşıyıcı olarak bilinmektedir. Ancak fosil enerji arzı yakıtlarla sınırlıdır ve kullanımları çevresel etkilere neden olmaktadır. Fosil yakıtlar kaynakları azalmaya başladıkça ve çevresel kaygılar arttıkça, dünya giderek alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Ekonomik ve çevresel kaygılar alternatif yakıtlara olan ilginin artmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtlar, Dünyadaki CO₂ emisyonlarının neredeyse %100'üne yol açmaktadır (Rosen, M. A., Koohi-Fayegh, S. (2016)). Fosil yakıtlar, çevreye olumsuz etkilerinin bilincinde olunmasına rağmen halen enerji kaynağı olarak tercih

edilmektedir (Amin, M., vd.,(2022)). Mevcut tüketim oranlarında, Dünya'nın kanıtlanmış kömür, petrol ve doğal gaz rezervlerinin yaklaşık 40, 60 ve 200 yıl dayanması beklenmektedir. Geleneksel yakıtların sürdürülebilirliği, tükenbilir yapıları nedeniyle endişe oluşturmaktadır (Baykara, S. Z. (2018)). Fosil yakıtların tedarikinde yaşanan sürekli azalma ve petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar, hem ürün kullanıcılarını hem de endüstriyel sektörü olumsuz yönde etkilemektedir (Amin, M., vd., (2022)). Hidro, nükleer, güneş, rüzgar, jeotermal, dalga ve gelgit enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtlara alternatif olarak kabul edilmektedir. (Rosen, M. A. , Koohi-Fayegh, S. (2016)). Uzmanlar, düşük karbonlu enerji teknolojisine geçiş sayesinde 2020 yılına kadar sera gazı emisyon eğrisinin aşağıya çekileceğini tahmin etmektedir. IPCC ve COP'un iş birliği yaptığı küresel ısınma oranını düşürme çalışmasının hedefi 1,5°C'dir (Baykara, S. Z. (2018)). 2020 Dünya enerji görünümünün 2050 vizyonu temiz enerjiye dayalı, sürdürülebilir kalkınmayı gerektirmektedir ve net sıfır karbon emisyonuna ulaşmak için önümüzdeki yıllarda uygulanması gereken önlemler hakkında yönelim sağlamaktadır. Atmosferdeki insan kaynaklı karbon emisyonunu azaltmada olumlu etkisi olan hidrojen, çevresel açıdan temiz bir süreçle üretilmesi gereken bir enerji taşıyıcısı olarak bilinmektedir (Rivard, E., vd., (2019)). Sürdürülebilir bir enerji kaynağı, sürekli kullanımda büyük ölçüde tükenmeyen, önemli kirlenici emisyonlar veya çevresel sorunlar, sağlık tehlikeleri, sosyal adaletsizlikler içermeyen bir kaynaktan oluşmaktadır (Baykara, S. Z. (2018)). Karbon ayak izini azaltmak için etkili bir çözüm olan hidrojen enerjisi, endüstri sektöründe de büyük ilgi görmektedir.

1.1.HİDROJEN

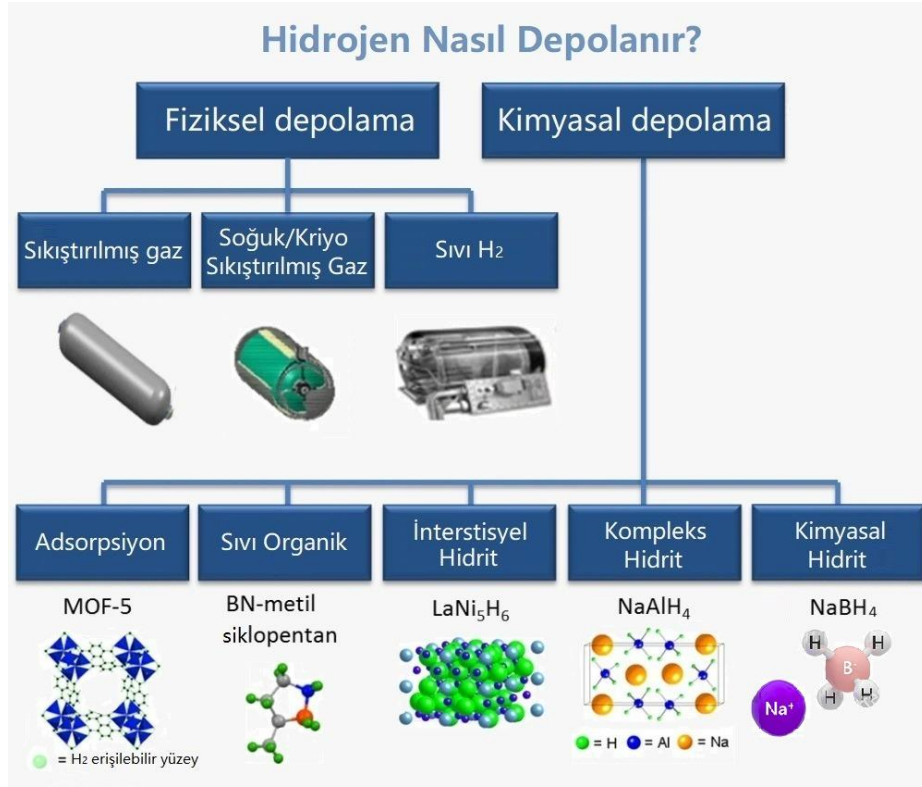
Hidrojen bir enerji olarak kullanılabilir ve bir başka enerji türüne dönüştürülebilir (Akbari, Z., vd., (2024)). Hidrojen, dünyada artan enerji ihtiyacına karşı gelecekte uygulanabilir bir yakıt türü olarak bilinmektedir. Bu yakıt türünün enerji taşıyıcı olarak kullanılabilmesi ilk olarak 1972 yılında "The Hydrogen Economy-an Ultimate Economy" başlıklı makalede ifade edilmiştir. Son yıllarda, hidrojenin üretim ve depolama teknolojileri üzerine kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir (Wang, H., vd., (2024)). Hidrojen, karbon içermeyen bir enerji vektörü olarak bilinmektedir. Sıfır emisyon geçişine yardımcı olarak potansiyel yeşil enerji döngüsünü desteklemektedir (Akbari, Z., vd., (2024)). Temiz enerji teknolojileri, karbonlu yakıt kullanımında net sıfır hedefine ulaşmada önemli bir sonuç olarak düşünülmektedir (Amin, M., vd.,(2022)). Hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu ve kirlilik içermeyen kullanımı, potansiyel olarak, ideal enerji kaynağı olarak tanınmasını sağlamaktadır. Enerji ve çevre

krizlerinde, çeşitli yenilebilir enerji kaynakları yoluyla yeşil hidrojen üretimi uygulanabilir bir alternatif haline gelmektedir (Khan, H., vd., (2024)). Yeni bir enerji türü olan hidrojen, yüksek bir pazar potansiyeli taşımaktadır (Ge, L., vd., (2023)). Hidrojenin yakılması, sıfır karbon emisyonu sağladığı için çevre dostu bir süreçtir ve üretim yöntemine bağlı olarak atmosfere salınan karbondioksit miktarı önemli ölçüde azaltılabilir. Hidrojen, çevreye etkisi nedeniyle potansiyel alternatif enerji kaynakları arasında umut vadeden bir yakıt olarak kabul edilmektedir (Atilhan, S., vd., (2021)). Hidrojen depolama teknikleri, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı kinetik ve verimlilik gibi olumlu nitelikleriyle tanınır. Ancak, bu özelliklerin değişken doğası nedeniyle depolama gereksinimlerini kapsamlı bir şekilde ele almak zor olmaya devam etmektedir (Rivard, E., Truvd., (2019)). Hidrojen, temiz ve verimli bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Hidrojene dayalı bir ekonomi, enerji güvenliği ve sürdürülebilirliğin geleceği için potansiyel bir çözüm olarak görülmektedir. Artan enerji talebiyle birlikte hidrojen enerjisi, önemli bir enerji kaynağı haline gelmektedir ve küresel sıcaklık artışıyla mücadelede kilit bir çözüm sunmaktadır. Hidrojen, doğada serbest olarak bulunmayan, ancak en umut verici alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul edilmektedir (Sharma, S., vd., (2021)). Hidrojen, kütle bazında yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve az çevresel soruna sebep olması nedeniyle alternatif enerji taşıyıcısı olmaktadır. Evrende farklı formlarda çok miktarda bulunması, en hafif element olması, elektriğe veya faydalı kimyasallara dönüştürülebilir olması önemli özelliklerini oluşturmaktadır (Sadeq, A. M., vd., (2024)). NŞA'da tatsız, kokusuz ve toksik olmayan hidrojen; sırasıyla kömür, benzin ve metandan 4, 2.8 ve 2.4 kat daha yüksek ısıtma değerlerine sahiptir. 2019 yılında saf hidrojene yönelik mevcut talebin 70 milyon ton (Mt) olduğu bilinmektedir (Ishaq, H., vd., (2021)). Talebin diğer 45 Mt'lik bölümü ise hidrojenin saf hali yerine, sentez gazı gibi gaz karışımlarının bir bileşeni olarak kullanıldığı ürünlere aittir. Son yıllarda hidrojen ekonomisini ilerletme konusunda çok fazla gelişme kaydedilmesine karşın, atmosferdeki saf hidrojenin azlığı, üretim ve arıtmanın karmaşıklığı, depolanmasının yüksek maliyeti ve güvenilirliği gibi bazı zorluklarının hâlâ mevcut olduğu bilinmektedir (Safari, F., Dinçer, I. (2020)). Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, sıfır emisyon üretme özelliği ve bolca bulunabilmesi sayesinde temiz ve çekici bir yakıt alternatifi olarak öne çıkmaktadır. Ancak hidrojenin pratik kullanımı, düşük depolama yoğunlukları nedeniyle araştırmacıları önemli bir sınırlamayla karşı karşıya getirmektedir (Abraham, A., vd., (2024)). Aynı yakıt kütlesi için hidrojen, fosil yakıtlara göre 2-3 kat daha fazla enerji depolayabilir (Openshaw, D., vd., (2024)). Hidrojenin yakıt olarak geniş ölçekli

kullanım ihtiyacı, yüksek hidrojen enerji yoğunluğu içeren, kompakt depolama malzemelerinin geliştirilmesine neden olmaktadır. Gelecekte hidrojen temelli enerji sistemi kurmanın en büyük engeli, büyük miktarlarda hidrojeni güvenli bir şekilde depolamak için güvenilir sistem belirleyememek olacaktır (Muduli, R. C., vd., (2023)). Yakıt olarak hidrojen kullanılması, bu hedefe ulaşmada katkı sağlamaktadır. Sürdürülebilir bir enerji kaynağı; sürekli kullanımda büyük ölçüde tükenmeyen, önemli kirletici emisyonlar veya çevresel sorunlar, sağlık tehlikeleri, sosyal adaletsizlikler içermeyen bir kaynak oluşturmaktadır. Hidroliz, genellikle yenilenebilir kaynaklardan gelen bir katalizör ve enerji kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırmayı içerdiğinden hidrojen üretimi için en umut verici yöntemlerden biridir. Bu işlem yüksek saflık ve verimlilik sağlayarak onu sürdürülebilir enerji sistemleri için çekici bir seçenek haline getirir. Özellikle hidroliz yoluyla üretilen hidrojen bu tanıma çok yaklaşmaktadır. Özellikle de hidroliz yoluyla üretilen hidrojen bu tanıma çok yaklaşmaktadır. Hidrojen, evrendeki en bol elementtir ve tüm maddenin yaklaşık %75'ini oluşturmaktadır (Baykara, S. Z. (2018)). Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolaması, düşük bir enerji yoğunluğu sergilemekte ve bu da onu uzun mesafeli nakliye uygulamaları için sakıncalı hale getirmektedir. Diğer yandan hidrojenin nakliyesi sırasında yanıcı doğası, ele alınması gereken önemli özelliğinden birini oluşturmaktadır (Mirshafiee, F., Rezaei, M. (2024)).

1.1.1. HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ

Hidrojenin pratik kullanımı, düşük depolama yoğunlukları nedeniyle önemli bir sınırlamayla karşı karşıyadır (Rampai, M. M., vd., (2024)). Hidrojenin yüksek basınçlı tanklarda depolanmasına yönelik yaygın yöntem hem kullanıcılar hem de halk için güvenlik endişelerini artırmaktadır. Sonuç olarak araştırma çabaları, hidrojen depolama için düşük maliyetli, yüksek yoğunluklu alternatiflerin geliştirilmesine yönelmektedir. Hidrojen depolama, geleceğin enerji sistemleri için kritik bir alan olarak bilinmektedir. Hidrojen depolama, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen hidrojenin verimli bir şekilde saklanması sağlamaktadır.



Şekil 1.1. Hidrojen Depolama (Dissmann Fuse, 2022).

Hidrojen, sıvılaştırıldığında veya gaz formunda depolandığında büyük bir enerji yoğunluğu sunabilmektedir. Ancak, hidrojenin depolanması, özellikle güvenlik, verimlilik ve ekonomik maliyetler açısından zorlu bir süreç oluşturmaktadır. Hidrojen, çeşitli yöntemlerle depolanabilir (Züttel, A. (2004)):

- **Gaz Olarak Depolama:** Bu yöntemde hidrojen, yüksek basınç altında depolanmaktadır. Ancak, yüksek basınç gereksinimleri ve tankların dayanıklılığı, maliyet ve güvenlik gibi zorlukları beraberinde getirmektedir.
- **Sıvı Olarak Depolama:** Hidrojenin sıvı hale getirilmesi, depolama hacmini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Ancak, sıvılaştırma işlemi için çok düşük sıcaklıklar (yaklaşık -253 °C) gerektirmektedir, bu da enerji tüketimini artırmaktadır.
- **Kimyasal Depolama:** Hidrojen, kimyasal bileşikler içinde depolanabilmektedir. Sodyum bor gibi hidrojen taşıyıcıları, hidrojenin daha güvenli ve kolay bir şekilde saklanmasına olanak tanınmaktadır. Bu bileşikler, hidroliz yoluyla hidrojen salımı gerçekleştirebilmektedir. Kimyasal depolama, özellikle taşımacılık ve mobil enerji sistemleri için potansiyel taşımaktadır.
- **Fiziksel Depolama (Metal Hidrürler):** Metal hidrürler, hidrojenin metal alaşımları ile bağlanarak depolandığı yöntemlerden biri olarak bilinmektedir. Bu tür sistemler,

hidrojenin daha düşük basınçlarda güvenli bir şekilde depolanmasını sağlamaktadır, ancak büyük hacimli depolama için hala daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

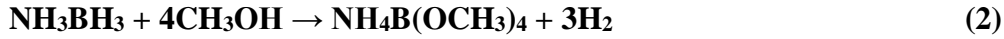
Hidrojen depolama teknolojilerinin verimliliği ve uygulanabilirliği, gelecekteki enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini sağlamak adına kritik bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Bu alandaki yenilikçi çözümler, hidrojenin daha ekonomik ve pratik bir şekilde kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Matsuda, K. (2024)).

Tablo 2.1. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri (Kojima, Y. (2019)).

Kimyasal hidrür	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik gravimetrik H ₂ yoğunluğu (ağırlıkça %)	Teorik volumetrik H ₂ yoğunluğu (kg/100 L)
LiH	0.78	12.7	4.95
NaH	1.39	4.20	2.92
KH	1.43	2.51	1.79
MgH ₂	1.45	7.66	5.55
CaH ₂	1.70	4.79	4.07
LiAlH ₄	0.917	10.6	4.86
NaAlH ₄	1.24	7.47	4.63
KAlH ₄	1.25	5.75	3.59
Mg(AlH ₄) ₂	1.05	9.34	4.90
Ca(AlH ₄) ₂	1.17	7.90	4.62
LiBH ₄	0.66	18.5	6.11
NaBH ₄	1.07	10.7	5.72
KBH ₄	1.11	7.47	4.15
Mg(BH ₄) ₂	0.78	14.8	5.77
Ca(BH ₄) ₂	1.12	11.6	6.50
LiNH ₂	1.18	8.78	5.18
NaNH ₂	1.39	5.17	3.59
KNH ₂	1.57	3.66	2.87
Mg(NH ₂) ₂	1.39	7.15	4.97
Ca(NH ₂) ₂	1.76	5.59	4.92
AlH ₃	1.47	10.1	7.42
NH ₃ BH ₃	0.780	19.6	7.64

Sodyum borhidrür (NaBH₄), amonyak boran (NH₃BH₃), lityum borhidrür (LiBH₄), hidrazin boran (N₂H₄BH₃) ve alüminyum hidrid (AlH₃) gibi kimyasal hidritler, yüksek depolama kapasitesi ve oda sıcaklığında bile verimli bir şekilde hidrojen elde edilebilme özellikleri nedeniyle diğer alternatifler arasında önemli bir yer tutmaktadır (Kaya, C. (2024)). Amonyak boran (NH₃BH₃): AB, ortam koşullarında katı bir maddedir (beyaz toz), düşük moleküler

ağırlık (30.7 g/mol), depolama güvenliği, suda yüksek çözünürlük ve sulu bir çözeltide uzun süreli kararlı olduğu bilinmektedir (Matsuda, K. (2024)). AB ağırlıkça %19.6 hidrojen içeriğine sahiptir ve 6 hidrojen elementi taşımaktadır (Li, J., vd., (2014); Castilla-Martínez, J. R., vd., (2020)). AB'nin sergilediği hava nemine karşı direnç; yakıt hücresi tabanlı mobil cihazlarda hidrojen depolama malzemeleri arasında oldukça umut verici bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Zhang, J., vd., (2024)). AB'den hidrojen farklı yöntemlerle elde edilmektedir. Bu yöntemler; termoliz, dehidrojenlenme, hidroliz ve metanoliz yöntemleridir (Staubitz, A., vd., (2010)). Amonyak-boranın hidroliz ve metanoliz reaksiyonları şu şekildedir;



AB'nin katalizör yüzeyine adsorbe olduğu, AB'deki hidrojenin suyun içindeki hidrojenle birleşerek H₂ oluşturduğu ve geriye zararsız amonyum boratın kaldığı kabul edilmektedir (Matsuda, K. (2024)). Oda sıcaklığında uygun katalizör ile 1 mol AB'den 3 mol H₂ (g) açığa çıkar (Koşar, C. (2021)).

Dezavantajı: AB hidrolizi sonucu (Demirci, U. B. (2020));

- AB hidrolizi sonucu amonyak açığa çıkmaktadır.
- Hidroliz sonucu oluşan amonyum metaboratın (NH₄BO₂) kararlı bir yapıya sahiptir ve AB'ye geri dönüşümü, yüksek hidrojen basıncı ve sıcaklığı gerektiren zorlu bir süreç gerektirmektedir (Demirci, U. B. (2020))

Lityum borhidrür (LiBH₄):

- LiBH₄, karmaşık bir metal hidrit hidrojen taşıyıcısıdır. Bir lityum katyonu [Li⁺] ve bir borohidrit anyonundan [BH₄]⁻ oluşan iyonik bir bileşiktir. Lityum borohidrit, kütlece %18,5'lik bir hidrojen içeriğine sahiptir (Andersson, J., Grönkvist, S. (2019)).
- LiBH₄, yüksek enerji yoğunluğu potansiyeli sunmasına rağmen, pratik kullanımı, yüksek üretim maliyetleri, çevresel endişeler ve teknolojik sınırlamalar gibi zorluklarla karşılaşmaktadır (Openshaw, D., vd., (2024)).

Hidrazin boran ($N_2H_4BH_3$):

- HB, boran ve hidrazin türevlerinin birleşiminden oluşan bir bileşik olup, yüksek hidrojen içeriği nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için kullanılan bir malzeme olarak bilinmektedir. Bu bileşik, kontrollü koşullar altında hidrojen gazı salma özelliği sayesinde enerji depolama ve taşımacılık alanlarında potansiyel sunmaktadır.
- Hidrojen, HB'den termal dehidrojenasyon veya solvoliz ile salılabilmektedir (Bayram, Ö., vd., (2024)).
- Termal kararlılığıyla bilinen HB, amonyak boran gibi diğer boran bileşiklerinden farklı olarak, daha düşük sıcaklıklarda hidrojen salabilmektedir. Bu durum, enerji verimliliğini artırarak önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ancak, hidrazin boranın toksisite ve kimyasal stabilite gibi özellikleri pratik uygulamalarda kullanımı sınırlayabilmektedir. Özellikle hidrojen depolama kapasiteleri ve salım kinetiklerinin daha iyi anlaşılmasına olanak tanımakta, gelecekteki enerji depolama teknolojilerinin gelişimine katkı sağlamaktadır (Wu, X., vd., (2024)).

Alüminyum hidrid (AlH_3):

- AlH_3 düşük bir termal ayrışma sıcaklığına ve büyük gravimetrik (%10,08 ağırlıkça) ve hacimsel (148 kg/m^3) hidrojen kapasitelerine sahip olduğu bilinmektedir (Sun, M., vd., (2024)).
- $AlH_3 \rightarrow Al + 3/2H_2$ AlH_3 'ün ana sorunu rejenerasyondur. AlH_3 'ün doğrudan rejenerasyonu oda sıcaklığında ciddi basınçlar ($\sim 700 \text{ MPa}$) gerektirmektedir (Graetz, J. (2009)).

1.1.1.1.SODYUM BORHİDRÜR

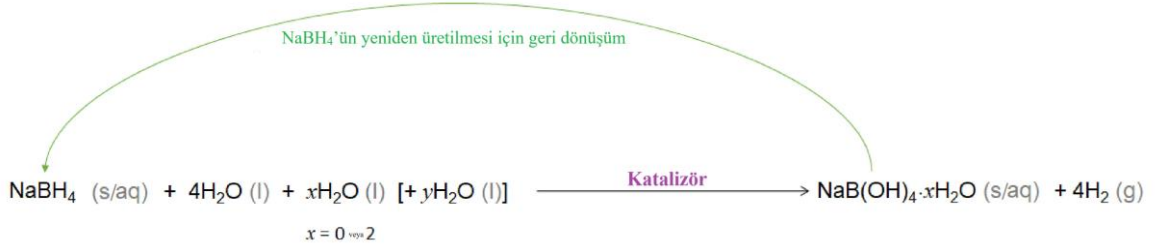
Bor minerallerinin kimyasal bileşiklerinden biri olan $NaBH_4$, son yıllarda birçok çalışmada hidrojen depolama ve üreticisi olarak kullanılmaktadır (Dragan, M. (2022)). Ayrıca hidrojenin literatürdeki tüm yakıtlar arasında en düşük yoğunluğa sahip olduğu bilinmektedir ancak birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğunun yanı sıra en temiz, en güvenli ve en verimli enerji kaynakları arasında yer almaktadır (Balbay, A., vd., (2020)). $NaBH_4$ 'ten hidrojen üretimi için hidroliz, piroliz ve metanoliz gibi çeşitli yöntemler

geliştirilmiştir.

Hidroliz: Standart sıcaklık ve basınç (STP) koşulları altında, teorik reaksiyon stokiyometrisi, 1 gram (g) tam hidrolize NaBH_4 'ün 2,37 litre (L) hidrojen verebileceğini öngörmektedir. Yalnızca reaktife dayalı olarak yüksek gravimetrik hidrojen içeriği (ağırlıkça %10,8) sunmaktadır. NaBH_4 'ün oda sıcaklığında kendi kendine hidroliz reaksiyonunun sadece yaklaşık %7-8 dönüşüm sağlaması bunu kayda değer kılmaktadır (Mao, J., Gregory, D. H. (2015)). NaBH_4 'ün tam hidrojen desorpsiyon reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.



Ortam koşullarında H_2 üretmek caziptir ancak yarısının sudan geldiğini bilerek H_2 üretmek daha etkili olmaktadır (Şekil 1.2.). NaBH_4 ve suyun stokiyometrik koşullarda teorik gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça % 7,3'tür. Hidroliz reaksiyonu ekzotermiktir ($\sim -240 \text{ kJ mol}^{-1}$), bu da H_2 'nin kendiliğinden üretilmesini sağlamaktadır (Demirci, U. B. (2023)).



Şekil 1.2. Hidroliz reaksiyonu (Demirci, U. B. (2023))

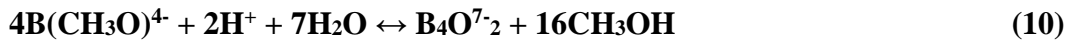
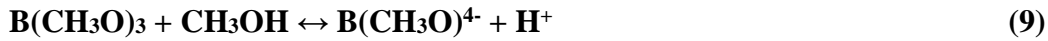
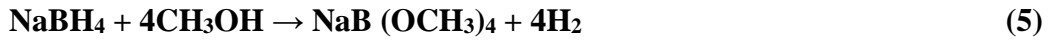
NaBH_4 'ün herhangi bir katalizör olmadan suda kendi kendine hidroliz hızı pH ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (Zhao, Q., vd., (2023)).

$$\log(t_{1/2}) = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (4)$$

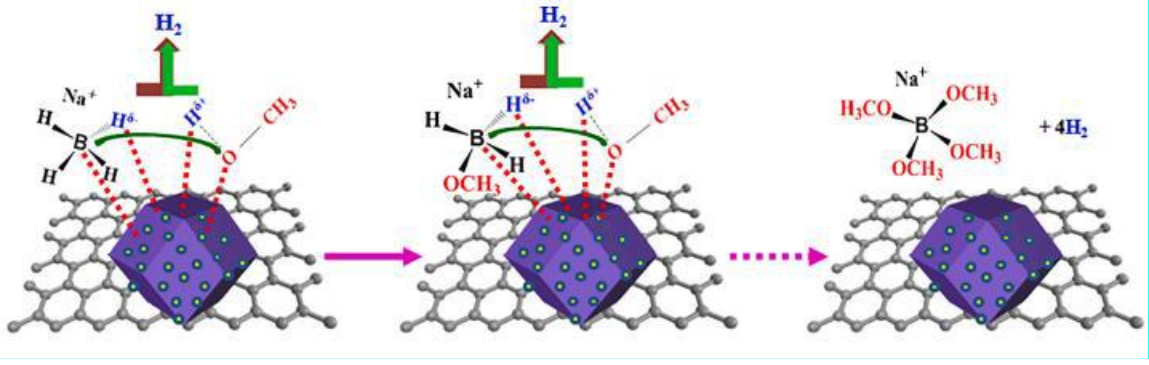
Burada $t_{1/2}$, NaBH_4 'ün ayrışması için gereken yarı ömür süresini (dk) temsil etmektedir. Yan ürünler alkali olduğundan yüksek pH NaBH_4 'ün hidrolizini engelleyerek oluşturmaktadır. Bu nedenle, katı NaBH_4 'ün hidrolizini hızlandırmak ve yan ürünlerin suyun asitleşmesine

direncini azaltmak için katalizörler kullanılmaktadır (Min, X., vd., (2023)). NaBH₄ çözeltisi, hidroliz reaksiyonundan stokiyometrik hidrojen miktarının % 90'ını serbest bırakabilmektedir. Üretilen hidrojenin %50'si sudan elde edildiği için, NaBH₄ bir "su ayırıştırma" ajanı olarak düşünülebilir (Netskina, O. V., vd., 2016). NaBH₄'ün cazibesi, düşük maliyeti, zararsız yan ürünler üretmesi ve hem katı hem de çözelti hallerinde nispeten iyi stabilizesi ile artmakta ve onu diğer bileşikler arasında tercih edilen bir seçenek olarak konumlandırmaktadır. Sonuç olarak, NaBH₄ hidrolizi yoluyla oda sıcaklığında saf hidrojen üretimi, mobil ve taşınabilir cihazlar için yakıt hücresinde doğrudan kullanım için en büyük avantaj olarak kabul edilmektedir (Kaya, C., 2024). Katalizörler, NaBH₄ hidrolizi yoluyla kontrollü hidrojen üretimini kolaylaştırmada önemli bir rol oynamaktadır. Soy metal katalizörler, özellikle platin ve platin bazlı alaşımlar, üstün katalitik aktivite göstermektedir (Gurdal, S., 2024). Ancak, yaygın olarak kullanımları, yüksek maliyetleri ve sınırlı bulunabilirlikleri nedeniyle engellenmektedir. Bu nedenle yüksek performanslı ve uygun maliyetli alternatif katalizörlerin geliştirilmesinde önemli bir zorluk oluşturmaktadır (Abraham, A., vd., (2024)).

Metanoliz: Son yıllarda, su yerine metanol kullanılarak NaBH₄'ten H₂ üretimi alternatif yollardan biri olarak önemli hale gelmiştir (Saka, C. (2021)). NaBH₄'den metanoliz yoluyla hidrojen üretim reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir.



(5-10)'da verilen eşitlik reaksiyona göre, Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen gazının yarısı sodyum borhidrür' den, diğer yarısı ise metanol 'den elde edilmektedir (Özarslan, S., vd., (2020)). NaBH₄'ün metal katkılı katalizör üzerinde metanolizinin mekanizması şekil 1.3.'te verilmiştir.



Şekil 1.3. NaBH₄'ün metal katkılı katalizör üzerinde metanolizinin mekanizması (Kalkan, E. M. (2023)).

Sodyum borohidrit bozunma reaksiyonlarının kinetik değeri sıfırdır. Hidrojen üretim hızını kontrol eden faktör katalizördür çünkü bu reaksiyonlar katalizör ile birebir bağlantılıdır. Katalizörler, kimyasal reaksiyonu gerçekleştiren, reaksiyonun hızını değiştiren ve reaksiyon boyunca hiçbir değişikliğe uğramayan maddelerdir (Özarslan, S., vd., (2020)).

1.2. KATALİZÖR

Kimyada katalizörler, harcanmadan ve kimyasal yapılarında herhangi bir değişiklik olmaksızın, reaksiyona girerek hızlandırıcı bir rol oynamaktadır. Katalizör sadece reaksiyon hızını artırmakla kalmaz; aynı zamanda enerji tüketimini azaltarak çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlar (Beller, M., Centi, G. (2009)). Bu özellikleriyle endüstriyel üretimden biyoteknolojiye, çevre bilimlerinden enerji sektörüne kadar birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Busca, G., vd., (2024)). Enerji verimliliği ve düşük maliyet açısından sağladıkları katkılar, katalizörleri sürdürülebilir gelişim için vazgeçilmez bileşenler haline getirmektedir. Benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip asil metal nanokristaller kullanımlarındaki geniş alanları nedeniyle artan bir ilgi görmektedir. Özellikle, soy metal malzemeler gibi endüstriyel katalitik prosesler de yaygın olarak uygulanmaktadır. Soy metallerin az bulunması ve yüksek maliyet kullanımı sınırlamaktadır. Bu nedenle asil metallerin tüketimini azaltmak için metallerin spesifik aktivitesinin artırılması gibi yöntemler geliştirilmektedir. Asil metallerin asil olmayan metallerle alaşımlanması (Fe, Co, Ni, Cu, vb.) sadece asil metallerin yükünü azaltmakla kalmaz, aynı zamanda topluluk etkisi nedeniyle katalitik performansı ve ligand etkisini artırmaktadır. Metal katalizörlerde dağılımının ve morfolojinin kontrol edilmesi maliyeti düşürmektedir. Partikül boyutunu düşürme soy metal atomlarının özgül yüzey alanını artırmaktadır. Soy metal atomlarının Pt, Rh, Ag ve Au nanoçerçeve'ler gibi nanoçerçeve yapıları, açık yapılardan oluşmaktadır ve

daha aktif soy metal atomlarının açığa çıkmasına izin vermektedir. Gözenekli yapı boyunca yüksek erişilebilirlik, umut verici bir yaklaşımı temsil etmektedir. Rh, nadir bulunan ve üst sıralarda yer alan bir 4d geçiş metalidir. Rh elementinde kısmen dolu 4d elektronlar, orta derecede reaktanların adsorpsiyonu ve böylece ara ürünler oluşturmaktadır. Atomik olarak dağılmış katalizörler aynı zamanda düşük koordinasyon sayıları ve güçlü metal-destek etkileşimleri nedeniyle yüksek içsel aktiviteye sahip olmaktadır. Rh metalinin yüksek sıcaklığa karşı dirençli olması, Rh bazlı çeşitli heterojen katalizler için Endüstriyel katalizörler olarak; hidrojen üretimi, hidrojenasyon, oksidasyon ve korozyon için kullanılabilir (Luo, L., vd., (2018)). Demir, yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biri olarak bilinmektedir. Kataliz alanında daha az toksik demir elementine dayanan yüksek performanslı katalizörlerin geliştirilmesi de yeşil kimya ve sürdürülebilir bir gelecek açısından büyük önem taşımaktadır. Hidrojenasyon performansına sahip Fe bazlı heterojen katalizörler oluşturmak için atomik koordinasyon yapısının hassas modülasyonu, katalitik aktiviteyi arttırmada seçenek olarak düşünülmektedir (Kuang, J., vd., (2024)). Fakat bu metalin içerdiği katalizörler de Ru, Rh, Pd ve Pt gibi soy metallere kıyasla uzun vadede düşük katalitik etkinlik ve kararlılığa sahiptir. İşte bu bağlamda önerilen çözüm önerisi ise bimetalik katalizörlerin hazırlanmasıdır. Bazı gruplar demirin ekonomik bir katalizör olduğunu, demirin maliyetinin nikel göre 1/140 civarında olduğunu bildirmektedir. Ayrıca demirin, yüksek sıcaklıkta nikel katalizörüne göre daha stabil olduğu düşünülmektedir (Hameeda, S., Comini, E. (2024)).

1.2.1. HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖRLER

Homojen katalizörler, reaktanlarla aynı fazda bulunan katalizörlerdir. Genellikle sıvı fazda çözünerek reaksiyon ortamına eşit dağılır ve böylece reaktan molekülleriyle daha kolay etkileşime girer. Homojen katalizörlerin yüksek etkinlik ve seçicilik avantajları varken reaksiyon sonunda ayrıştırılmaları zordur, bu yüzden geri kazanım ve yeniden kullanım açısından sınırlayıcı olmaktadır (Johnson, M., Chen, W. (2021)). Yapısal olarak, homojen katalizörlerin genellikle organik bileşiklerden oluşan, metal kompleksleri içeren yapıları bulunmaktadır. Bu metal kompleksler, metal merkezinin etrafındaki organik ligandlarla stabilize edilebilmektedir ve aktif siteyi oluşturmaktadır. Bu yapısal özellik, katalizörün reaktivitesine ve spesifikliğini arttırmaktadır (Beller, M. (1997)). Homojen katalizörlerin bir diğer avantajı, reaksiyon koşullarında büyük bir hassasiyetle çalışabilmektedir. Bu özellik, özellikle karmaşık organik moleküllerin sentezinde önemli bir yapı oluşturmaktadır. Ancak,

bu katalizörlerin en büyük dezavantajlarından biri, reaksiyondan sonra ayrılmalarının zorluğu ve yeniden kullanımlarının sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, homojen katalizörlerin endüstriyel uygulamalarda kullanımında geri kazanım teknikleri büyük önem taşımaktadır (Moulijn, J. A., vd., (2001)).

Heterojen katalizörler, reaktanlarla farklı fazda bulunarak çoğunlukla katı yüzeyde reaksiyonları hızlandıran katalizörlerdir. Katı bir katalizörün yüzey alanı arttıkça etkinliği de artar; bu yüzden nanoparçacık formundaki heterojen katalizörler, yüksek yüzey alanlarıyla iyi bir performans sunmaktadır (Afolabi, R. O. (2024)). Heterojen katalizörlerin endüstriyel avantajı, reaksiyon sonunda kolayca ayrıştırılabilmeleri ve yeniden kullanılabilmesidir. Özellikle petrol rafinasyonunda ve kimyasal sentezlerde bu ve buna benzer katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır (Glotov, A., Karakhanov, E. (2021)). Yapısal olarak, geniş yüzey alanına sahip katı materyallerden oluşmaktadır. Bu yüzey alanı, katalizörün aktif merkezlerini reaktanların etkileşimine yol açmaktadır, böylece reaksiyon hızlanmaktadır. Heterojen katalizörlerin yapısal özellikleri, genellikle aktif metaller veya metal oksitler gibi bileşenlerden ve destek malzemelerinden oluşmaktadır. Destek malzemeleri (örneğin, silika, alumina veya zeolit) katalizörün mekanik dayanıklılığını artırmaktadır. Heterojen katalizörlerde önemli yapısal özelliklerden biri porozite olarak bilinmektedir. Bu özellik, katalizörün gaz veya sıvı fazdaki reaktantları adsorbe etme kapasitesini artırmaktadır. Ayrıca, aktif metal parçacıklarının boyutu ve dağılımı da katalizör etkinliğini doğrudan etkilemektedir (Somorjai, G. A., Li, Y. (2010)). Bir diğer önemli yapı ise katalizör yüzeyindeki aktif merkezler oluşturmaktadır. Bu merkezler, reaktanların adsorpsiyon ve dönüşüm süreçlerinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, katalizör tasarımında aktif merkezlerin kimyasal bileşimi ve geometrisi büyük önem taşımaktadır. Yüzeydeki bu yapıların kimyasal modifikasyonu, katalizörün seçiciliğini ve aktivitesini iyileştirmek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birini oluşturmaktadır (Hutchings, G. J. (2009)). Heterojen katalizde metal nanoparçacıklar ve destek malzemeleri arasındaki etkileşim genel olarak katalizörün performansını olumlu ölçüde artırmaktadır. Heterojen katalizörlerin avantajları arasında, reaksiyon sonrasında kolayca ayrılabilir olmaları ve yüksek termal kararlılıkları yer almaktadır.

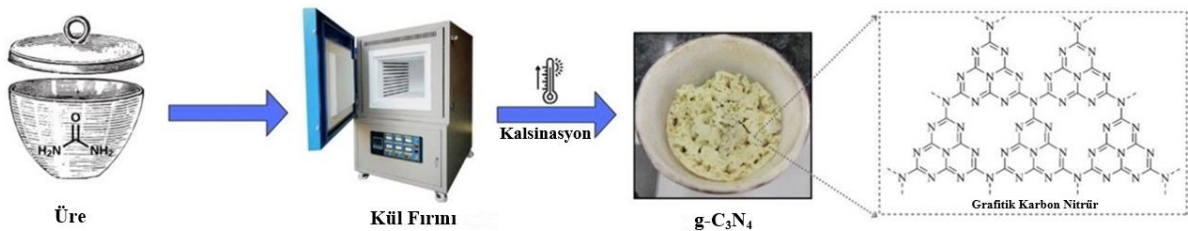
1.3. GRAFİT KARBON NİTRÜR (g-C₃N₄)

Karbon nitrürün polimerik türevi ilk olarak Berzelius tarafından sentezlenmiş ve sarımsı rengi nedeniyle Liebig tarafından 1834 yılında "melon" olarak adlandırılmaktadır. Melon, ikincil nitrojenler tarafından bağlanan tri-s-triazin monomerlerinden oluşan doğrusal bir polimerden oluşmaktadır. 1922'de Franklin, karbon nitrür kavramını resmî olarak önermektedir. Cıva tiyosiyanatın termolizi ile amorf bir bileşik sentezlenmekte ve g-C₃N₄'ün amino-karboksilik asitlerin deaminasyonu sırasında elde edilen polimerizasyon son ürünü olduğunu öne sürmektedir. Temel yapı olarak 2,5,8-triamino-tri-s-triazini önermektedir. 1937 yılında Pauling ve Sturdivant, X-ışını kırınım analizlerine dayanarak, polimer türevlerinin temel yapısal motifi olarak ilk kez tri-s-triazin (heptazin) birimini önermektedir. Birkaç yıl sonra Lucas ve Redeman, kavun ve grafit arasında biçimsel bir benzerlik olduğunu ve kavunun tek bir yapıya sahip olmadığını, daha ziyade farklı boyut ve mimarilere sahip polimerlerin bir karışımı olduğunu göstermektedir. 1996 yılında Teter ve Hemley, teorik bir çalışma yürütmekte ve g-C₃N₄ için triazin yapısını önermektedir. 1985 yılında Liu ve Cohen'in çalışmalarına dayanan teorik tahminler, karbon IV nitrürün (β -C₃N₄: sp³ hibridizasyonu) ultra sert hatta elmastan daha sert olduğunu düşünmektedir. O zamandan beri birçok çalışma g-C₃N₄ sentezine odaklanmaktadır. g-C₃N₄'ün katalizör olarak ilk kullanımı, 2006 yılında Friedel-Crafts reaksiyonlarının g-C₃N₄ ile katalizlenmesiyle gerçekleşmektedir. 2009 yılında Wang ve arkadaşları, g-C₃N₄'ün görünür aydınlatma altında hidrojen üretimi için fotokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Wang, X., vd., (2008)). Karbon nitrürün sahip olduğu bant boşlukları; kristal faz g-h-triazin ve g-h-heptazin (g-C₃N₄), görünür ışığı absorbe edebilmekte ve bu da fotokatalizdeki uygulamaları desteklemektedir. g-C₃N₄, karbon nitrür allotropları arasında en kararlı kristal faz olarak bilinmektedir. Grafeninkine benzer bir 2D lamel yapısına sahip π -konjuge bir polimer olmaktadır. Bununla birlikte, tri-s-triazin bazlı g-C₃N₄'ün, triazin bazlı olandan enerjik olarak daha elverişli olduğu bilinmektedir. Bu nedenle tri-s-triazin birimi, g-C₃N₄'ün temel birimi olarak en yaygın şekilde kabul görmektedir. g-C₃N₄ tabakaları arasındaki etkileşimler, zayıf Van der Waals etkileşimlerindedir.

Elektronik özellikler, temel fonksiyonlar, amin grupları ve hidrojen bağları bakımından g-C₃N₄ yüzeyinin zenginliği; onu kataliz, fotokataliz ve diğer birçok uygulamada cazip kılmaktadır (Wen, J., vd., (2017)). g-C₃N₄, elektron açısından zengin özellikleriyle tanınır

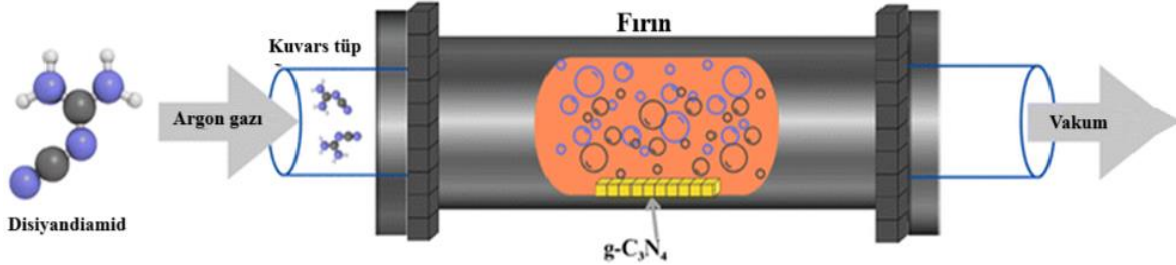
ve bu konuda çoğu karbon bazlı malzemeyi geride bırakır. Grafen bazlı türevlerle karşılaştırıldığında ise tipik bir metal içermeyen polimerik yarı iletken olan g-C₃N₄, fizikokimyasal kararlılık özellikleri, çevreye zarar vermemesi gibi benzersiz diğer avantajlara da sahiptir. Yüksek nitrojen içeriği, iletkenliği iyileştirmek için elektrokimyasal olarak aktif malzemelerle birleştiği hibrit yapılar için popüler bir seçim haline getirmektedir. g-C₃N₄ içeren kompozitler, saf g-C₃N₄'e kıyasla üstün elektriksel iletkenlik, geliştirilmiş yapısal bütünlük, artırılmış yüzey alanı ve geliştirilmiş elektrokimyasal kararlılık sergilemektedir. (Sert, B., Harputlu, E. (2022)). Çeşitli fotokatalizörler ümit verici yetenekler göstermiş olsa da g-C₃N₄'ün ayırt edici özellikleri onu ilgi odağı haline getirmektedir. İki boyutlu konjuge bir çerçevede düzenlenmiş karbon ve nitrojen atomlarından oluşan yapısı, g-C₃N₄'ün yalnızca olağanüstü kimyasal kararlılığını sağlamakla kalmaz; aynı zamanda fotokimyasal uygulamalar için son derece uygun bir elektronik bant yapısına sahip olmasını da sağlar. g-C₃N₄'ün sentezi, çeşitli yöntemlerle rafine edilmiştir ve bu, araştırmacılara özelliklerini belirli uygulamalara uyarlama esnekliği sunar. Bu yöntemler, her biri kendi avantajları ve sınırlamaları olan termal polimerizasyon, kimyasal buhar biriktirme ve solvotermal süreçleri içermektedir (Bhanderi, D., vd., (2024)).

Termal polimerizasyon: g-C₃N₄, katkı maddesi yardımı olmadan ortam basıncı altında üre pirolizi ile büyük ölçekte üretilmektedir (Şekil 1.4.). Kendi kendini destekleyen atmosfer ve reaksiyon sıcaklığı iki gerekli koşul oluşturulmaktadır (Liu, J., vd., (2011)). Termal polimerizasyon yolu, yüksek yüzey alanına sahip katmanlı bir g-C₃N₄ yapısı oluşturmaktadır ve bu da onu çeşitli fotokatalitik uygulamalar için uygun hale getirmektedir. Yöntemin basitliği ve maliyet etkinliği, popülerliğine katkıda bulunmaktadır (Bhanderi, D., vd., (2024)). Tiyüüre veya melamin yerine g-C₃N₄ öncüsü olarak üre kullanıldığında görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen evriminin yaklaşık beş kat daha yüksek olduğu görülmektedir (Ismael, M., vd., (2019)).



Şekil 1.4. Termal polimerizasyon (Bhanderi, D., vd., (2024)).

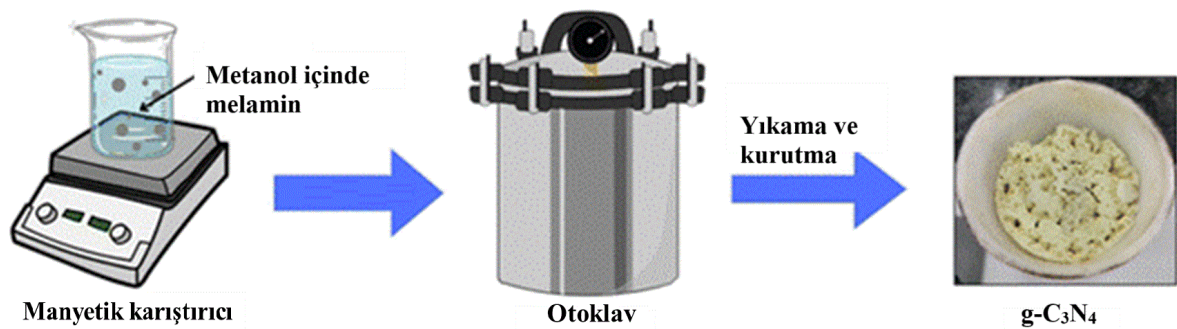
Kimyasal buhar biriktirme: CVD'de, siyanamid gibi uçucu öncüller yüksek sıcaklıktaki bir reaktöre sokulur; burada ayrışır ve substratlar üzerinde g-C₃N₄ olarak birikirler. Bu yöntem, ince filmlerin ve nanoyapıların büyümesine olanak tanır ancak özel ekipman gerektirebilmektedir (Bhanderi, D., vd., (2024)).



Şekil 1.5. Kimyasal buhar biriktirme (Bhanderi, D., vd., (2024)).

Solvotermal: Solvotermal ve hidrotermal yollar, öncüllerin yüksek basınç, yüksek sıcaklık sulu veya organik çözücülerde reaksiyonunu içermektedir (Şekil 1.6.).

Yukarıda verilen yöntemlerde farklı tepkime şartlarında g-C₃N₄'ün morfolojisi ve yapısı değiştirilebilmektedir. Örneğin, çözücü seçimi, nihai ürünün özelliklerini etkilemede önemli bir rol oynamaktadır. Hidrotermal sentez, özellikle gelişmiş fotokatalitik aktiviteye sahip hiyerarşik g-C₃N₄ yapıları üretmede etkili olmaktadır. Bu yöntemler, g-C₃N₄'ü belirli uygulamalara göre uyarlamak için avantajlıdır ve son yıllarda öne çıkmaktadır (Bhanderi, D., vd., (2024)).



Şekil 1.6. Solvotermal yöntem (Bhanderi, D., vd., (2024)).

Karbon ve azot atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu bu iki boyutlu yapı (g-C₃N₄), yüksek yüzey alanı, termal kararlılık, elektronik ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde, çevresel uygulamalardan enerji teknolojilerine kadar geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte modern malzeme biliminde de çok farklı uygulama alanlarında katı destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Bhanderi, D., vd., 2024).

g-C₃N₄'ün üretim yöntemleri, malzeme özelliklerini büyük ölçüde şekillendirmekte ve hedeflenen uygulamalara göre farklılık göstermektedir. Termal polimerizasyon yöntemi, düşük maliyetli ve basit bir teknik olarak öne çıkarken, malzeme morfolojisi üzerindeki hassasiyet açısından sınırlamalara sahip olmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, yüksek kontrol imkânının zıttına maliyeti artırabilmektedir. Solvotermal ve hidrotermal teknikler, özel koşullar altında malzeme yapısını hassas bir şekilde kontrol etmeye olanak tanınmaktadır. Bunun yanı sıra, doping stratejileriyle g-C₃N₄'ün elektronik ve kimyasal özellikleri iyileştirilmekte, böylece belirli uygulamalarda performansı artırılmaktadır (Bhanderi, D., vd., 2024).

Sentez yöntemlerinin seçimi, genellikle kullanım amacına ve istenen malzeme özelliklerine bağlı olarak şekillenmektedir. Her bir yöntem, maliyet, karmaşıklık ve verimlilik arasında bazı ödünleşimlerle birlikte gelmektedir. Dolayısıyla, g-C₃N₄'ün üretimi ve işlevselleştirilmesi, belirli bir uygulamanın gerekliliklerini karşılamak için optimize edilmelidir.

g-C₃N₄, karbondioksitin katma değerli kimyasallara dönüştürülmesi, zararlı gazların giderilmesi ve enerji depolama sistemlerindeki potansiyeli gibi birçok alanda kullanılabilir. Bunun yanında, enerji taşıyıcıların üretiminde sunduğu avantajlar, fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik etmektedir (Wudil, Y. S., vd., 2023).

Bu malzemenin çok yönlülüğü ve çevresel sorumlulukla uyumu, sürdürülebilir bir geleceğe ulaşma çabalarında önemli bir araç olmasını sağlamaktadır. Özellikle enerji ve çevre teknolojilerindeki uygulamaları, ekonomik ve çevresel faydaların bir araya geldiği bir dönüşüm sürecini temsil etmektedir (Bhanderi, D., vd., 2024).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

NaBH_4 'ün hidrolizi son dönemlerde düşük yoğunluğu ve yüksek enerjisi nedeniyle hidrojen depolama ve üreticisi olarak kullanılmaktadır.

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Wang, Y., vd., (2024)), kobalt demir bor alaşımında hidroliz üzerindeki etkisi değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, NaBH_4 konsantrasyonu 0.9 mol. L^{-1} aralığında araştırma yapılmaktadır ve elde edilen sonuçlar ilgi çekicidir. Bu çalışmanın, HGR değeri 298 K 'de görünür ışık ışınlaması altında E_a görünür ışık ışınlaması altında $45,0 \text{ kJmol}^{-1}$ değeri doğal durumdan daha düşüktür ($48,4 \text{ kJmol}^{-1}$). Bu sonuçlar, Co-Fe-B alaşımının hidrolizi üzerindeki etkisinin karşılaştırma yapmak için etkili bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Zhu ve arkadaşları (Li, H., vd., (2024)), çubuk şeklindeki nanoçiçek Co-Ru-B/SiCN katalizörleri için yeni bir üretim yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem çeşitli analizler ile doğrulanmıştır. Co-Ru-B/SiCN katalizörünün, oda sıcaklığında NaBH_4 hidroliz üzerinde aktivasyon enerjisi $32,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; hidrojen üretim hızı $3716,4 \text{ mL}\cdot\text{dak}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 'dir. Yüksek aktivitesi, düşük aktivasyon enerjisi ve ekonomik uygulanabilirliği ile bu katalizör, NaBH_4 hidrolizinde karşılaştırma yapmak için etkili bir seçenektir. Yedi ardışık döngüden sonra katalitik aktivitesi, başlangıç katalitik aktivitesinin %76,4'sinde kalarak tatmin edici döngü performansı göstermiştir.

Chu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Li, S., vd., (2024)), balmumu meyvesi benzeri hiyerarşik gözenekli karbon mikroküreler (HPCM'ler) başarıyla hazırlanmıştır. Co-B parçacıkları reaksiyon sırasında aglomerasyona eğiliminde olduğundan ve bu da katalizörün aktivitesini ve dayanıklılığını azalttığından Co-B/HPCM katalizörünü oluşturmak için Co-B parçacıklarını desteklemek üzere taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Co-B/HPCM'lerin NaBH_4 hidrolizinin katalitik dehidrojenasyon hızı üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırıldı. Beş ardışık döngüden sonra katalitik aktivitesi, başlangıç katalitik aktivitesinin %91,7'sinde kalarak tatmin edici döngü performansı göstermiştir. Aktivasyon enerjisi $43,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, hidrojen üretim hızı $3083,1 \text{ mL}\cdot\text{dak}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 'dir. Bu özellikler karşılaştırma yapmak için etkili bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Fernandes ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Abraham, A., vd., (2024)), hidrotermal ve kimyasal indirgeme metoduyla metal-organik çerçevede (MOF) kobalt fosfo-borür (CoPB) sentezlemeye odaklanılmıştır. MOF'un nanoyapılı morfolojisiyle birlikte, P ve B'nin varlığından kaynaklanan Co-siteleri etrafındaki elektron modülasyonu, yüksek H_2 üretim

oranını ve 20,7 kJ/mol'lük çok düşük aktivasyon enerjisini üretmek için sinerjik bir etki yaratır. NaBH₄ hidrolizi sırasında CoPB-MOF için sırasıyla 1,8 L/dak/g ve 3,6 L/dak/g'a ulaşarak hidrojen üretim oranını artırır. CoPB-MOF için NaBH₄ konsantrasyonuna ilişkin sıfırıncı mertebeden kinetik ortaya koymuştur. Mevcut katalizörün de deaktivasyon belirtisi olmadan geri dönüşüm davranışı göstermesi karşılaştırma yapmak için etkili bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Tran ve arkadaşları (Tran, D.T., vd., (2024)), Co@NHC katalizörünün 1515,4 mL min⁻¹ g⁻¹ cat⁻¹'lik bir H₂ üretim hızıyla, NaBH₄'un H₂ üretimini etkili bir şekilde artırabilirken. Co@NHC katalizörünün, oda sıcaklığında NaBH₄ hidroliz üzerinde aktivasyon enerjisi 12,6 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplandı. Co@NHC ve NaBH₄ kombinasyonu, 390,6 µmol g⁻¹'lik maksimum bromat giderme kapasitesiyle katalitik hidrojenasyon yoluyla toksik bromat iyonlarını bromere daha da indirgeyebileceğini gösterdi. Güçlü mıknatıslanması nedeniyle, Co@NHC reaksiyon sonunda kolayca geri kazanılabilir bu durum her iki katalitik reaksiyonda birden çok sürekli geri dönüşüm için yapısını ve katalitik aktivitesini korumasını sağlar. Bu çalışmada NaBH₄'ün hidrolizini ve bromatın hidrojenasyonunu katalizlemedeki makul reaksiyon mekanizmalarında gösterildi, katalizin çeşitli alanlarında pratik olarak uygulanabilen, ilgi çekici manyetik heterojen Co-bazlı bir katalizörün hazırlanmasına yönelik ümit verici bir yaklaşımın öncülüğünü yapmıştır. Beş ardışık döngüden sonra katalitik aktivitesi, başlangıç katalitik aktivitesine benzer performans göstermiştir.

Duman ve arkadaşları (Duman, S., vd., (2021)), tarafından yapılan çalışmada, Bacillus simplex bakterisinin demir oksit nanopartikülleri (Fe₂O₃) için bir biyo-destekleyici olarak kullanılması, sodyum borohidrit (NaBH₄) hidrolizi yoluyla hidrojen salınımına yönelik yeni bir yaklaşımı işaret etmektedir. Bu katalizör 25,0 °C'de yüksek kararlılık ve katalitik aktivite göstererek hidrojen üretimi için verimli ve düşük maliyetli bir alternatif sağlamıştır. Bacillus simplex'in Fe₂O₃ nanopartiküllerinin immobilizasyonunu ve kararlılığını artırırken, aynı zamanda 286 mL/g·dak'lık dikkate değer bir oranda etkili hidrojen salınımını kolaylaştırdığını ortaya koymuştur. Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) 39,59 kJ/mol olarak belirlendi ve devir frekansı (TOF) etkileyici bir değer olan 161,4 dak⁻¹'ye ulaşmıştır.

Al-Thabaiti ve arkadaşları (Al-Thabaiti, SA., vd., (2019)), sodyum borohidrit hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için Ag-Ni bimetallik nanopartiküllerin hazırlanmasını, karakterizasyonunu ve katalitik performansını araştırmışlardır. Ag-Ni nanopartiküller,

gümüş ve nikel metal tuzlarının eş indirgenmesini kolaylaştıran setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında sentezlenmiştir. Ag-Ni nanopartiküllerin katalitik aktivitesi, NaBH₄ konsantrasyonuna göre birinci dereceden kinetikleri izleyerek hidrojen üretimi için oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ag₂₅-Ni₇₅ nanopartikülleri diğer bimetallik katalizörlere kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisine (16,2 kJ/mol) sahip olduğu belirlenmiştir. Ag₂₅-Ni₇₅ katalizörü altı ardışık döngü boyunca aktivitesini koruduğu bildirilmiştir.

Bozkurt ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Bozkurt, G., vd., (2019)), mikrodalga ışınlama-poliol yöntemi ile sentezlenen Co₃O₄ üzerinde desteklenen Ru, Pt ve Pd nanopartiküllerinin NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için katalitik verimliliği araştırmışlardır. Farklı sıcaklık, katalizör miktarı ve NaBH₄/NaOH konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörler arasında Ru-Co₃O₄, 25°C'de 6514 ml/g_{kat}·dak'lik bir hidrojen üretim hızıyla en yüksek katalitik aktiviteyi sergilerken, Pt-Co₃O₄ 55°C'de 23916 ml/g_{kat}·dak'ye ulaşmıştır. Aktivasyon enerjisi değerlerinin sırasıyla Ru, Pt ve Pd katalizörleri için 28,26, 43,52 ve 65,82 kJ/mol olduğu belirlendi ve bu da Ru-Co₃O₄ ve Pt-Co₃O₄'nin NaBH₄ hidrolizi için oldukça verimli katalizörler olduğunu vurgulanmıştır. Bu bulgular, Ru ve Pt bazlı katalizörlerin sürdürülebilir hidrojen üretimi için umut vadeden malzemeler olarak potansiyelini vurgulamaktadır.

Fiorenza ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Fiorenza, R., vd., (2018)), bimetallik Ru-Co/karbon katalizörünün, monometallik katalizörlere kıyasla NaBH₄ hidrolizinde katalitik performansını arttırdığını gösterildi. Karakterizasyon verileri, rutenyum ve kobalt oksit arasında, Ru ve Co oksit nanopartiküllerinin boyutunda bir azalmaya neden olan karşılıklı bir etkileşimi gösterdi. Ru-Co'nun indirgeme sırasında oluşan Ru⁰'nin, H₂ aktivasyonunu desteklediği, kobalt tuzunun Co²⁺'ye indirgenme derecesini ve kobalt oksit türlerinin çekirdeklenme merkezlerinin sayısını artırdığı öne sürülmüştür. Aktivasyon enerjisi (E_a) 29,3 kJ/mol'dür.

Yongsheng ve arkadaşları (Wei, Y., (2018)), Ru/Ni-foam katalizörlerini NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için elektro biriktirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Deneysel sonuçlar, Ru/Ni köpük katalizörlerinin yüksek bir hidrojen üretim oranını sağladığını göstermiştir. Aktivasyon enerjisi 39.48 kJ mol⁻¹, hidrojen üretim hızı 23.03 L min⁻¹ g⁻¹'dir. Ancak, ilk HGR'nin %73,67'si 100 döngü boyunca korunmuş ve literatürde bildirilen verilere kıyasla daha yüksek HGR ile geri kullanılabilirlik sergilediği vurgulanmıştır. Katalizörün yüzeyine NaBO₂ çökmesi HGR performansını azaltmıştır. Bu

etki, katalizörün yıkanması ile azaltılabileceği gösterilmiştir. Saf suyla yıkama, katalizörlerin yeniden aktifleştirilmesine yardımcı olabilir. Ancak HCl (1 M) ile yıkama, saf su ile yıkamaya göre yan ürün/çökeltileri uzaklaştırma ve katalizörleri yeniden aktifleştirme açısından çok daha etkili olduğu vurgulanmıştır.

Larichev ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Larichev, Y.V., vd., (2010)), NaBH₄ hidrolizi için Rh/Al₂O₃ ve Rh/TiO₂ katalizörlerinin yapısal özellikleri ve katalitik aktivitelerine odaklanarak karşılaştırmalı bir çalışma yürütmüşlerdir. Her iki katalizör de Al₂O₃ ve TiO₂ desteklerinin RhCl₃ ile emdirilmesi ve daha sonra NaBH₄ ile indirgenmesiyle sentezlenmiştir. TiO₂ yüzeyinde kısmen elektron eksikliği olan Rh parçacıkları (Rh⁺²) ve Ti³⁺ türlerinin oluşmasına neden olarak katalitik aktiviteyi artırmıştır. Rh/TiO₂ katalizörü, SMSI etkisine ve daha küçük Rh parçacık boyutlarına (Rh/TiO₂ için ~2,0 nm'ye karşı Rh/Al₂O₃ için ~2,5 nm) atfedilen Rh/Al₂O₃'ten önemli ölçüde daha yüksek aktivite (yaklaşık üç kat daha fazla) gösterdiği vurgulanmıştır. NaBH₄ hidrolizi için Rh bazlı katalizörlerin verimliliğini belirlemede destek tipi ve metal-destek etkileşimlerinin önemi gösterilmiştir.

Tuan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Tuan, D., vd., (2018)); ZIF-67'nin hidrojen üretimi için NaBH₄ hidrolizinde etkili bir malzeme olduğu vurgulanmıştır. ZIF-67'nin bu özelliğinden dolayı Ru gibi aktif bir metal ile katalizör geliştirmişlerdir. Ru miktarının Ru/ZIF-67 üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, metal ekleme miktarı arttıkça E_a 'yı önemli ölçüde azaltarak yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. Ru/ZIF-67 katalizörü kullanılarak NaBH₄'ün hidrolizinden elde edilen hidrojen üretimiyle 36,4 kJ mol⁻¹'lik düşük bir E_a elde edildiği gösterilmiştir. Ru/ZIF-67'nin tekrar kullanılabilirliği için 5 döngü sonucunda HGR değerleri birbirine yakın olduğu vurgulanmıştır. Ru/ZIF67 kompozitinin NaBH₄ hidrolizinden H₂ üretimi için umut verici ve etkili bir katalizör olduğunu göstermişlerdir.

Zhou ve arkadaşları (Tuan, S., vd., (2024)), Ru/Co-Sm₂O₃ katalizörü NaBH₄ hidrolizinde katalitik aktivitesi incelemişlerdir. Bu katalizör 0,430 mol min⁻¹ g⁻¹'lik bir hidrojen üretim oranı (HGR) ve 2,39 × 10⁴ mol H₂ min⁻¹ mol⁻¹'lik bir devir frekansı (TOF) göstermiştir. Ayrıca bu katalizörün aktivasyon enerjisinin (E_a) 53,2 kJ mol⁻¹ olduğu bulunmuştur. Çalışma, gelecekteki hidrojen üretim teknolojileri için bir ölçüt oluşturarak, son derece aktif ve dayanıklı katalizörler geliştirmede kusur mühendisliği ve elektronik metal destek etkileşimlerinin rolünü vurgulamaktadır.

2. MATERİYAL VE METOT

Bu bölümde tezde tercih edilen materyaller, deneysel yöntemler ve uygulanan analiz teknikleri detaylı bir şekilde anlatılmaktadır.

3.1. MATERİYAL

Bu kısımda çalışmada kullanılan malzemeler, deneysel yöntemler ve uygulanan analizler açıklanmaktadır.

3.1.1. KİMYASAL

Demir (III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Rodyum klorür ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), sodyum borhidrür (NaBH_4). Distile su, MP MINIPURE saf su cihazı kullanılarak deiyonize edildi. Deneyde kullanılan tüm cam ekipmanlar ve diğer malzemeler, deney öncesinde aseton ve saf su ile temizlendi; ardından 353 K sıcaklıkta etüvde tamamen kurutuldu.

3.1.2. CİHAZLAR

Metal miktarlarının tespiti, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Perkin Elmer DRC II cihazı ile gerçekleştirilmiştir. P-XRD (Powder X-ışını kırınımı spektrometresi) desenleri, Cu-K α radyasyon kaynağı ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 55 mA) ile çalışan Rigaku Smartlab difraktometresi kullanılarak elde edildi. Numuneler standart bir cam tutucuya yerleştirilmiş ve 10° – 80° aralığında, 0.04° örnekleme aralığı ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ile 2θ değerleri üzerinden ölçüm yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, iletkenlik sağlamak amacıyla karbon kaplanan numuneler üzerinde, TESCAN MAIA3 Alan Emisyonlu SEM cihazı ile 5 kV voltaj altında alınmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri ise SEM cihazına entegre Oxford Xmax 50 dedektörü kullanılarak 20 kV enerji ile gerçekleştirilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ise 40-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan Hitachi HT-7700 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektrumları (XPS), Physical Electronics 5800 spektrometresi kullanılarak monokromatik Al-K α (1486.6 eV, 15 kV, 350 W) radyasyon kaynağı ile geçiş enerjisi 23.5 eV olacak şekilde kaydedilmiştir.

3.2. METOT

Bu Bölümde, malzemenin sentez ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmaktadır.

3.2.1. g-C₃N₄ Katı Destek Malzemenin Hazırlanması

g-C₃N₄ün sentezi literatürde verilen yöntemle gerçekleştirilmiştir (Kang., vd ., (2023)). Kısaca, 10 g üre kapalı bir kroze yerleştirildi ve dakikada 5 °C'lik bir ısıtma hızıyla 4 saat boyunca bir tüp fırınında 550 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra tüp fırın oda sıcaklığına soğutuldu ve böylece sarımsı bir toz elde edildi.

3.2.2. g-C₃N₄ Destekli Rh/g-C₃N₄ ve Fe/g-C₃N₄ Nanoparçacıkların Hazırlanması

Tek metalli Rh(0)/g-C₃N₄ ve Fe(0)/g-C₃N₄ katalizör sentezi emdirme-indirgeme yöntemi ile gerçekleştirildi. Kısaca, iki ayrı beherde RhCl₃.xH₂O (2,1 mg, 7,86 µmol) ve FeCl₃.6H₂O (2,66 mg, 16,4 µmol) sulu metal çözeltileri 2 saat boyunca 700 rpm'de g-C₃N₄ (100 mg) ile karıştırıldı. Karışım üzerine 1 mL suda NaBH₄ (18 mg, 476 µmol) çözülerek eklendi ve metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme tamamlandıktan sonra karışım sırasıyla su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra ele geçen katı vakum etüvde (85 °C, 0.1 bar) 1 saat boyunca kurutuldu.

3.2.3. g-C₃N₄ Destekli Farklı Oranlara Sahip İki Metalli RhFe/g-C₃N₄ Nanoparçacıkların Hazırlanması

Bu kısımda, g-C₃N₄ destekli ve farklı oranlarda Rh ve Fe içeren iki metalli RhFe/g-C₃N₄ nanoparçacıklarının sentez yöntemleri ve hazırlık aşamaları ele alınmaktadır.

Rh_{0.2}Fe_{0.8}/g-C₃N₄ : İki metalli RhFe/g-C₃N₄ katalizörünün hazırlanması için, RhCl₃.xH₂O (1.2 mg, 4.56 µmol) ve FeCl₃.6H₂O (6.4 mg, 39.4 µmol) sulu metal çözeltileri 700 rpm'de 2 saat boyunca beherde g-C₃N₄ (100 mg) ile karıştırıldı. Karışım üzerine 1 mL suda NaBH₄ (18 mg, 476 µmol) çözülerek eklendi ve metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme tamamlandıktan sonra karışım sırasıyla su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra ele geçen katı vakum etüvde (85 °C, 0.1 bar) 1 saat boyunca kurutuldu.

Rh_{4.8}Fe_{0.52}/g-C₃N₄: İki metalli RhFe/g-C₃N₄ katalizörünün hazırlanması için, RhCl₃.xH₂O (3.1 mg, 11.8 µmol) ve FeCl₃.6H₂O (4.0 mg, 24.6 µmol) sulu metal çözeltisi 700 rpm'de 2 saat boyunca beherde g-C₃N₄ (100 mg) ile karıştırıldı. Karışım üzerine 1 mL suda NaBH₄ (18 mg, 476 µmol) çözülerek eklendi ve metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme tamamlandıktan sonra karışım sırasıyla su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra ele geçen katı vakum etüvde (85 °C, 0.1 bar) 1 saat boyunca kurutuldu.

Rh_{0.6}Fe_{0.4}/g-C₃N₄ : İki metalli RhFe/g-C₃N₄ katalizörünün hazırlanması için, RhCl₃.xH₂O (3.72 mg, 14.1 µmol) ve FeCl₃.6H₂O (3.2 mg, 19.7 µmol) sulu metal çözeltisi 700 rpm'de 2 saat boyunca beherde g-C₃N₄ (100 mg) ile karıştırıldı. Karışım üzerine 1 mL suda NaBH₄ (18 mg, 476 µmol) çözülerek eklendi ve metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme tamamlandıktan sonra karışım sırasıyla su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra ele geçen katı vakum etüvde (85 °C, 0.1 bar) 1 saat boyunca kurutuldu.

Rh_{0.75}Fe_{0.25}/g-C₃N₄ : İki metalli RhFe/g-C₃N₄ katalizörünün hazırlanması için, RhCl₃.xH₂O (4.65 mg, 17.6 µmol) ve FeCl₃.6H₂O (2.0 mg, 12.3 µmol) sulu metal çözeltisi 700 rpm'de 2 saat boyunca beherde g-C₃N₄ (100 mg) ile karıştırıldı. Karışım üzerine 1 mL suda NaBH₄ (18 mg, 476 µmol) çözülerek eklendi ve metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme tamamlandıktan sonra karışım sırasıyla su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra ele geçen katı vakum etüvde (85 °C, 0.1 bar) 1 saat boyunca kurutuldu.

Rh_xFe_{1-x}/g-C₃N₄ katalizörünün, g-C₃N₄ katı destek malzemesine tutturulan metal miktarlarının (Fe, Rh) belirlenmesi için ICP-OES analizi kullanıldı. Hazırlanan Rh_{0.8}Fe_{0.2}/g-C₃N₄, Rh_{0.6}Fe_{0.4}/g-C₃N₄, Rh_{0.5}Fe_{0.5}/g-C₃N₄ ve Rh_{0.2}Fe_{0.8}/g-C₃N₄ katalizörlerinde Rh ve Fe metalinin molar bileşimi Rh_{0.76}Fe_{0.24}/g-C₃N₄ Rh_{0.57}Fe_{0.43}/g-C₃N₄ Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ ve Rh_{0.19}Fe_{0.81}/g-C₃N₄ olduğu belirlendi.

3.2.4. Rh ve Fe metallerinin farklı molar oranlarında ([Rh:Fe]) hazırlanan RhFe/g-C₃N₄ katalizörünün NaBH₄ hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin belirlenmesi

Rh_xFe_{1-x}/g-C₃N₄ (x = 0.19, 0.48, 0.57, 0.76) katalizörü tarafından katalizlenen NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde açığa çıkan hidrojen gazı bir büret yardımıyla suyun yer değiştirmesine (Yurderi, M., (2024)) bağlı olarak ölçüldü. Kısaca, sirkülatör sıcaklığı 25 °C sabit sıcaklığa getirildi, 50 mg Rh_xFe_{1-x}/g-C₃N₄ katalizörü ceketli Schlenk içerisine konularak üzerine 4 mL su eklendi. Ceketli Schlenk septum ile kapatılarak termal dengeye ulaşması için 15 dakika

boyunca 700 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra ceketli Schlenk içerisine 1 mL su ile hazırlanan NaBH_4 çözeltisi (100 mmol, 39 mg) hava-sızdırmaz bir şırınga ile sisteme ilave edildi ve tepkime zamana karşı ($t=0$) başlatıldı. Açığa çıkan hidrojen gazı hacmi zamana bağlı not edildi ve elde edilen veriler **Origin2024** programı kullanılarak ilgili grafikler oluşturuldu.

3.2.5. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün NaBH_4 hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi

$\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliğe sıcaklığın etkisini anlamak için katalizör miktarı ve NaBH_4 miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35 ve 40 °C) katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.6. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün NaBH_4 hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi

$\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliğe katalizör miktarının etkisini anlamak için sıcaklık (25 °C) ve NaBH_4 () miktarı sabit tutularak farklı katalizör miktarları (25 mg, 37.5 mg, 50 mg, 62.5 mg, 75 mg) kullanılarak katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.7. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün NaBH_4 hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğin NaBH_4 derişimine bağlı olarak incelenmesi

$\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliğe NaBH_4 derişiminin etkisini anlamak için sıcaklık (25 °C) ve katalizör miktarı sabit tutularak farklı NaBH_4 derişimleri (50.0 mM, 75.0 mM, 100.0 mM, 150.0 mM, 200.0 mM) kullanılarak katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.8. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün NaBH_4 hidroliz tepkimesindeki geri dönüştürülebilirlik (recyclebility) performansının belirlenmesi

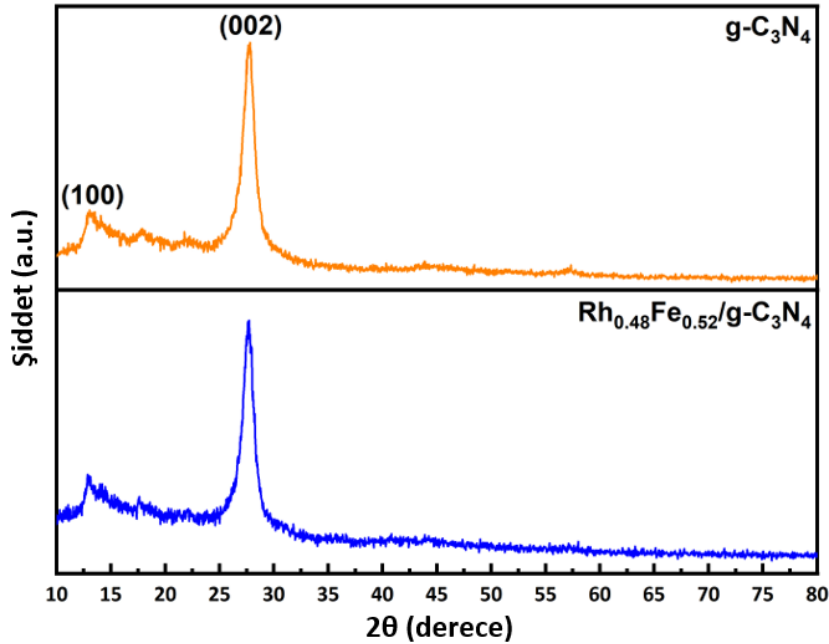
Hazırlanan $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün NaBH_4 hidrolizinde tekrar dönüştürülebilirlik performansı, ilk tepkimenin tamamlanmasından sonra tepkime ortamına taze NaBH_4 (100.0 mmol, 39 mg) çözeltisi eklenerek katalitik tepkime 10. çevrime kadar tekrar edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda tez çalışmasının verileri tartışılmıştır.

4.1. $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ Katalizörünün Tanımlanması

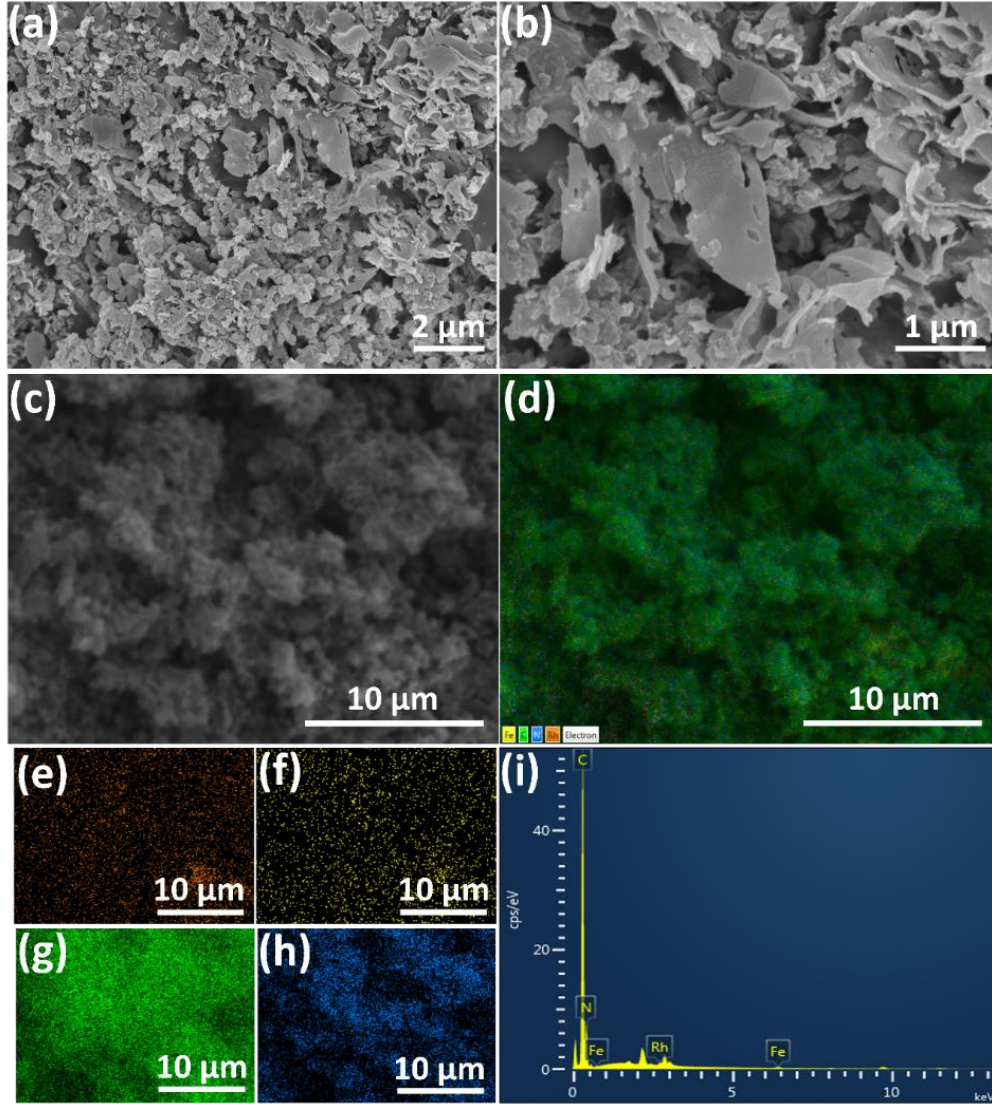
İlk olarak $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün, $g-C_3N_4$ katı destek malzemesine tutturulan metal miktarlarının (Fe, Rh) tespiti belirlenmesi için ICP-OES analizi gerçekleştirildi. ICP-OES sonucunda $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizöründeki metallerin molar oranı $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ olarak hesaplandı. Daha sonra $g-C_3N_4$ ve $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün yapısı toz X-Işını Difraksiyonu analizi (P-XRD) ile Şekil 4.1’de incelenmiştir. Verilen P-XRD desenleri karşılaştırıldığında $g-C_3N_4$ yapısının 12.96° ve 27.60° 2θ açısındaki (100) ve (002) kristal yüzeyleri $g-C_3N_4$ ’ün karakteristik Bragg piklerine atfedilmektedir (Ding, X., vd., (2024)). Ayrıca FeMo/ZIF-8 için alınan P-XRD deseninde $Rh_{0.48}Fe_{0.52}$ nanoparçacıklarına ait Bragg piklerinin görülmemesinin temel sebebi ise kütlece $Rh_{0.48}Fe_{0.52}$ (Rh ve Fe) yükleme miktarlarının düşük olmasıdır (<% 5).



Şekil 4.1. $g-C_3N_4$ ve $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ ’e ait $2\theta = 10-80^\circ$ aralığında çekilmiş P-XRD deseni.

Şekil 4.2. (a-c)’de SEM ve EDX element haritalaması ile $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün morfolojik yapısını ve element dağılımı incelendi. Şekil 4.2 (e-h)’deki element eşlemeleri,

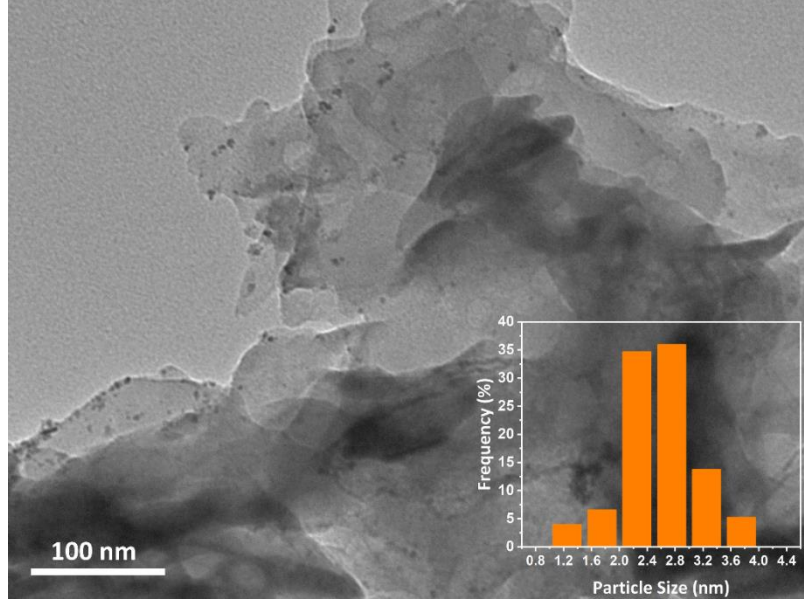
$Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizöründe dört elementin (Rh, Fe, C ve N) homojen ve herhangi bir topaklanma olmadan dağıldığını göstermektedir. EDX spektrumu $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ 'ün ORh, Fe, C ve N elementlerini içerdiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.2(i)).



Şekil 4.2. (a-c) Sem Görüntüleri, (d) Kombinasyonu (Rh, Fe, C ve N), (e) Rh, (f) Fe, (g) C, (h) EDX Elemental haritalandırması ve (i) $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörlerinin EDX Spektrumu

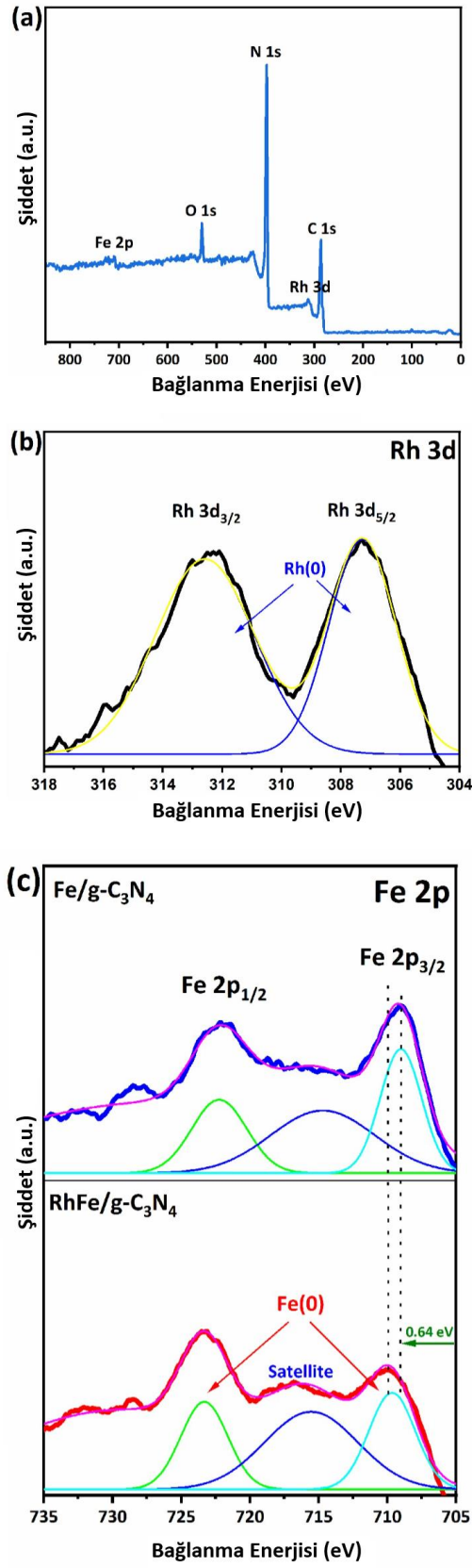
Hazırlanan $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörünün yapısal morfolojilerinin aydınlatılması ve ortalama parçacık boyutunun tespitine yönelik geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'de $Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C_3N_4$ katalizörüne ait TEM görüntüsü yer almakta ve Şekil 4.3 içerisinde ise bu görüntülerdeki parçacıkların ortalama büyüklüklerinin çıkarılmasından oluşturulan histogram verilmektedir. TEM görüntüsünden $Rh_{0.48}Fe_{0.52}$ nanoparçacıklarının $g-C_3N_4$ yüzeyine topaklanmadan iyi bir şekilde dağıldığını

görülmektedir ve parçacık boyut analizi yapıldığında $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü için ortalama parçacık boyutu 2.68 ± 0.63 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün TEM görüntüsü ve parçacık boyutu histogramı.

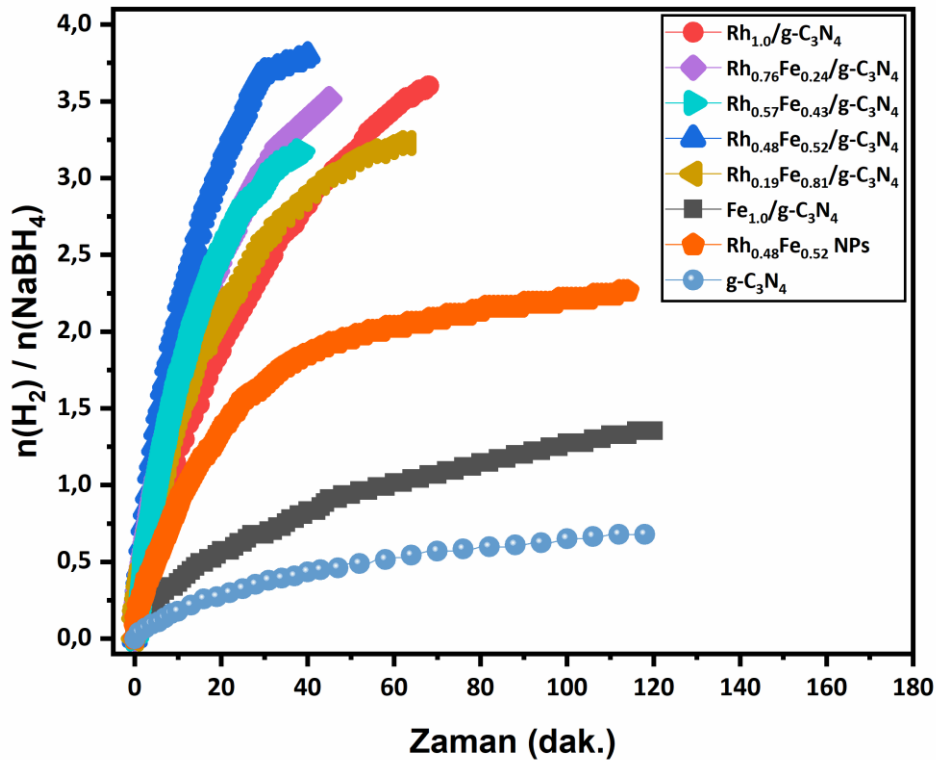
$\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün bileşim ve oksidasyon basamaklarının belirlenmesi için XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.4.(a)'da gösterildiği gibi yüzey XPS spektrumu; Rh, Fe, C, N ve O'ya atfedilen sinyaller göstererek Rh ve Fe'nin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını doğrulamaktadır. Şekil 4.4.(b)'de yüksek çözünürlüklü (HR), Rh 3d XPS spektrumunda 307.27 ve 312.58 eV'deki değerler sırasıyla Rh(0) $3d_{5/2}$ ve Rh(0) $3d_{3/2}$ 'e atfedilmektedir (Zhu, J. Y. , vd., (2017)). HR Fe 2p çekirdek seviyesi spektrumunda Fe $2p_{3/2}$ 'nin 709,0 ve 722,2 eV'de iki tepe noktası $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ yapısında Fe(0) ile ilişkili olan Fe $2p_{3/2}$ ve Fe $2p_{1/2}$ tepe noktalarını göstermektedir (Şekil 4.5.(c)) (Paksoy, A., vd., (2022), Guan, K. , vd., (2021)). $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ için Fe(0) $2p_{3/2}$ ve Fe(0) $2p_{1/2}$ bağlanma enerjileri, $\text{Fe}_{1.0}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ile karşılaştırıldığında yaklaşık ~ 0.64 eV'lik bir kayma sergilemektedir. Bu da Rh ve Fe arasında elektron transferi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. (a) XPS analizi ve HR XPS analizi (b) Rh 3d ve (c) Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizinin Fe 2p analizleri.

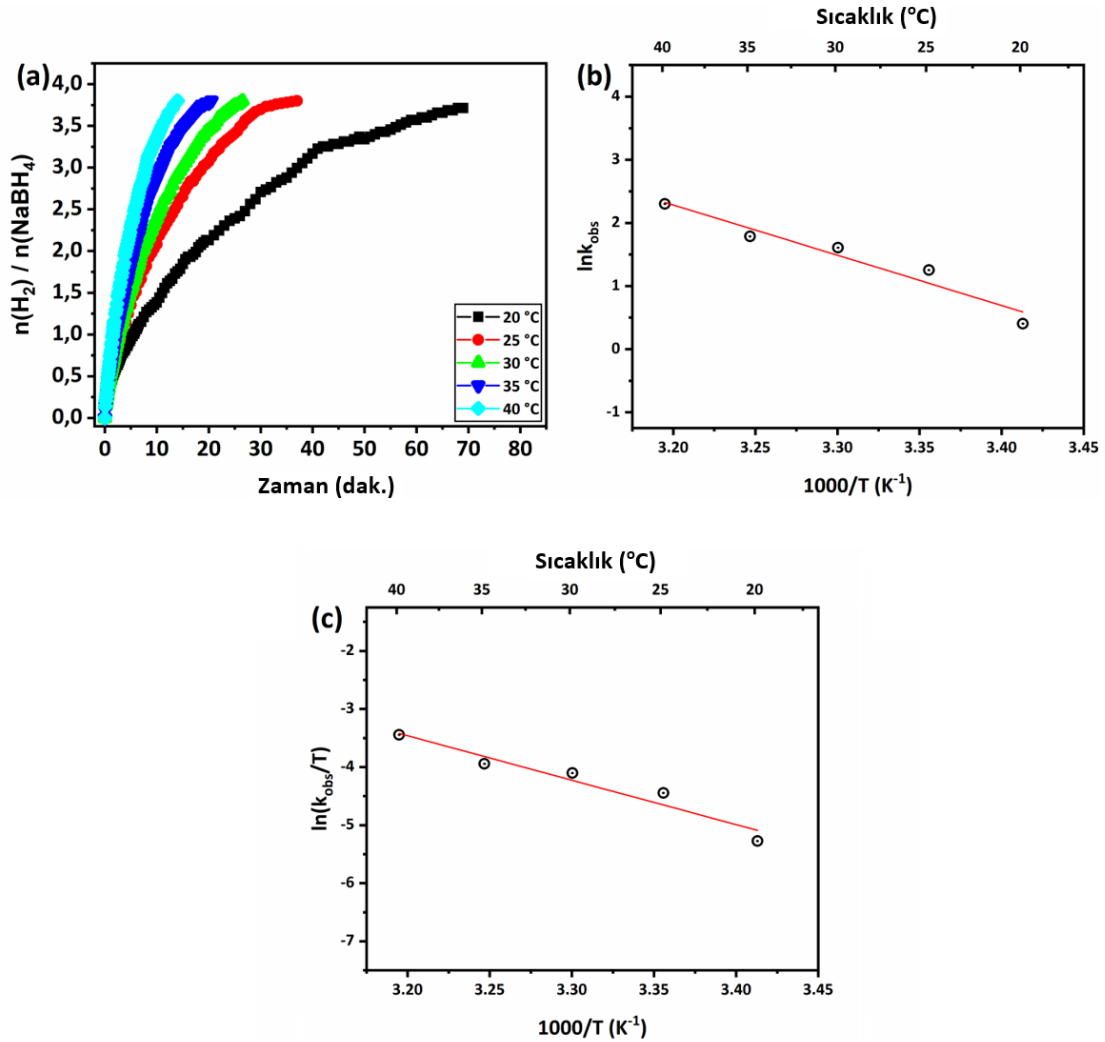
4.2. NaBH₄'ün Hidroliz Tepkimesi

NaBH₄'ün hidrolizinde (Rh/Fe) molar metal kompozisyonu, RhFe/g-C₃N₄'ün performansını etkiler. NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla H₂ üretimi, 298 K'de NaBH₄ sulu çözeltisinde hazırlanan mono/bimetalik katalizörleri (Rh_{1.0}/g-C₃N₄, Fe_{1.0}/g-C₃N₄, g-C₃N₄, Rh_{0.48}Fe_{0.52}, Rh_xFe_{1-x}/g-C₃N₄) kullanılarak değerlendirildi. Şekil 4.5'te farklı Rh/Fe molar oranlarına sahip RhFe/g-C₃N₄ katalizörleriyle katalizlenen NaBH₄ hidrolizindeki zamana bağlı açığa çıkan H₂ grafiği verilmektedir. Grafik, Rh_{1.0}/g-C₃N₄ ve Fe_{1.0}/g-C₃N₄ katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizinde 68 dakika içinde 3.6 mol ve 180 dakika içinde 1.66 mol H₂ ürettiğini göstermektedir. Bu da Rh/g-C₃N₄ ve Fe/g-C₃N₄ katalizörlerinin tek başına NaBH₄ hidrolizinden 4 mol H₂ salamayacağını göstermektedir. Başlangıç çevrim frekansı (TOF) değerleri açısından bimetalik Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizöründe elde edilen katalitik aktiviteler, monometalik Rh_{1.0}/g-C₃N₄ ve Fe_{1.0}/g-C₃N₄ katalizörleri, ile karşılaştırılmıştır.



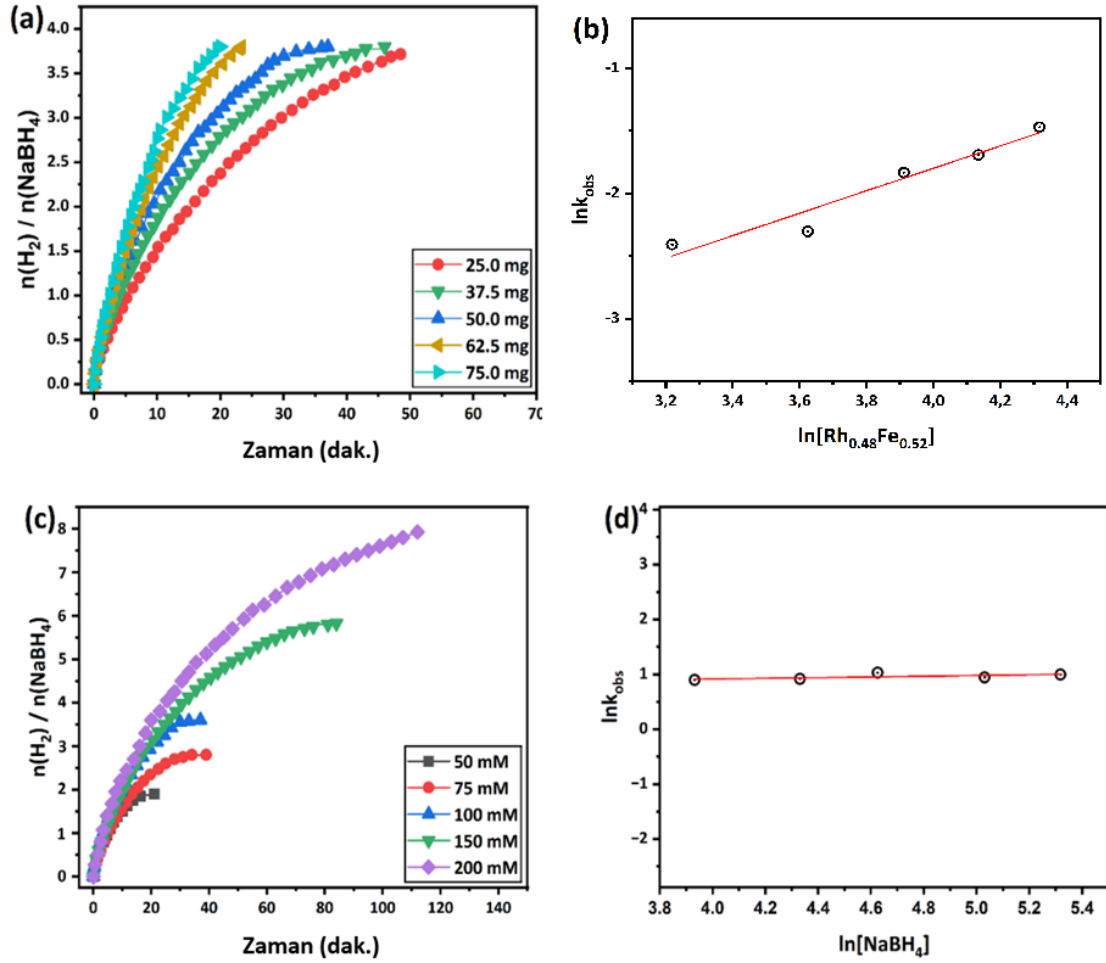
Şekil 4.5. 298 K'de NaBH₄'ün hidrolizi için farklı mono ve bimetalik katalizörlerin H₂ üretimi kinetiği eğrileri

Şekil 4.6. farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35, 40°C) $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü üzerinde NaBH_4 hidrolizine ait H_2 salınımı zaman grafiğini gösterilmektedir. Grafikte H_2 çıkış hızının sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da sıcaklığın, NaBH_4 hidrolizinde H_2 oluşum hızını ciddi şekilde artırdığını göstermektedir. Bu grafikten elde edilen. Optimize edilen $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bimetalik katalizörü tarafından katalize edilen hidroliz reaksiyonu için $E_a^\#$ değeri Arrhenius denklemi ile belirlendi. Arrhenius denklemi; reaksiyon hızı ile sıcaklığın, Eyring denklemi; reaksiyon hızı ile enerji arasındaki ilişkiyi tanımlar. Şekil 4.6. (b-c)'de, her bir grafiğin lineer kısmından hesaplanan hız sabitleri, Arrhenius ve Eyring denklemlerine aktarıldı ve aktivasyon enerjisi ($E_a^\#$) $66.20 \text{ kJ.mol}^{-1}$, aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) $63.68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) $-149.53 \text{ J.mol}^{-1} / \text{K}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.6. (a) $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidrolizi için farklı sıcaklıklarda üretilen H_2 kinetiği eğrileri, (b) Arrhenius grafiği ve (c) Eyring grafiği.

Şekil 4.7.'da NaBH_4 'ün hidrolizindeki $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün 25 ile 75 mg arasında değişen $[\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4]$ miktarının etkisi incelenmiştir ($[\text{NaBH}_4] = 100.0 \text{ mM}$, 298 K). Şekil 4.7.(a), NaBH_4 'ün hidrolizi boyunca $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizöründe değişen $[\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4]$ miktarına bağlı olarak açığa çıkan H_2 gazı hacmini gösterir. Grafikte görüldüğü gibi NaBH_4 'ün hidroliz süresi, $[\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4]$ miktarının 25 mg'dan 75 mg'a yükselmesiyle artmaktadır (25.0, 37.5, 50.0, 62.5 ve 75.0 mg katalizör miktarı, RhFe konsantrasyonlarının 0.95, 1.42, 1.9, 2.37 ve 2.84 mM olmasına karşılık gelmektedir). Farklı $[\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4]$ miktarlarında H_2 oluşum hızları, Şekil 4.7.(b)'deki her grafiğin doğrusal kısımları incelenerek belirlenmiştir. Ortaya çıkan doğrusal kısım, 0.94'lük eğimini vererek $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tarafından NaBH_4 hidrolizinin katalitik sürecinin birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir. Şekil 4.7.(c) farklı $[\text{NaBH}_4]$ konsantrasyonlarının $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (katalizör = 50 mg, 298 K) tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidrolizi üzerindeki etkisini incelemiştir. Şekil 4.6.(d)'deki her bir grafikten H_2 oluşum hızlarının logaritmik grafiğinden elde edilen eğim 0.06 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tarafından katalize edilen NaBH_4 hidrolizinin, NaBH_4 'ün konsantrasyonu ile ilişkili sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü ile katalizlenen NaBH_4 hidrolizinde H_2 oluşum hızı üzerindeki sıcaklık etkisi incelenmiştir (katalizör = 50 mg, $[\text{NaBH}_4] = 100.0 \text{ mM}$).



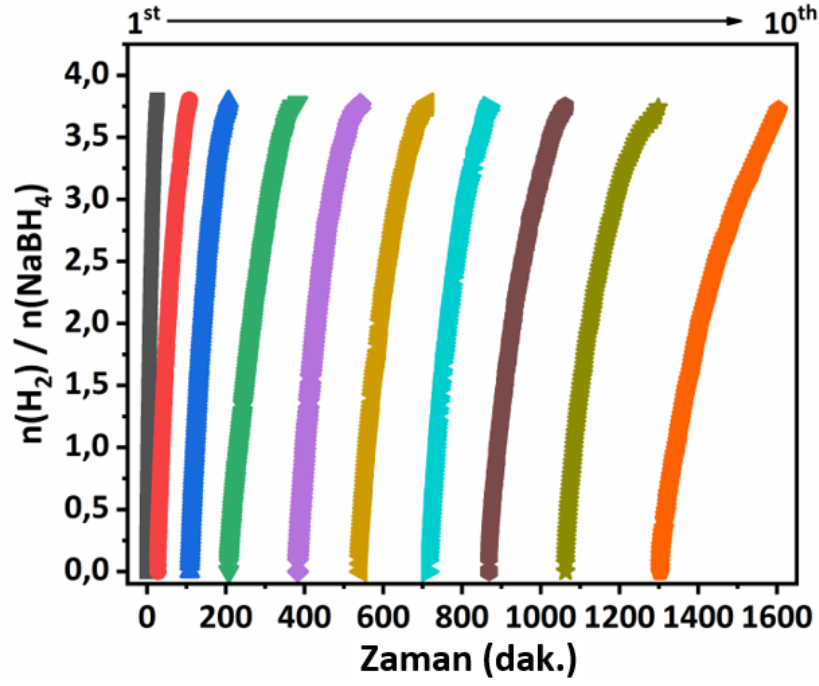
Şekil 4.7. (a) 298 K'de $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tarafından katalizlenen NaBH_4 'ün hidrolizi için farklı katalizör miktarlarının H_2 üretim kinetiği eğrileri, (b) katalizör miktarına karşı H_2 üretim hızının logaritmik grafiği, (c) 298 K'de $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tarafından katalize edilen NaBH_4 'ün hidrolizi için farklı NaBH_4 konsantrasyonlarının H_2 üretim kinetiği eğrileri ve (d) NaBH_4 konsantrasyonlarına karşı H_2 üretim hızının logaritmik grafiği.

Tablo 4.1'de bulunan katalizörler ile $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü aktivasyon enerjisi (E_a) kıyaslandığında, büyük bir kısmına göre $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörünün daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. NaBH₄'ün hidrolizinde test edilen katalizörlerin TOF ve Ea[#] değerleri

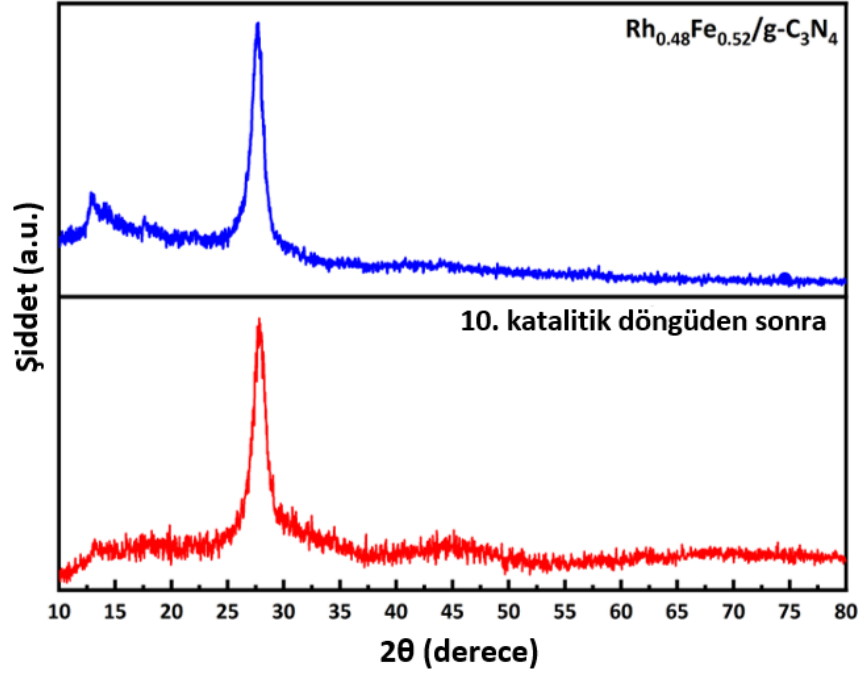
Katalizör	HGR (mLmin ⁻¹ gcat ⁻¹)	TOF (dak ⁻¹)	Ea [#] (kJ.mol ⁻¹)	Kaynakça
Pd/Co ₃ O ₄	2109	-	65.82	Bozkurt, G., vd., (2019)
Fe/SiO ₂	130	-	59	Shih, Y. J., vd., (2013)
Fe ₂ O ₃ /BS	286	161.4	39.59	Duman, S., vd., (2021)
Ru-RuO ₂ /C	2800	-	-	Li, Y., vd., (2013).
Ru _{4.7} /Co-Sm ₂ O ₃	9636	925	53.2	Zhou, S., vd., (2024)
RuCo/C	3420	-	29.3	Fiorenza, R., vd., (2018)
Cu-Co-B	2120	-	49.6	Ding, X. L., vd., (2010)
Fe-B	59	-	64.26	Tuan, T. N., vd., (2013).
Ru _{9.0} /ZIF-67	5520	-	39	Tuan, D. D., Lin, K. Y. A. (2018)
Co/NHC	1515.4	-	14.8	Tran, D. T., vd., (2024)
FeCo ₂ O ₄ /CC	2251	-	45.0	Hao, S., vd., (2016)
FeCuCoO _x	1380	62.02	16.3	Patil, K. N., vd., (2021)
Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄	4214.02	33.04	66.20	Bu Çalışma

Ayrıca katalizörün stabilitesi, büyük ölçekli endüstriyel üretimde kullanım için önemlidir. Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄'ün hidrolizi için 10'uncu katalitik döngüye kadar olan geri dönüştürülebilirlik performansı Şekil 4.8.'de verilmiştir. İlk döngünün tamamlanmasının ardından, reaksiyon ortamına taze bir NaBH₄ çözeltisi eklendi ve katalitik test 10. döngü boyunca devam etti. Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü, NaBH₄'ün hidrolizini katalize ederek her bir NaBH₄ molekülü başına yaklaşık ~4 H₂ üretir. Döngü sayısı arttıkça, NaBH₄'ün dönüşüm süresi de hafifçe artar. Bu durum, sisteme her NaBH₄ eklendiğinde çözeltide oluşan bir yan ürün olan NaBO₂'nin (Zhang, H., vd., (2020)) oluşması katalitik etkinliğin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum katalizörün aktif bölgelerini bloke ettiğini ve katalizör ile NaBH₄ arasındaki teması önlediğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü ile katalizlenen NaBH₄'ün 298 K'de 10. çevrime kadar geri dönüştürülebilirlik performansı

Ayrıca Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörünün 10. çevrimden sonra alınan P-XRD deseni (Şekil 4.6.) bize g-C₃N₄ yapısının hâlâ koruduğunu ve yapıda herhangi bir değişiklik olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7. 10-80° 2θ derece aralığında $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Rh}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü için 10. katalitik çevrim sonrası P-XRD spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, emdirme-indirgeme yöntemi ile RhFe nanoparçacıkları g-C₃N₄ yüzeyine dekore edilerek hazırlandı, ileri analitiksel karakterizasyon yöntemleri tanımlandı ve NaBH₄ hidrolizi tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmada elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörünün karakterizasyonu ICP-OES, P-XRD, XPS, TEM gibi ileri analitiksel yöntemler ile gerçekleştirildi.
- g-C₃N₄ yüzeyinde ortalama parçacık boyutları 2.68 ± 0.63 nm olan RhFe nanoparçacıkları olduğu gözlemlendi.
- Farklı molar oranlarda hazırlanan RhFe/g-C₃N₄ katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizi için katalitik tepkimeleri incelendi. Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü 298 K'de 33.04 başlangıç TOF ve 4214.02 HGR değeri 4214.02 mL·H₂·dak⁻¹·gcat⁻¹ ile diğer molar oranlara sahip katalizörlere kıyasla yüksek katalitik performans sergilediği görüldü. Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizör NaBH₄'un hidrolizindeki katalitik aktivitesi; farklı sıcaklıklar, farklı katalizör miktarı [Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄] ve farklı substrat [NaBH₄] konsantrasyonları ve geri dönüştürülebilirlik performansları koşulları altında incelenmiştir.
- Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ tarafından katalize edilen NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu için aktivasyon parametreleri (E_a[#], ΔH[#], ΔS[#]) sırasıyla 66.20, 63.68 ve -149.53 olarak hesaplanmıştır.
- Aynı zamanda, Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü bir önceki çevrimden sonra başlangıç aktivitesinin %80.72'sini korumuştur bu durum katalizörün geri dönüştürülebilir olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörlerinin verimli H₂ üretimi için potansiyelini vurgulayarak yakıt hücresi tabanlı H₂ ekonomilerinde uygulanmalarının önünü açtığı düşünülmektedir.
- Çevrim frekansı ve aktivasyon enerjisi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, Rh_{0.48}Fe_{0.52}/g-C₃N₄ katalizörü NaBH₄'ün hidroliz tepkimesinde oldukça etkin bir katalizör olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abraham, A., Silviya, R., Patel, R., Patel, N., Fernandes, R. (2024). MOF-derived cobalt-phospho-boride for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(25), 11882–11894. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.247>
- Afolabi, R. O. (2024). A comprehensive review of nanosystems' multifaceted applications in catalysis, energy, and the environment. *Journal of Molecular Liquids*, 397, 124190. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124190>
- Akbari, Z., Mensi, M. D., Oveisi, E., Ruffiner, J., Luo, W., Koolen, C. D., Züttel, A. (2024). Catalytic hydrogen combustion over supported metal catalysts: Comparison and kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(35), 13217–13228. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.300>
- Aksay, C. S., Ketenoglu, O., Kurt, L. (2005). Küresel ısınma ve iklim değişikliği. *S Ü Fen Ed Fak Fen Dergisi*, 25, 29-41.
- Al-Thabaiti, S. A., Khan, Z., & Malik, M. A. (2019). Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31), 16452-16466.
- Amin, M., Shah, H. H., Fareed, A. G., Khan, W. U., Chung, E., Zia, A., Farooqi, Z. U. R., Lee, C. (2022). Hydrogen production through renewable and nonrenewable energy processes and their impact on climate change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(75), 31820–31834. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.172>
- Andersson, J., Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- Atilhan, S., Park, S., El-Halwagi, M. M., Atilhan, M., Moore, M., Nielsen, R. B. (2021). Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 31, 100668. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100668>
- Balbay, A., Selvitepe, N., Saka, C. (2020). Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30084–30095. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.181>
- Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10605–

10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>
- Bayram, Ö., Murathan, H. B., Angi, O. S., Özkan, G., Özkan, G. (2024). Innovation in the synthesis of hydrazine borane by mechanochemical method and hydrolysis of hydrazine borane with Pd/TiO₂ catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 319, 129341. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129341>
- Beller, M., Centi, G. (2009). Catalysis and sustainable development: The marriage for innovation. *ChemSusChem*, 2(6), 459–460. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900118>
- Beller, M. (1997). Homogeneous catalysis for fine chemical synthesis — New trends and perspectives. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 108, 1-16. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80882-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80882-8)
- Bhandari, D., Lakhani, P., Modi, C. K. (2024). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: A comprehensive review. *RSC Sustainability*, 2, 265–287. <https://doi.org/10.1039/D3SU00382E>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196>
- Busca, G., Spennati, E., Riani, P., Garbarino, G. (2024). Properties, industrial applications and future perspectives of catalytic materials based on nickel and alumina: A critical review. *Catalysts*, 14(8), 552. <https://doi.org/10.3390/catal14080552>
- Castilla-Martínez, J. R., Gómez, C. M., López, M. I. (2020). Nanosized ammonia borane for solid-state hydrogen storage: Outcomes, limitations, challenges, and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(30), 15078–15097. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.170>
- Chava, R. K., Kang, M. (2023). Ordered and carbon-doped porous polymeric graphitic carbon nitride nanosheets toward enhanced visible light absorption and efficient photocatalytic H₂ evolution. *Nanoscale*, 15(45), 18347–18358. <https://doi.org/10.1039/D3NR04270G>
- Crisafulli, C., Scirè, S., Zito, R., & Bongiorno, C. (2012). Role of the support and the Ru precursor on the performance of Ru/carbon catalysts towards H₂ production through NaBH₄ hydrolysis. *Catalysis letters*, 142, 882-888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.089>

- Demirci, U. B. (2020). Ammonia borane: An extensively studied, though not yet implemented, hydrogen carrier. *Energies*, 13(12), 3071. <https://doi.org/10.3390/en13123071>
- Demirci, U. B. (2023). Exploring the technological maturity of hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(76), 29682–29698. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.176>
- Dincer, C., Kadioglu, H. (2021). Biyokatalizörlerin Endüstriyel Uygulamaları ve Potansiyel Avantajları. *Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 34(2), 85-97.
- Ding, X., Gao, R., Chen, Y., ve ark. (2024). Carbon vacancies in graphitic carbon nitride-driven high catalytic performance of Pd/CN for phenol-selective hydrogenation to cyclohexanone. *ACS Catalysis*, 14(5), 3308–3319. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05625>
- 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(20), 11077–11084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.030>
- Dissmann Fuse. (2022, Temmuz 20). Mevcut hidrojen depolama yöntemleri nelerdir? [Çevrimiçimakale].Alındığı adres: <https://tr.germanydissmannfuse.com/info/what-are-the-current-hydrogen-storage-methods-75032148.html>
- Duman, S., Kaya, B., Caf, F., Enez, B., Fincan, S. A. (2021). Innovative hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis using biocatalyst-like Fe₂O₃ nanoparticles impregnated on Bacillus simplex bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15410–15430. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.028>
- Dragan, M. (2022). Hydrogen storage in complex metal hydrides NaBH₄: Hydrolysis reaction and experimental strategies. *Catalysts*, 12(4), 356. <https://doi.org/10.3390/catal12040356>
- Fiorenza, R., Scirè, S., Venezia, A. M. (2018). Carbon supported bimetallic Ru-Co catalysts for H₂ production through NaBH₄ and NH₃BH₃ hydrolysis. *International Journal of Energy Research*, 42(3), 1183–1195. <https://doi.org/10.1002/er.3918>
- Hao, S., Yang, L., Cui, L., ve ark. (2016). Self-supported spinel FeCo₂O₄ nanowire array: An efficient non-noble-metal catalyst for the hydrolysis of NaBH₄ toward on-demand hydrogen generation. *Nanotechnology*, 27(46), 46LT03. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/46/46LT03>

- Hameeda, S., Comini, E. (2024). Retracted article: Methane conversion for hydrogen production: Technologies for a sustainable future. *Sustainable Energy & Fuels*, 8(3), 670–683. <https://doi.org/10.1039/D3SE00972F>
- Hutchings, G. J. (2009). Heterogeneous catalysts—discovery and design. *Journal of Materials Chemistry*, 19(8), 1222-1235. <https://doi.org/10.1039/B812300B>
- Ge, L., Mao, Z., Zhang, B., Li, X., Huang, W., Li, Y., Hou, L., Xiao, J. (2023). A review of hydrogen generation, storage, and applications in power systems. *Energy Storage*, 53, 109307. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109307>
- Guan, K., Wang, L., Huang, L., ve ark. (2021). Synthesis and high catalytic activity of ISOBAM-104 stabilized Fe colloidal catalysts for hydrogen generation. *Catalysis Today*, 374, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.028>
- Gupta, R., Kumar, V., Sharma, R. (2022). Nanocatalysts in Environmental Applications: A Review. *Environmental Nanotechnology*, 27(5), 245-257.
- Glotov, A., Karakhanov, E. (2021). Heterogeneous catalysts for petrochemical synthesis and oil refining. *Catalysts*, 11(5), 602. <https://doi.org/10.3390/catal11050602>
- Gurdal, S. (2024). High-efficiency and fast hydrogen production from sodium borohydride: The role of adipic acid in hydrolysis, methanolysis and ethanolysis reactions. *Molecules*, 29(20), 4893. <https://doi.org/10.3390/molecules29204893>
- Graetz, J. (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73–82. <https://doi.org/10.1039/b718842k>
- Ishaq, H., Dincer, I., Crawford, C. (2021). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(75), 37111-37136. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>
- Ismael, M. (2024). Construction of novel Ru-embedded bulk g-C₃N₄ photocatalysts toward efficient and sustainable photocatalytic hydrogen production. *Diamond and Related Materials*, 144, 111024. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111024>
- Ismael, M., Wu, Y., Taffa, D. H., Bottke, P., Wark, M. (2019). Graphitic carbon nitride synthesized by simple pyrolysis: The role of the precursor on the photocatalytic hydrogen production. *New Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00859D>
- İsmail, M., Muhammed, I. (2024). Construction of novel Ru-embedded bulk g-C₃N₄ photocatalysts toward efficient and sustainable photocatalytic hydrogen production. *Diamond and Related Materials*, 144, 111024.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111024>

- Johnson, M., Chen, W. (2021). The role of catalysts in industrial applications. *Industrial Chemistry Review*, 8(3), 85-98.
- Kalkan, E. M. (2023). Meşe palamudu çanağı destekli metallı/metalsız katalizörlerin sentezi ve sodyum borhidrürün metanoliz reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt.
- Kaya, C. (2024). Sodium borohydride (NaBH₄) as a maritime transportation fuel. *Hydrogen*, 5(3), 540-558. <https://doi.org/10.3390/hydrogen5030030>
- Kirk, O., Borchert, T. V., Fuglsang, C. C. (2020). Industrial enzyme applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(4), 345-351.
- Kim, M., Hwang, S., Yu, J. S. (2007). Novel ordered nanoporous graphitic C₃N₄ as a support for Pt–Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 17(17), 1656–1659. <https://doi.org/10.1039/b702213>
- Khan, H., Lofland, S. E., Ahmed, J., Ramanujachary, K. V., Ahmad, T. (2024). Energy-efficient hydrogen generation using multiferroic TbCrO₃ nanoparticles via electrocatalysis coupled with hydrazine oxidation and photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(1), 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.257>
- Kojima, Y. (2019). Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18179–18192. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.098>
- Koşar, C. (2021). Hydrogen storage methods. *Open Journal of Nano*, 6(1), 1–6. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1772051>
- Kuang, J., Zhang, S., Yu, J., Zhang, Y., Peng, C.-K., Zou, C., Li, J., Peng, L., Lin, L., Lin, Y.-G., Lyu, P., Yang, S., Li, J.-F. (2024). Atomically dispersed iron sites from eco-friendly microbial mycelium as highly efficient hydrogenation catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 679, 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.250>
- Larichev, Y. V., Netskina, O. V., Komova, O. V., & Simagina, V. I. (2010). Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6501-6507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.048>
- Li, H., Han, S., Zhou, T., Li, B., Zhang, J., Zou, Y., Xu, F., Sun, L., Zhu, T. (2024).

- Preparation of rod-shaped nanoflower Co-Ru-B/SiCN catalyst and its catalytic performance for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Nano Express Materials*, 100, Article 100313. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100313>
- Li, J., Ott, M., Cardie, C., Hovy, E. (2014). Towards a general rule for identifying deceptive opinion spam. *Proceedings of the 52nd Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics (Volume 1: Long Papers)*, 1566–1576. <https://doi.org/10.3115/v1/P14-1147>
- Li, S., Qiu, S., Chua, Y. S., Xia, Y., Zou, Y., Xu, F., Sun, L., Chu, H. (2024). Co–B supported on waxberry-like hierarchical porous carbon microspheres: An efficient catalyst for hydrogen generation via sodium borohydride hydrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 129, Article 129399. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129399>
- Li, Y., Zhang, Q., Zhang, N., Zhu, L., Zheng, J., Chen, B. H. (2013). Ru–RuO₂/C as an efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(30), 13360–13367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.071>
- Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 14398–14401. <https://doi.org/10.1039/C1JM12620B>
- Luo, L., Li, H., Peng, Y., Feng, C., Zeng, J. (2018). Rh-based nanocatalysts for heterogeneous reactions. *ChemNanoMat*. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800033>
- Mao, J., Gregory, D. H. (2015). Recent advances in the use of sodium borohydride as a solid state hydrogen store. *Energies*, 8(1), 430–453. <https://doi.org/10.3390/en8010430>
- Matsuda, K. (2024). Hydrogen generation via catalytic ammonia borane hydrolysis: A patent overview. *ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-mq3gz>
- Mo, Z., She, X., Li, Y., et al. (2015). Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution. *RSC Advances*, 5(123), 101552–101562. <https://doi.org/10.1039/c5ra19586a>
- Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., van Santen, R. A. (2001). *Catalysis: An integrated approach*. Elsevier.
- Min, X., Chai, D., Ding, K., Li, R., Zhang, X. (2023). Hydrogen generation by hydrolysis

- of solid sodium borohydride for portable PEMFC applications. *Fuel*, 350, Article 128777. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128777>
- Mirshafiee, F., Rezaei, M. (2024). Synergistic catalytic performance of Co–Fe/CQD nanocatalyst for rapid hydrogen generation through NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(30), 13842–13853. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.011>
- Muduli, R. C., Chen, Z., Shinzato, K., Guo, F., Ichikawa, T., Jain, A., Miyaoka, H., Kale, P. (2023). Thermodynamic improvement of lithium hydrides for hydrogen absorption and desorption by incorporation of porous silicon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(46), 20406–20417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.015>
- Narkbuakaew, T., Sujaridworakun, P. (2020). Synthesis of tri-s-triazine based g-C₃N₄ photocatalyst for cationic Rhodamine B degradation under visible light. *Topics in Catalysis*, 63(11–14), 1086–1096. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01375-z>
- Netskina, O. V., Komova, O. V., Simagina, V. I., Odegova, G. V., Prosvirin, I. P., Bulavchenko, O. A. (2016). Aqueous-alkaline NaBH₄ solution: The influence of storage duration of solutions on reduction and activity of cobalt catalysts. *Renewable Energy*, 99, 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.005>
- Openshaw, D., Lang, W. T., Goldstone, L., Wildsmith, J., Freeman, B., Bagnato, G. (2024). Hydrogen storage methods by lithium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 69, 1188–1198. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.109>
- Özarslan, S., Atelge, M. R., Kaya, M., Ünalın, S. (2020, September). Tea factory waste catalyst treated with acetic acid for hydrogen generation through methanolysis of sodium borohydride. In *Proceedings of INCOS 2020* (pp. 17–19). Kayseri, Turkey. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/354837530>
- Paksoy, A., Kurtoğlu-Öztulum, S. F., Yağcı, M. B., Balcı-Çağıran, Ö. (2022). Low-cost and reusable iron- and nickel-based metal boride nanoparticles for efficient catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(87), 36898–36913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.269>
- 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(1), 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.018>

- Patil, K. N., Prasad, D., Bhagyashree, ve ark. (2021). Engineered nano-foam of tri-metallic (FeCuCo) oxide catalyst for enhanced hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Chemosphere*, 281, 130988. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130988>
- Qi, K., Zada, A., Yang, Y., Chen, Q., Khataee, A. (2020). Design of 2D–2D NiO/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for degradation of an emerging pollutant. *Research on Chemical Intermediates*, 46(12), 5281–5295. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04262-0>
- Rampai, M. M., Mtshali, C. B., Seroka, N. S., Khotseng, L. (2024). Hydrogen production, storage, and transportation: Recent advances. *RSC Advances*, 14, 6699-6718. <https://doi.org/10.1039/D3RA08305E>
- Rivard, E., Trudeau, M., Zaghbi, K. (2019). Hydrogen storage for mobility: A review. *Materials*, 12(12), 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- Rosen, M. A. , Koohi-Fayegh, S. (2016). The prospects for hydrogen as an energy carrier: An overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*. <https://doi.org/10.1007/s40974-016-0005-z>
- Sadeq, A. M., Homod, R. Z., Hussein, A. K., Togun, H., Mahmoodi, A., Isleem, H. F., Patil, A. R., Hedayati Moghaddam, A. (2024). Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. *Science of The Total Environment*, 173622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173622>
- Saka, C. (2021). Highly active and durable hydrogen release in NaBH₄ methanolysis reaction with sulphur and phosphorus-doped metal-free microalgal carbon nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 292, 120165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120165>
- Sazali, N. (2020). Emerging technologies by hydrogen: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>
- Safari, F., Dincer, I. (2020). A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 225, 112182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112182>
- Sert, B., Harputlu, E. (2022). Süperkapasitör performansını artırmak için grafitik karbon nitrür/grafen hibrit yapılarının kullanılması [Using graphitic carbon nitride/graphene hybrid structures to improve supercapacitor performance]. *NÖHÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi / NOHU Journal of Engineering Sciences*, 11(4), 1188–1195.

- Sharma, S., Agarwal, S., Jain, A. (2021). Significance of hydrogen as economic and environmentally friendly fuel. *Energies*, 14(21), 7389. <https://doi.org/10.3390/en14217389>
- Shih, Y. J., Su, C. C., Huang, Y. H., Lu, M. C. (2013). SiO₂-supported ferromagnetic catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ (sodium borohydride) solution. *Energy*, 54, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.063>
- Somorjai, G. A., Li, Y. (2010). Introduction to surface chemistry and catalysis. Wiley.
- Staubitz, A., Robertson, A. P. M., Manners, I. (2010). Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chemical Reviews*, 110(7), 4079–4124. <https://doi.org/10.1021/cr100088b>
- Sun, M., Liu, J., Sun, Z., Liao, X. (2024). Thermal reaction and combustion mechanism of AlH₃ with different particle sizes. *Combustion and Flame*, 268, 113615. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113615>
- Tuan, D. D., Lin, K. Y. A. (2018). Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Chemical Engineering Journal*, 351, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.082>
- Tuan, T. N., Yi, Y., Lee, J. K., Lee, J. (2013). Fe–B catalyst fabricated by hybrid capacitive adsorption–chemical reduction method and its application for hydrogen production from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 216, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.024>
- Thanh Truc, N. T., Hanh, N. T., Nguyen, M. V., ve ark. (2018). Novel direct Z-scheme Cu₂V₂O₇/g-C₃N₄ for visible light photocatalytic conversion of CO₂ into valuable fuels. *Applied Surface Science*, 457, 968–974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.034>
- Tran, D. T., Van, H. T., Nguyen, L. H., ve ark. (2024). Hierarchical porous cobalt nanoparticles encapsulated in heteroatom-doped hollow carbon as an enhancing multifunctional catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and hydrogenation of bromate in water. *Surfaces and Interfaces*, 48, 104329. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104329>
- Wang, H., Xu, F., Sun, L., Wu, J., Zhang, G., Zhu, Y., Shao, Q., Luo, Y., Peng, X., Wang, Y., Gao, Y., Zou, Y. (2024). Novel MOF/COF dual carrier anchoring Ru nanoparticles for improved hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 994, 173415.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173415>

- Wang, Y., Ma, J.-X., Ren, J., Zhang, D., Xu, F.-Y., Zhang, K., Cao, Z.-Q., Sun, Q.-J., Li, G.-D., Wu, S.-W., Chen, H.-H. (2024). Hydrogen production from hydrolysis of NaBH₄ solution over Co-Fe-B@g-C₃N₄/NF thin film catalyst. *Rare Metals*, 43(6), 2648–2659. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02647-3>
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., ... Antonietti, M. (2008). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8(1), 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- Wei, Y., Wang, Y., Wei, L., Zhao, X., Zhou, X., & Liu, H. (2018). Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution. *international journal of hydrogen energy*, 43(2), 592-600. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.010>
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
- Wu, X., Zhao, Y., Zhang, Z., Jin, Y., Chen, W., Zhou, X., ... Zhang, C. (2024). A review on hydrazine borane: Properties, synthesis, and hydrogen storage applications. *Materials Chemistry and Physics*, 309, 128064. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128064>
- Wudil, Y. S., Ahmad, U. F., Gondal, M. A., Al-Osta, M. A., Almohammed, A., Sa'id, R. S., Hrahsheh, F., Haruna, K., Mohamed, M. J. S. (2023). Tuning of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalysis: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*, 16, Article 104542. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104542>
- Yurderi, M. Highly efficient and recyclable Co/NiMoO₄ catalyst for hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis. *Res Chem Intermed* (2024). <https://doi.org/10.1007/s11164-024-05457-5>
- Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-168. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-0>
- Zhang, H., Xu, G., Zhang, L., ve ark. (2020). Ultrafine cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride. *Renewable Energy*, 162, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.031>
- Zhang, J., Li, X., Liu, J., Liu, J., Zhang, J. (2024). Enhanced impacts of reduction on Co₃O₄ model catalysts by NaBH₄ in the hydrolysis of ammonia borane. *Fuel*, 381, 133716.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133716>

- Zhang, Y., Li, X. (2023). Advances in Nanocatalyst Recyclability for Sustainable Chemistry. *Green Chemistry Journal*, 14(1), 112-128.
- Zhao, Q., Zhang, M., Wu, Z., Li, Y., Jiang, J., Qiu, J. (2023). Dynamics of bacterial community in the foregut and hindgut of earthworms with the nutrition supplied by kitchen waste during vermicomposting. *Bioresource Technology*, 374, Article 128777. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128777>
- Zhou, S., Yang, Q., Liu, Y., ve ark. (2024). Electronic metal-support interactions for defect-induced Ru/Co-Sm₂O₃ mesosphere to achieve efficient NaBH₄ hydrolysis activity. *Journal of Catalysis*, 433, 115491. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115491>
- Zhu, J. Y., Li, F. M., Yao, L., ve ark. (2017). In situ bubble template-assisted synthesis of phosphonate-functionalized Rh nanodendrites and their catalytic application. *CrystEngComm*, 19(21), 2946–2952. <https://doi.org/10.1039/c7ce00606c>

