



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



**SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN**  
**ÜRETİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE DESTEKLİ**  
**METALİK KATALİZÖR HAZIRLANMASI**

**Mine YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz-2023**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Mine YILMAZ tarafından hazırlanan ‘‘Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretiminde Kullanılmak Üzere Destekli Metalik Katalizör Hazırlanması’’ adlı tez çalışması 03/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

.....

#### Danışman

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

.....

#### Üye

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 211016063 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Mine YILMAZ

Tarih:

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMAK  
ÜZERE DESTEKLİ METALİK KATALİZÖR HAZIRLANMASI****Mine YILMAZ****Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN  
2. Danışman: Doç. Dr. Orhan BAYTAR****2023, 65 Sayfa****Jüri****Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN  
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN  
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI**

Rüzgar, güneş, hidroelektrik enerji vb. yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen en önemli enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlar, doğalgaz, kimyasal hidrürler gibi farklı kaynaklar kullanılarak hidrojen üretimi yapılabilir. Kimyasal hidrürler içerisinde, yüksek hidrojen kapasitesi, yanmazlığı, patlayıcı olmaması ve kontrollü hidrojen salınımı nedeniyle borhidrürler diğer kimyasal hidrürlere göre daha fazla tercih edilmektedir. Katalizörün yüksek fiyatı ve maliyeti borhidrür bileşiklerinin kullanımını sınırlayıcı parametrelerdir.

Literatürde, sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için farklı malzemeler kullanılarak katalizör hazırlanmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, biyobazlı malzemelerden yeşil sentez yoluyla katalizörlerin hazırlanmasına yönelik sınırlı sayıda çalışma vardır. Bu çalışmada yeşil sentez ile hazırlanan katalizör alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltilisinden hidrojen üretimi ve ayrıca, sulu çözeltiliden metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi için kullanılmıştır. Nikel oksit nanopartikülleri (NiO-NP), *Lupinus Albus* özütü kullanılarak yeşil sentez ile sentezlenmiştir. Sentezlenen NiO-NP, SEM, EDX, TEM, XRD, XRF, BET, FTIR ve UV analizleri ile karakterize edilmiştir.

NiO-NP katalizörünün partikül boyutunun 5-20 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Sulu ortamdaki metilen mavisi, NiO-NP katalizörü tarafından 8 dk.'da %97 oranında giderilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon kinetiği birinci dereceden model ile incelenmiş ve reaksiyon hızı sabiti  $0,66 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Hidrojen üretim hızı (HGR), 1,5 g NiO-NP katalizörü, %2,5  $\text{NaBH}_4$ , %6 NaOH ve  $30^\circ\text{C}$ 'de  $34,6 \text{ mL g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hız sabiti sırasıyla  $45,88 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $0,38 \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum borhidrür, Katalizör, Hidrojen, *Lupinus Albus*, Yeşil sentez  
Nikel oksit

**ABSTRACT****MS THESIS****PREPARATION OF SUPPORTED METAL CATALYST FOR HYDROGEN  
PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE****Mine YILMAZ****Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Chemical Engineering****Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN****2<sup>nd</sup> Advisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan BAYTAR****2023, 65 Pages****Jury****Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN****Prof. Dr. Ömer ŞAHİN****Assoc. Prof. Dr. Şerife PARLAYICI**

Among the wind energy, solar energy, hydroelectric energy etc., renewable energy resource, hydrogen is the most important energy source. Hydrogen production could be done by using different sources as fossil fuels, natural gas, chemical hydrides etc. Inside of chemical hydrides, boron hydrides to other chemical hydrides are preferred because of high hydrogen capacities, non-flammability, non-explosive nature, and controlled hydrogen release. The limiting parameters for the use of borohydride are the high price and the cost of the catalyst.

In literature, there are many studies to the preparation of the catalyst using different material to production hydrogen. However, there are a limited number of studies to the preparation of catalysts by the green synthesis from biobased materials. In this study, by using catalyst prepared by green synthesis, the production of hydrogen from NaBH<sub>4</sub> alkaline solution and the photocatalytic reduction of methylene blue in an aqueous solution were investigated. Nickel oxide nanoparticles (NiO-NP) were synthesized by green synthesis using *Lupinus Albus* extract. The synthesized NiO-NP was characterized by SEM, EDX, TEM, XRD, XRF, BET, FTIR and UV analyses.

The NiO-NP catalyst particle size was found to be in the range of 5-20 nm. Methylene blue in aqueous media was removed by The NiO-NP catalyst at 97% in 8 min. The photocatalytic reaction kinetics was investigated by a pseudo-first order model and the reaction rate constant were calculated as 0.66 s<sup>-1</sup>

The hydrogen generation rate (HGR) was calculated as 34,6 mL g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> in the presence of 1,5 g NiO-NP catalyst, 2,5% NaBH<sub>4</sub>, 6% NaOH and 30°C. The activation energy and reaction rate constant of the NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction were determined as 45.88 kJ mol<sup>-1</sup> and 0,38 s<sup>-1</sup> respectively.

**Keywords:** Sodium borohydride, Catalyst, Hydrogen, *Lupinus Albus*, Green synthesis, Nickel oxide

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi, birikim ve tecrübelerini eksik etmeyen, her konuda yardımcı olan, başarılarını örnek aldığım saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a,

Çalışmalarımda bilimsel destek ve yardımda bulunan Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi değerli hocam Sayın Doç. Dr. Orhan BAYTAR'a,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını ve desteğini hiç eksik etmeyen arkadaşım Merve ALTINSOY'a,

Bu süreçte desteklerini hiç esirgemeyen, yoluma ışık tutan, maddi manevi her konuda yanımda olan değerli annem Melek YILMAZ'a, babam İlyas YILMAZ'a ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Mine YILMAZ  
KONYA-2023

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ .....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları .....	3
2.1.1. Yenilenebilir enerji .....	4
2.2. Hidrojen Enerjisi.....	4
2.2.1. Hidrojenin özellikleri .....	6
2.2.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri .....	7
2.2.3. Hidrojenin kimyasal özellikleri .....	7
2.2.4. Hidrojenin kullanım alanları .....	7
2.2.5. Hidrojenin üretimi.....	8
2.2.6. Hidrojenin depolanması .....	9
2.2.7. Hidrojenin taşınması .....	10
2.3. Bor .....	11
2.3.1. Borhidrür bileşikleri.....	13
2.3.2. Sodyum borhidrür .....	13
2.4. NaBH <sub>4</sub> Hidrolizi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar .....	14
2.5. Endüstriyel Kirlilik .....	18
2.5.1. Endüstriyel atık sular .....	19
2.6. Fotokataliz .....	21
2.7. Nanomalzemelerin Yeşil Sentezi.....	23
2.8. Yeşil Sentez ile İlgili Yapılan Çalışmalara Örnekler.....	23
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>26</b>
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>28</b>
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi .....	28
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı XRD (EDX) Analizi .....	29

4.3. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu, Transmission Electron Microscope) Analizi.....	32
4.4. UV spektroskopisi Analizi.....	33
4.5. Yüzey Alanı Ölçümü (Brunauer–Emmett–Teller, BET) Analizi .....	34
4.6. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi.....	35
4.7. X-Ray Saçılım Spektroskopisi (XRD) Analizi.....	36
4.8. X-Işını Floresans (XRF) spektrometresi Analizi.....	37
4.9. Sentezlenen NiO NP Katalizörünün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	38
4.10. Sentezlenen NiO NP Katalizörünün NaBH <sub>4</sub> Hidrolizinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi .....	41
4.10.1. NaBH <sub>4</sub> Hidrolizi Üzerine Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi .....	41
4.10.2. NaBH <sub>4</sub> hidrolizi üzerine NaOH varlığının etkisi.....	42
4.10.3. NaBH <sub>4</sub> hidrolizi üzerine NiO NP katalizörü miktarının etkisi .....	44
4.10.4. NaBH <sub>4</sub> hidrolizi üzerine NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi .....	44
4.10.5. NaBH <sub>4</sub> hidrolizi üzerine işlem sıcaklığının etkisi.....	45
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
5.1 Sonuçlar .....	47
5.2 Öneriler .....	48
<b>6. TEŞEKKÜR.....</b>	<b>49</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>52</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

%	:	Yüzde
°C	:	Santigrat derece
g	:	Gram
J	:	Joule
kJ	:	Kilo Joule
K	:	Kelvin
L	:	Litre
MPa	:	Mega Pascal
Pa	:	Pascal

### Kısaltmalar

FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-MS	:	Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Işını Kırınımı
XRF	:	X-Işını Floresansı
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
LPG	:	Sıkıştırılmış Petrol Gazı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Birincil ve ikincil enerji kaynakları arasındaki ilişki .....	12
Şekil 2. 2. Çeşitli ülkelerin hidrojen hedefleri .....	13
Şekil 2. 3. Hidrojen taşımacılığının ulaşım yöntemleri .....	18
Şekil 2. 4. Dünya bor rezervi .....	19
Şekil 2. 5. NaBH <sub>4</sub> hidrolizi için kullanılabilen katalizörlerin sınıflandırılması .....	21
Şekil 2. 6. Yeşil kimyanın temelleri .....	28
Şekil 4. 1. FT-IR analizi a) İşlem görmemiş <i>Lupinus Albus</i> ham maddesi b) Kalsinasyon işlemi sonrası katalizör hali (NiO NP).....	32
Şekil 4. 2. SEM analizi, a) Kalsinasyon öncesi <i>Lupinus Albus</i> ekstreği b) Kalsinasyon sonrası NiO NP katalizörü .....	34
Şekil 4. 3. EDX analizi, a) <i>Lupinus Albus</i> ekstraktı, b) NiO NP katalizörü .....	35
Şekil 4. 4. Sentezlenen NiO NP katalizörünün TEM görüntüleri .....	36
Şekil 4. 5. UV spektroskopisi ve bant genişliği enerjisi değişimleri a) <i>Lupinus Albus</i> ekstreği b) NiO NP katalizörü .....	37
Şekil 4.6. BET yüzey alanı ölçümü a) <i>Lupinus Albus</i> bitkisi tohumu b) NiO NP katalizörü .....	38
Şekil 4. 7. NiO NP katalizörünün XPS grafikleri a) C 1s, b) NiO yapısındaki O 1s, c) Ni 2p .....	39
Şekil 4. 8. Sentezlenen NiO NP katalizörünün XRD grafiği.....	40
Şekil 4. 9. Metilen mavisinin renksizleştirme yüzdesinin zamanla değişimi .....	42
Şekil 4. 10. NiO NP katalizörünün metilen mavisi indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliği .....	44
Şekil 4. 11. NiO NP katalizörünün metilen mavisi indirgenmesinde yalancı birinci derece kinetik model grafiği .....	44
Şekil 4. 12. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi (1g katalizör, %1 NaBH <sub>4</sub> ) .....	45
Şekil 4. 13. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının NaOH konsantrasyonu ile değişimi (30°C, 1g katalizör, %1 NaBH <sub>4</sub> ).....	46
Şekil 4. 14. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının katalizör miktarı ile değişimi (%6 NaOH, 30°C, %1 NaBH <sub>4</sub> ).....	47
Şekil 4. 15. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonu ile değişimi (%6 NaOH, 30°C, 1,5g katalizör).....	48
Şekil 4. 16. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin işlem sıcaklığı ile değişimi (%6 NaOH, %2,5 NaBH <sub>4</sub> , 1,5g katalizör) .....	49
Şekil 4. 17. $1/n$ ile $t$ değişim grafikleri .....	50
Şekil 4. 18. $\ln k$ ile $(1/T)$ değişimi .....	51

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1. Farklı yakıtlardan elde edilen enerji miktarları .....	5
Çizelge 2. 2. Hidrojenin genel özellikleri .....	6
Çizelge 2. 3. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri .....	12
Çizelge 3. 1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler.....	26
Çizelge 3. 2. Deneyde kullanılan cihazlar .....	26
Çizelge 4. 1. EDX analizi, a) <i>Lupinus Albus</i> ekstraktı, b) NiO NP katalizörü.....	31
Çizelge 4. 2. XRF Analiz Sonuçları .....	37



## 1. GİRİŞ

Bir ülkenin ekonomik ve sosyal açıdan gelişebilmesi için en temel ihtiyaç sürdürülebilir enerjidir. Nüfusun artması, sanayileşme ve kentsel gelişim nedeniyle enerji tüketimi dünyada hızla artmaktadır. Mevcut enerji kaynakları olarak kullanılan fosil yakıtların rezervlerinin her geçen gün azalması ve getirilen sıkı çevre standartlarını karşılamadaki zorluklar, yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları temel olarak; güneş, hidroelektrik, rüzgâr, jeotermal, biyoenerji ve hidrojen enerjisi gibi kaynaklardan oluşmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları mevcut yakıt sistemlerine kolay adapte edilebilir olmalarının yanı sıra farklı kaynaklardan kolaylıkla ve bol miktarda üretilmektedirler. Hidrojen, evrenin %75'ini oluşturan renksiz, kokusuz bir gazdır. Karbon içermemesi, yüksek enerjili olması, yanma ürününün yalnızca su olması gibi özelliklerinden dolayı günümüzde bilinen en temiz enerji kaynağıdır. Güvenilir olması, hafif ve az yer kaplaması, taşımacılığının kolay olması ve diğer enerji kaynaklarına kolaylıkla dönüşebilirliği hidrojen enerjisini, yenilenebilir enerji kaynakları arasında ön plana çıkarmaktadır. Hidrojen, basınçlı tüplerde, kriyojenik kaplarda ve metal hidrürlerde depolanabilmektedir. Basınçlı tüplerde ve kriyojenik kaplarda depolanması maliyetli ve güvenlik açısından riskli olup, depolanan hidrojen hacmi görece düşük hacimdedir.

Metal hidrürler içerisinde en önemli bileşikler; yüksek hidrojen içerikleri, ortam sıcaklığında uzun süre stabil çözelti yapısında kalabilmeleri, kontrollü hidroliz ile arzu edilen miktarda güvenli hidrojen elde edilebilir olmaları gibi özellikleri ile  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ve  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  gibi metal borhidrür bileşikleridir. Sodyum borhidrür, üzerinde en fazla araştırma yapılan borhidrür bileşiği olarak dikkat çekmektedir. Hidroliz işlemi sonrası açığa çıkan sodyum metaborat, deterjan, temizlik, tarım, tekstil vs. farklı sektörlerde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, geri dönüşüm ile sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir olması da söz konusudur. Sodyum borhidrür çözeltisi pH'ın 9'un üzerinde olduğu ortamlarda kararlıdır (Ekinci, 2023). Hidroliz işlemi, katalizör varlığında kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere, Ru, Pt, Co, Ni, Ni-B, Co-B vb. gibi birçok katalizör hazırlanmıştır (Saka ve ark., 2020a). Bunun yanında inorganik/organik esaslı farklı yapıların işlenerek katalizör olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır

(Fangaj ve Ceyhan, 2020). Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılacak katalizörün yüksek verimli ve tekrar kullanılabilir olması gerekliliği nedeniyle yapılan çalışmalar farklı hammadde kaynakları dikkate alınarak devam etmektedir.

Kimyasal bileşiklerin kullanıldığı sentez yöntemlerinde, toksik çözücüler kullanıldığından tehlikeli yan ürünler ortaya çıkmaktadır ve çok fazla enerji tüketilmektedir. Bu yöntemler biyolojik riskleri olduğundan metal nanopartiküllerin sentezi için düşük maliyetli, çevreye duyarlı ve uzun ömürlü yöntemler tercih edilmektedir. Özellikle bitki özleri kullanılarak metalik nanopartiküllerin üretildiği yeşil sentez yöntemi alternatif bir yaklaşım olarak kullanılmaktadır (Fangaj ve Ceyhan, 2020). Organik esaslı hammaddeler çevremizde fazlaca bulunmaları ve maliyetlerinin düşük olması sebebiyle yüksek verimli katalizör üretimi için önemli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir.

*Lupinus Albus* bitkisi İç Anadolu Bölgesinde özellikle de Konya ili ve çevresinde yaygın bir biçimde yetiştirilmekte ve tüketilmektedir. Acı baklanın bir cinsi olan *Lupinus Albus* (yerel adı ile Termiye) 1,2 m yüksekliğe kadar büyüebilmekte olup tohumları sarı renkli yassı bir baklagildir. *Lupinus Albus* tohumları yüksek antioksidan içeriğine sahip olup sağlık için faydalıdır. Atıklarının hayvan yemi dışında değerlendirildiği belirli başka önemli bir alan ise yoktur. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için bir katalizör olarak *Lupinus Albus* tohumlarının kullanımı ile ilgili literatürde bir çalışma yer almamaktadır. *Lupinus Albus* bitkisi tohumları sodyum borhidrür hidrolizinde doğrudan kullanılmadığından aktive edilmesi ve ön işlemler sonrası kullanılması gereklidir.

Bu çalışmada *Lupinus Albus* bitkisinden, yeşil sentez yöntemiyle, düşük maliyetli, çevreye duyarlı NiO nanopartikül (NiO NP) üretilmesi ve bunun sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, hidrojen üretimine etki eden aktivasyon sıcaklığı, NaOH miktarı (%), katalizör miktarı (g), NaBH<sub>4</sub> miktarı (%), hidroliz işlem sıcaklığı (°C) ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen NiO NP'ün fotokatalitik aktivitesi sulu çözeltilerden metilen mavisi boyarmaddesi giderimi çalışmaları ile araştırılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

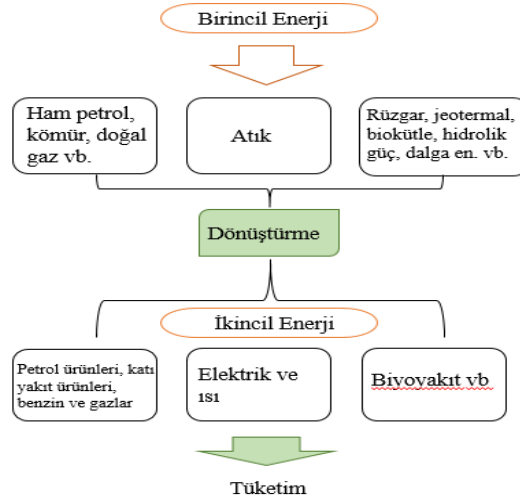
### 2.1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları

Enerji, tanım olarak bir iş yapabilme yeteneği olarak bilinmektedir. Canlı veya cansız bir maddenin hareket etmesi, fiziksel veya kimyasal olarak şekil değiştirmesi bir iştir ve bu işi yaparken enerji kullanımı gerekmektedir (Kükreer, 2015).

Enerji, insan hayatının devam edebilmesi ve ülke ekonomisinin kalkınabilmesi için en önemli ve en temel gereksinimlerindedir. Endüstriyel çağdan önce enerji ihtiyaçları insan ve hayvan gücünden yararlanılarak yapılırken, kömürle çalışan buhar makinesinin keşfi bu enerji kaynaklarını değiştirmiştir (Soylu ve ark., 2005). Yeryüzündeki başlıca enerji kaynakları mekanik, kimyasal, ısı, elektrik ve nükleer enerjidir. Mekanik enerji faydalı iş yapabilen hareket enerjisidir. Bu enerji ile bir iş yapılabileceği gibi elektrik enerjisi de üretilebilmektedir. Isı enerjisinde, kömür, petrol, doğalgaz gibi yakıtlar yakılarak ısı enerjisine dönüşmektedir ve birçok alanda kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi ise sanayileşme ve ülke ekonomisi için önemli bir kaynaktır (Tutar ve Eren, 2011).

Enerji, elde edildiği kaynağa bağlı olarak birincil ve ikincil enerji olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır. Birincil enerji kaynağı doğrudan çevreden elde edilirken, ikincil enerji kaynağı ise dolaylı olarak birincil enerji kaynağının kullanıma elverişli biçimlere çevrilmesi ile elde edilmektedir. Birincil enerji kaynağı; yenilenebilir enerji, yenilenemez enerji ve atıklar olmak üzere üç gruba ayrılır. İkincil enerji kaynağı ise birincil enerji kaynaklarından elde edilen elektrik, benzin, mazot, motorin, sıkıştırılmış petrol gazı (LPG), etanol, metanol gibi kaynaklardır (Øvergaard, 2008; Asumadu-Sarkodie ve Owusu, 2016). Birincil ve ikincil enerji kaynakları arasındaki ilişki Şekil 2.1’de özetlendiği gibidir.

Şekil 2.1’den görüldüğü gibi petrol, doğalgaz, rüzgar, jeotermal ve atık gibi birincil enerji kaynakları dönüşüme uğramalarının ardından ikincil enerji kaynağı olarak kullanıma hazır hale gelmektedir. Şekil 2.1’de verilen birincil enerji kaynakları arasında yer alan rüzgar, jeotermal, hidrolik güç, dalga, biyokütle gibi enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bunlar işlenerek elektrik ve ısı olarak ikincil enerji kaynağına dönüştürülmektedir (Aydoğdu, 2021).



Şekil 2. 1. Birincil ve ikincil enerji kaynakları arasındaki ilişki (Øvergaard, 2008)

### 2.1.1. Yenilenebilir enerji

Yenilenebilir enerji, doğada sürekli olarak bulunabilen, fosil enerji kaynaklarına alternatif, uzun ömürlü ve verimli enerji kaynağıdır (Yılmaz ve Can, 2018). Her ülke bu enerji kaynaklarına az ya da çok miktarda sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına rüzgar, güneş, hidroelektrik, biyokütle, dalga, jeotermal ve hidrojen enerjileri örnek olarak verilebilir. Bu kaynaklar doğada bol miktarda bulunmakta ve sürekli enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, enerji üretimlerinin kolaylığı, düşük maliyetli olmaları ve yatırım yapılması sonucunda kısa bir sürede cevap alınması bakımından oldukça önemli kaynaklardır. Sera gazı salınımına yol açmadıklarından çevreye zararları, fosil yakıtlara kıyasla yok denecek kadar azdır (Ürün ve Soyu, 2016).

### 2.2. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen doğada bol miktarda bulunmaktadır. Yeryüzünde bileşikler halinde bulunduğu için doğal bir enerji kaynağı değildir. Çeşitli tekniklerden sonra enerjiye dönüştüğünde karbon salınımına sebep olmadığından diğer enerji türlerine göre daha yüksek enerji elde edilebilmektedir (Çizelge 2.1).

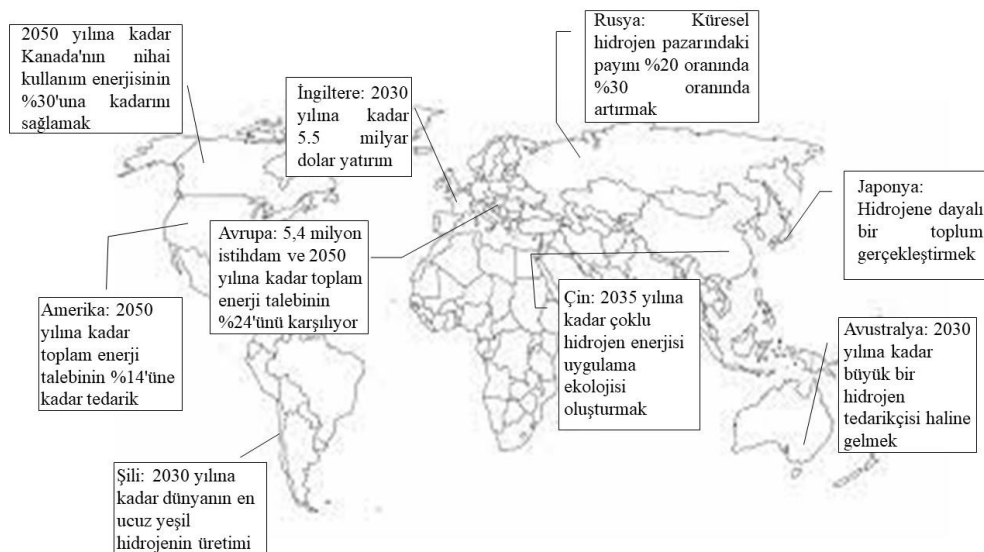
Çizelge 2. 1. Farklı yakıtlardan elde edilen enerji miktarları (Farias ve ark., 2022)

YAKIT	Hidrojen	Metan	Propan	Dizel	Etanol	Metanol
Kalori Değeri (MJ/kg)	119,93	50,02	45,6	42,5	27	18,5

Hidrojen, düşük molekül ağırlığına ve yüksek enerji içeriğine sahip olması gibi özellikleri ile diğer enerji kaynaklarından ayrılmaktadır. Fosil yakıtların çevreye verdikleri zararlara karşın hidrojen, en önemli temiz enerji kaynağı olarak bu soruna potansiyel bir çözüm sunmaktadır. Hidrojen enerjisi, motorlu araçlar, ısıtma ve soğutma sistemleri, petrol rafinasyonu ve yakıt pilleri gibi birçok farklı alanda kullanma imkânı olan bir kaynaktır (Kumbur ve ark., 2005). Ülkemizde ve dünyada giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak için hidrojen enerjisi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. SHURA Enerji Dönüşümü Merkezi verilerine göre Türkiye 2050 yılında 3,4 milyon ton yeşil enerji üretimi yapabilecek kapasiteye sahiptir. Her yıl 6-8 milyar dolarlık hidrojen enerjisi yurtdışına ihraç edilebilir. Bunun için yüksek miktarda yatırım yapılması gerekmektedir (Farias ve ark., 2022).

Hidrojen ne kadar basit yapıda olsa da üretimi azımsanmayacak kadar pahalıdır (Fan ve ark., 2022). Bu durum, doğada direkt bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple çeşitli tekniklerle elde edilmesi gerekmektedir. Hidrojen, %48 doğalgaz, %30 petrol, %18 kömür ve %4 oranında olmak üzere elektrolizden üretilmektedir (Muresan ve ark., 2013; Genç ve ark., 2020; Kubo, 2021; Buffi ve ark., 2022).

Hidrojenin gelişimi ile ilgili çeşitli ülkelerin bazı politikaları vardır. Amerika Birleşik Devletleri, Japonya, Almanya, Fransa, Birleşik Krallık, Çin ve Avustralya'da dahil olmak üzere 50'den fazla ülke bu politika teşviklerini geliştirmişlerdir. Çeşitli ülkelerin hidrojen hedefleri Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Undertaking, 2019; Baird ve ark., 2021).



Şekil 2. 2. Çeşitli ülkelerin hidrojen hedefleri (Baird ve ark., 2021)



### 2.2.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen evrende bol miktarda bulunan (yaklaşık %77'si) ve diğer maddelere kıyasla yapısal olarak daha az karmaşık gazdır. Doğada genellikle H<sub>2</sub> olarak gaz halinde bulunur. Rengi, kokusu ve tadı yoktur. Yanma ısısı oldukça yüksek olup zehirleyici değildir. Yanma sonucunda ürün olarak sadece su buharı açığa çıkar (Veziroğlu ve ark., 2004).

Hidrojen; sanayide, taşıtlarda, evlerde ve yakıt olarak pek çok alanda kullanılır. Fakat doğal bir yakıt olmayıp birincil enerji kaynaklarından faydalanarak farklı hammaddelerden üretilebilen bir yakıttır. Oksijen ile yakıldığında ısıtma amacıyla kullanılır. Yakıt pili olarak kullanıldığında elektrik üretilebilir. Taşıtlarda ise düşük sıcaklıkta sıvı formda, basınç altında gaz formda, metal hidrürlerde yapı içerisinde depo edilerek motor yakıtı olarak kullanılabilir (Kılıç, 2009). Hidrojenin genel özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Oral ve Çelik, 2005).

Çizelge 2. 2. Hidrojenin genel özellikleri (Oral ve Çelik, 2005)

Özellik	Değeri	Birimi
Molekül ağırlığı	2,016	Kg kmol <sup>-1</sup>
Yoğunluğu	0,0838	Kg m <sup>-3</sup>
Üst ısı değeri (hacimsel)	11,89	Mj m <sup>-3</sup>
Alt ısı değeri (hacimsel)	10,05	Mj m <sup>-3</sup>
Kaynama sıcaklığı	20,3	K
Sıvı yoğunluğu	70,8	Kg m <sup>-3</sup>
Difüzyon katsayısı	0,61	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Özgül ısısı	14,89	Kj kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Kritik noktadaki sıcaklık	32,94	K
Kritik noktadaki basınç	12,84	Bar
Kritik noktadaki yoğunluğu	31,40	Kg m <sup>-3</sup>

### 2.2.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri

Doğada gaz halinde bulunur. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz ve tatsızdır. Havanın yoğunluğu ile kıyaslandığında çok daha düşük bir yoğunluğa sahiptir. Bunun sonucunda gözenekli yapıların içerisinden hava ya da diğer gazlara oranla çok hızlı geçer veya diğer gaz formundaki maddelerin geçemeyeceği kadar küçük açıklıklara difüze olabilir. Sıvılaştırılması en zor gaz hidrojen gazı olarak bilinir. Kaynama sıcaklığı 20,3K (-253°C), donma sıcaklığı ise 14K (-259°C)'dir. Isı iletimi oldukça iyi bir gazdır (Kademli, 2017).

### 2.2.3. Hidrojenin kimyasal özellikleri

Hidrojen, atomları arasındaki kovalent bağ yapısından dolayı oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlıdır. Saf hidrojen gazı tutuştuğunda çevreye ısı yaymakta ve su oluşmaktadır. Konsantrasyonu %4-74 aralığında olduğunda yanma veya patlama riski oluşabilmektedir. Konsantrasyonu % 4'ten az olduğu durumlarda bu riskler önem teşkil etmemektedir (Alwazeer ve Çiçek, 2022). Pek çok elementle reaksiyona girebilmekte olup reaksiyon hızı sıcaklık ve katalizör varlığında artmaktadır. Elektropozitif özelliğe sahiptir. Kimyasal olarak girdiği reaksiyondaki elementleri indirger. Fakat metal oksitler içerisinde kararlı olanlar hidrojen tarafından indirgenmez (Kademli, 2017).

### 2.2.4. Hidrojenin kullanım alanları

Hidrojen enerjisi başta ulaşım olmak üzere pek çok sektörde kullanılmaktadır. Petrolün arıtılmasında, petrokimya endüstrisinde, gübre sanayisinde, bitkisel ve hayvansal yağ üretimi gibi farklı alanlarda olmak üzere gaz veya sıvı hidrojen olarak kullanılmaktadır. Hidrojen, içten yanmalı motorlarda doğrudan veya yakıt pillerinde kullanılmaktadır (Kademli, 2017).

### 2.2.5. Hidrojenin üretimi

Hidrojen farklı kaynaklardan elde edilebilmektedir. Bunların başında kömür, doğalgaz, benzin gibi birincil enerji kaynağı olan fosil yakıtlardan termokimyasal yöntemle hidrojen eldesi gelmektedir. Su buharı ile metan reaksiyonu en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntem doğal gazdan hidrojen eldesi için kullanılmakta olup iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda doğalgaz, nikel esaslı katalizör yardımı ile yüksek sıcaklıkta su buharı ile muamele edilerek hidrojen, karbondioksit ve karbon monoksit elde edilmektedir. İkinci adımda ise, karbon monoksit su buharına tekrar tabi tutulmakta ve yeniden hidrojen ve karbondioksit açığa çıkmaktadır. Hidrojen üretiminde diğer bir kaynak ise kömürdür. Küresel çapta kömürün toplam %2'si bu amaçla kullanılmaktadır (Ali Khan ve ark., 2021). Kömür gazlaştırma işleminden geçirilerek hidrojen üretimi gerçekleşmektedir (Dinçer ve Aslan, 2008). Rafinerilerde bulunan atık yağlar kullanılarak kısmi oksidasyon işlemi uygulanması sonucunda da hidrojen elde edilebilmektedir (İder, 2003; Conte, 2009).

Suyun elektrolizi ile hidrojen elde edilmesi yönteminde, elektrik enerjisi kullanılarak su, hidrojen ve oksijene ayrılmaktadır. Elektroliz yönteminin verimi

%70'lere kadar ulaşmakla birlikte dünyada hala yaygın olarak kullanılmamaktadır (İder, 2003; Dinçer ve Aslan, 2008). Elektroliz işleminde ihtiyaç duyulan elektrik enerjisi, rüzgar, güneş panelleri ve hidroelektrik santraller gibi kaynaklardan temin edilmektedir.

Foto elektrokimyasal yöntemle güneş enerjisinden hidrojen elde edilmesi yöntemi, elektroliz yöntemine benzer bir prosesle gerçekleşmekle birlikte elektroliz yönteminden daha verimlidir. Bu yöntemin gerek duyduğu elektrik enerjisi, suya batırılmış güneş pillerinden elde edilmektedir (Eşmen, 2017).

Yukarıda verilen yöntemlerin yanı sıra, foto biyolojik yöntemle yeşil yosunların doğal fotosentezi yolu ile ve çeşitli hidrür bileşiklerinden (özellikle borhidrürler) kimyasal yöntemlerle hidrojen eldesi de mümkündür (Dinçer ve Aslan, 2008).

Hidrojenin bir de yan ürün olarak üretimi söz konusudur. Bunlar kimya ve demir-çelik endüstrilerinde yaygındır. Çelik üretiminde de kok üretmek için kömürün karbonize edilme aşamasında hidrojen gazı yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Yoon ve ark., 2022). Rafinerilerde, katalitik dönüştürücüler, petrol naftalarını yüksek oktanlı sıvı ürünlere dönüştürmektedir (Contaldi ve ark., 2008; Jagannath ve Almansoori, 2014; Lou ve ark., 2014; Sardashti Birjandi ve ark., 2014). Bu süreçte hidrokraking amacıyla veya dizelin kükürt içeriğini azaltmak için uygulanan işlemlerde yan ürün olarak hidrojen üretilmektedir. Kimya sektöründe, klor ve sodyum hidroksit üretiminde yan ürün olarak hidrojen üretilmektedir (He ve ark., 2017; Talebian ve ark., 2019).

## 2.2.6. Hidrojenin depolanması

Enerjinin üretilmesi kadar depolanması da o kadar önemlidir. Hidrojen fiziksel olarak gaz, sıvı veya katı olarak depolanabilmektedir. Gaz olarak depolama için yüksek basınçlı tanklar gereklidir. Sıvı olarak depolama için ise oldukça düşük sıcaklıklara inilmesi gerekmektedir. Çünkü hidrojenin 1 atm basınçta kaynama noktası  $-252,8^{\circ}\text{C}$ 'dir. Hidrojen aynı zamanda katıların yüzeyinde veya içerisinde adsorpsiyon yolu ile de depolanabilmektedir. Hidrojenin yoğunluğu düşük olduğu için depolanması zordur. Hidrojenin bazı depolanma çeşitleri aşağıda verilmektedir;

**1. Sıkıştırılmış gaz:** Hidrojen depolama yöntemleri arasında en yaygın kullanılanıdır. Hidrojen, basınçlı tanklarda, gaz halinde depo edilmektedir. Yüksek basınçlı hidrojen tankları, hidrojeni 350-700 bar arasında depolayabilmektedir. Örneğin; mevcut yakıt hücreli elektrikli araç olan Hyundai Nexo ve Toyota Mirai 700 bar'lık hidrojen tanklarına sahiptir (Zhao ve ark., 2019). Benzin istasyonlarında perakende dağıtıcıların

bu depoları 5 dk.'da doldurabildiği bildirilmiştir. Bu tanklar, dolu bir depo ile 560 km'lik bir sürüş menzili sağlamaktadır. Hidrojen çok hafif bir gaz olduğundan yoğunluğu da oldukça düşüktür. Depolarda oluşan yüksek basınçtan dolayı tankların ağırlıkları fazladır ve bu durum hidrojen verimini azaltmaktadır (Zhao ve ark., 2019).

**2. Sıvı hidrojen:** Sıvılaştırılmış hidrojenin depolanması uzun ve yorucu bir süreçtir. Bu işlem için gerekli olan enerji hidrojenin sahip olduğu enerjinin 1/3'ü kadardır (Zhao ve ark., 2019). Yüksek basınçlı tanklar ile kıyaslandığında, taşıma verimliliğinin yüksek ve işlem maliyetinin düşük olması büyük ölçekli ve uzun mesafeli taşıma için tercih sebebi olmaktadır. Yöntem, yüksek miktarda depolamanın şart olduğu yerlerde, uzay çalışmaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. İlerleyen teknoloji ile hidrojen yakıtıyla çalışılan otomobillerde özel olarak tasarlanmış hidrojen tankları bulunmaktadır. Petrole göre daha fazla yer kaplaması nedeniyle sıvılaştırılarak depo edilmektedir. Bu işlemler için soğutma sistemine ve yüksek basınca ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış depolama yöntemi gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarda çalışma gerektirdiğinden daha güvenilir kabul edilmektedir (Shi ve ark., 2019).

**3. Karbon nanotüpler:** Hidrojen basınç altında süper aktif grafit yüzey üzerinde toplanmaktadır. Bu uygulama için oda sıcaklığı veya düşük sıcaklık gerekmektedir. Yöntem, sıkıştırılmış gaz yöntemine benzerlik göstermekte olup basınçlı tanklar grafit ile doldurulmaktadır (Panigrahi ve ark., 2018).

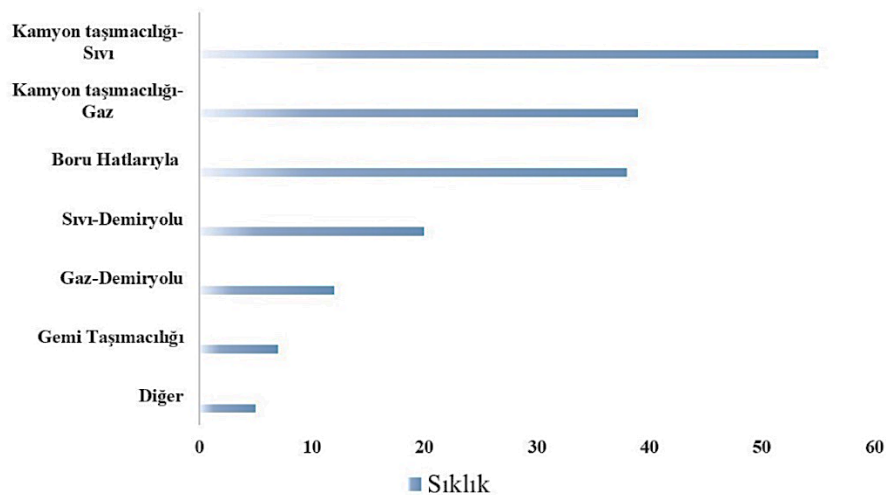
**4. Hidrokarbonlar:** Etanol, metanol ve bütanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, sıvı hidrojene kıyasla, birim hacim başına daha fazla hidrojen taşımaktadır. Hidrojen ve hidrokarbonu birbirinden ayırmak için yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılmaktadır. Hidrokarbonlar arasında metanolün ayrışması daha kolay olup daha az miktarda emisyon oluşturmaktadır. Yöntemin avantajı, maliyetinin uygun olması ve dolun tesislerine gerek duyulmamasıdır. Dezavantajı ise araçlar için hidrojen dönüşüm sistemlerine ihtiyaç olmasıdır (Panigrahi ve ark., 2018).

**5. Metal hidrürler:** Hidrojeni kolay bir şekilde absorbe eden metal olarak bilinirler. Metal hidrit oluşması süresince hidrojen molekülleri ayrışır ve elde edilen hidrojen atomları uygun metal kafes içinde tutulur. Metallerin, hidrojeni absorbe etmesi ve salması, hidrojenin basıncı, metalin sıcaklığı ve hidrojenin akış hızı gibi bazı parametrelere bağlı olarak gerçekleşmektedir. Hidrojen metal hidrürlerde depolanarak elektrikli otomobillerde, soğutucu sistemlerde, ısı pompası sistemlerinde ve beyaz

eşyalarda kullanılması ile çevre kirliliğinin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır (Manickam ve ark., 2019).

### 2.2.7. Hidrojenin taşınması

Hidrojen, boru hatları, tüp şeklindeki römorklar, kriyojenik tanklar ve silindirlerle taşınmaktadır. Uzun mesafede taşınması gerektiğinde yalıtılmış tanklar veya vagonlarda sıvı halde taşınmakta olup son kullanıcıya ulaştırıldığında buharlaştırılarak kullanıma sunulmaktadır. Kısa mesafelerde ise, yüksek basınçlı silindirler kullanılabilir (Pudukudy ve ark., 2014). Hidrojenin taşınması ve dağıtılmasında iki ayrı proses vardır. Bunlar sıkıştırılmış hidrojen gazı ve sıvılaştırılmış hidrojendir (Conte, 2009). Sıkıştırılmış hidrojen boru hatlarıyla 1-2 MPa basınçta taşınabilmektedir. Aynı zamanda kısa mesafeler ve 150-200 kg'lık küçük miktarlar için 20-35 MPa basınçlı kaplarda kamyonlarla karayoluyla da taşınabilmektedir (Conte, 2009). Soğutulmuş sıvı haldeki hidrojen (-253°C) ise gaz haline göre atmosferik basınçta 800 kat daha yoğundur (Conte, 2009). Bu sebeple kriyojenik tank kamyonları, sıkıştırılmış hidrojen römorkundan çok daha fazla hidrojen taşıyabilmektedir. Sıvı hidrojenin elde edilmesindeki dezavantaj, hidrojenin enerji içeriğinin %30'unun soğutma işlemine harcanmasıdır. Hidrojenin taşınmasında, çok yüksek altyapı yatırımları gerekmesine rağmen güvenilir olması sebebiyle borularla ve kamyonlarla taşınmanın en makul yol olduğu bildirilmiştir (Conte, 2009). Hidrojen taşımacılığının en çok yapıldığı ulaşım yöntemleri Şekil 2.3'de görüldüğü gibidir (IEA, 2021).

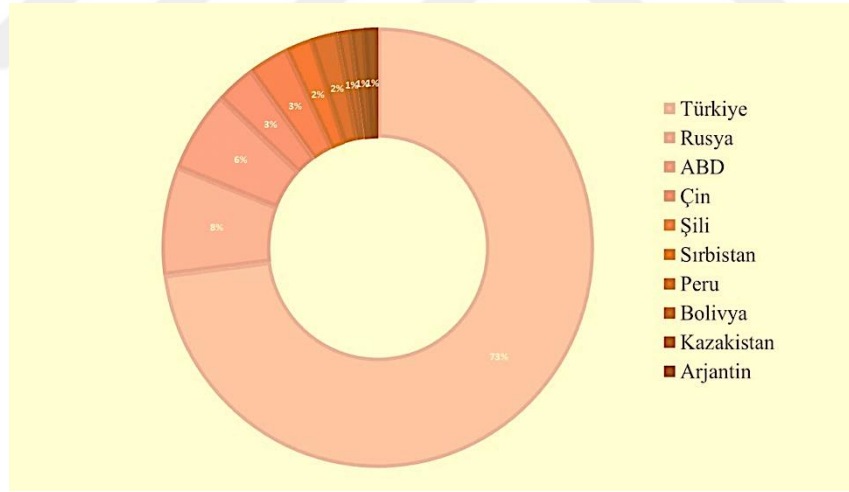


Şekil 2. 3. Hidrojen taşımacılığının ulaşım yöntemleri (IEA, 2021)

### 2.3. Bor

Bor (B), atom numarası 5, atom kütlesi  $10,81 \text{ g mol}^{-1}$  olan, periyodik cetvelin 13. grubunda bulunan yarı metal bir elementtir (Cui ve ark., 2004). Tabiatta 230 çeşit bor minerali bulunduğu ifade edilmektedir. Doğada tek başına bulunmayıp, bileşikleri halinde bulunmaktadır. Oksijen ile bağ yapma yatkınlığı sebebiyle daha çok bor-oksijen bileşiği halinde bulunmaktadır. Metal-bor-oksijen bileşiklerine borat adı verilmektedir (Duman, 2003). Bor bileşiklerinden en bilinenleri bor oksit ve borik asittir. Bor ve bileşikleri, seramik, cam, porselen, kozmetik, elektronik, halı ve yanmaz kumaş, tarımsal ilaçlar, gübreler, yarı iletken malzemeler, eczacılık, temizlik ürünleri, plastik, tekstil, yangın söndürücüler, deterjan ve sabun gibi birçok sektörde sıkça kullanılmaktadır (Helvacı, 2015; Simcox ve ark., 2019).

Bor minerali Türkiye’de bol miktarda bulunmakta olup dünyada bor rezervinin yaklaşık %73’üne karşılık gelmektedir (Tombal ve ark., 2016). Türkiyede bor rezervi daha çok Bursa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka bölgelerinde yer almaktadır (Önocak, 1990). Dünyada en çok bor rezervi olan ülkeler Şekil 2.4’de gösterilmiştir (Kılıç ve ark., 2018).



Şekil 2. 4. Dünya bor rezervi (Kılıç ve ark., 2018)

Bor mineralleri farklı sektörlerde ham haliyle kullanılabildiği gibi, rafine bor bileşiklerine ve uç ürünlere dönüştürülerek de kullanılmaktadır. (Velioglu ve Şimşek, 2003). Borun fiziksel kimyasal bazı özellikleri Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 2. 3.** Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri (Tombal ve ark., 2016)

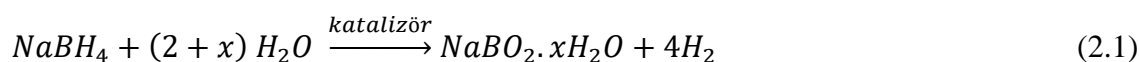
Özellik	Simgesi/Değeri
Kimyasal simgesi	B
Periyodik sistemdeki yeri	3A
Atom ağırlığı	10,81 – 0,005 g mol <sup>-1</sup>
Proton sayısı	5
Kaynama noktası	2500°C
Molar hacmi	4,68 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Yoğunluğu	2,34 g cm <sup>-3</sup>
Erime noktası	2075 °C
Elektronegatifliği	2,04 pauling
İyonlaşma enerjisi	191 kcal g <sup>-1</sup> atom <sup>-1</sup>
Kristal yapısı	Hegzagonal
Görünüşü	Sarı kahverengi ametel kristal

### 2.3.1. Borhidrür bileşikleri

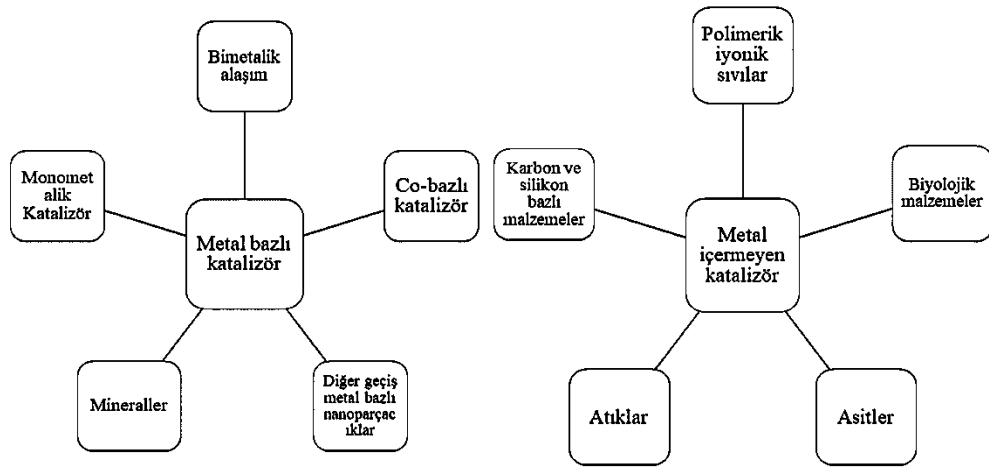
Borhidrürler ağırlıkça %18,5'e kadar hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir (Barthelemy ve ark., 2017). Literatürde hidrojen depolama uygulamaları açısından sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), kalsiyum borhidrür (Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), magnezyum borhidrür (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), çinko borhidrür (Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ve lityum borhidrür (LiBH<sub>4</sub>) gibi borhidrürler üzerinde yapılan pek çok çalışma yer almaktadır (Wu ve Cheng, 2010; Milanese ve ark., 2019; Shukla ve ark., 2019).

### 2.3.2. Sodyum borhidrür

Sodyum borhidrür, yüksek miktarda hidrojen depolama kapasitesinin yanı sıra yüksek verimle saf hidrojen üretimi sunması ile dikkat çekmektedir. Yanıcı olmayan özelliği, bazik ortamlardaki kararlılığı, geri dönüşümlü ve temiz olması nedeniyle borhidrürler arasında sık tercih edilen bir bileşiklerdir. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi ile, düşük sıcaklıklarda bile saf hidrojen elde etmek mümkündür. Ayrıca uygun bir katalizör varlığında hidroliz reaksiyonu kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Amendola ve ark., 2000). NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu Eş. 2.1'de verilmiştir:



Eş 2.1'de verilen reaksiyon sonrasında oluşan 4 mol suyun iki molü sudan gelmektedir. Alkali sodyum borhidrürün hidrolizi, organik/inorganik asitler ile veya katalizörler yardımıyla hızlandırılabilir (Schlesinger ve ark., 1953; Brown ve Brown, 1962). NaBH<sub>4</sub> hidrolizi için geliştirilen katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 2. 5. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi için kullanılabilen katalizörlerin sınıflandırılması (Wang ve ark., 2022)

Literatürde NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Geçiş metalleri arasında bulunan platin grubu metaller (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, ve platin) en fazla katalitik aktiviteye sahiptir (Brown ve Brown, 1962). Bununla birlikte rezervlerinin kısıtlı ve fiyatlarının ise yüksek olması yaygın kullanımlarını da kısıtlamaktadır. Uygun maliyetli, yüksek katalitik aktiviteli ve tekrar kullanılabilir yapıda katalizörlerin geliştirilmesi sodyum borhidrürün ticari amaçlı kullanımının yaygınlaşmasına önemli katkılar sunacaktır. Bu sebeple katalizör hazırlanması çalışmaları çoğunlukla, daha düşük maliyetli ve yüksek aktiviteli Ni, Fe veya Co gibi metallerin kullanılmasına yönelmiştir (Zhou ve ark., 2018).

#### 2.4. NaBH<sub>4</sub> Hidrolizi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Saka ve arkadaşları (2023) tarafından yapılan çalışmada, fındık küspesinden elde edilen aktif karbondan metal içermeyen katalizör hazırlanmış ve sodyum borhidrürün metanolizi ve elektrooksidasyonu için değerlendirilmiştir. Hazırlanan katalizörün literatürde verilen katalizörlere kıyasla, hidrojen üretim hızının (50°C'de 13591,2 mL dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>) görece yüksek olduğu ifade edilmiştir (Saka ve ark., 2023).

Karakaş ve arkadaşları (2023) tarafından yapılan çalışmada, Yağı alınmış sumak bitkisinden hazırlanan katalizörün sodyum borhidrür metanoliz reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Maksimum hidrojen hızı 8298,5 mL dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> ve aktivasyon enerjisi 31,67 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Karakaş ve ark., 2023).

Özarslan ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan çalışmada, çay fabrikası atıklarından metal içermeyen bir katalizör hazırlanarak sodyum borhidrürden hidrojen



üretiminde ve süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Hidrojen üretim hızı  $23,507 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  ve aktivasyon enerjisi ise  $38,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Özarslan ve ark., 2021)

Fangaj ve Ceyhan (2020) tarafından yapılan çalışmada, fosforik asitle muamele edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu atığından hazırlanan metal içermeyen katalizör,  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı  $20199 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  ve aktivasyon enerjisi  $30,23 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Fangaj ve Ceyhan, 2020).

Ceyhan ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada,  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen üretiminde kullanılmak üzere,  $\text{Co}^{2+}$  katkılı Amberlite IRC-748 ve Diaion CR11 reçine katalizörleri hazırlanmıştır. Amberlite IRC-748 katalizörünün hidrojen üretim hızı  $211 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ , Diaion CR11 katalizörünün hidrojen üretim hızı ise  $221 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. IRC-748 katalizörü varlığında aktivasyon enerjisi  $46,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , CR11 varlığında ise,  $59,42 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Ceyhan ve ark., 2020).

Fangaj ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada, yüksek metal içerikli metalürjik atık çamurundan hazırlanan katalizör,  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı  $9366 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  ve aktivasyon enerjisi ise  $48,05 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Fangaj ve ark., 2020).

İzgi ve arkadaşları (2020) tarafından, Co-Cr-B/ $\text{CeO}_2$  destekli multimetallik bir katalizörü hazırlanmış ve  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı  $9182 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  olarak, aktivasyon enerjisi ise  $35,52 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (İzgi ve ark., 2020).

Kaya ve Bekiroğulları (2019) tarafından yapılan çalışmada, tarımsal atık olan Siirt fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak Co-B/aktif karbon destekli katalizörü sentezlenmiş ve  $\text{NaBH}_4$  metanolizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.  $30^\circ\text{C}$ 'de 43 dk.da tamamlanan metanoliz reaksiyonunun  $60^\circ\text{C}$ 'de 2 dk.'nın altında gerçekleştiği ifade edilmiştir (Kaya ve Bekiroğulları, 2019).

Kaya (2020) tarafından yapılan çalışmada, organik atık kaynağı olarak kahve telvesinden hazırlanan katalizör,  $\text{NaBH}_4$  metanolizinde kullanılmıştır. Hazırlanan metal içermeyen katalizör için maksimum hidrojen üretim hızı  $8335,5 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  ve aktivasyon enerjisi  $9,81 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Kaya, 2020).

Baytar (2018) tarafından yapılan çalışmada,  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmak üzere kimyasal emdirme ve çöktürme yöntemiyle aktif karbon destekli Co-Cr-B katalizörü sentezlenmiştir. Desteksiz katalizörün maksimum hidrojen üretim hızı  $6,5 \text{ L dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Aktif karbon destekli katalizörün hidrojen üretim hızı ise

30,2 L dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> ve aktivasyon enerjisi ise 16,27 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Baytar, 2018).

Didehban ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, badem kabuğundan hazırlanan aktif karbon destekli monometalik (Co) ve bimetalik (Co-Ni ve Co-Cu) katalizörler hazırlanmıştır. Alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltinin sıcaklığının artmasıyla reaksiyon hızının arttığı ifade edilmiştir. Hidroliz reaksiyonunun sıfıncı merteye kinetik ile uyumlu olduğu ve hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin 50 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandığı belirtilmiştir (Didehban ve ark., 2018).

Özdemir (2015) tarafından yapılan çalışmada, Co-B katalizörü ıslak emdirme emdirme yöntemi ile sentezlenerek NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı, grafen destekli Co-B için 8,4 L dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> ve cam karbon destekli CoB katalizörü için ise 8,3 mL dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Özdemir, 2015).

Baydaroğlu ve arkadaşları (2014) tarafından kimyasal emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizör, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. Karbon destekli Co-B katalizörü için hesaplanan maksimum hidrojen üretim hızının, desteksiz Co-B katalizörünün 4 katı olduğunu belirtilmiş ve aktivasyon enerjisi 56,7 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. (Baydaroglu ve ark., 2014).

Rakap ve ark. (2012) tarafından, Pd ile aktifleştirilmiş TiO<sub>2</sub> destekli Co-Ni-P fosfat katalizörü sentezlenmiş, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. 25°C ve 55°C'de sırasıyla maksimum hidrojen üretim hızı 460 mL dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> ve 3780 mL dk<sup>-1</sup> g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 57 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Rakap ve ark., 2011).

Zhu ve ark. (2012) tarafından, kimyasal emdirme yöntemi ile koloidal karbon destekli kobalt katalizörü sentezlenmiş, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. Co/C oranı arttıkça hidrojen üretim hızının da arttığı tespit edilmiş, reaksiyonun aktivasyon enerjisi 24,04 kJ mol<sup>-1</sup> ve entalpisi ise 21,51 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplamıştır (Zhu ve ark., 2012).

Lu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> destekli nano boyutlu Co-B katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. Desteksiz Co-B katalizörü, destekli Co-B katalizörü ile kıyaslandığında desteksiz katalizörün aktivitesinin daha az olduğu ileri sürülmüştür. Katalizör etkinliğinin CoB/TiO<sub>2</sub> > CoB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CoB/CeO<sub>2</sub> > desteksiz CoB şeklinde değiştiği ifade edilmiştir (Lu ve ark., 2012).

Dai ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, Ni köpük üzerine desteklenen amorf Co-B yapısındaki katalizörün NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Katalizörün katalitik aktivitesinin kaplama süresine, kalsinasyon sıcaklığına, çözelti ortam sıcaklığına ve elektro plate sayısına bağlı olduğu ifade edilmiştir. Aktivasyon enerjisi  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Dai ve ark., 2008).

## 2.5. Endüstriyel Kirlilik

Dünyada her geçen gün nüfusun artması nedeniyle tüketici talepleri de artmaktadır. Buna yönelik çalışmalar da geçmişten günümüze hızla artmaktadır. Kentleşme, özellikle hızlı altyapı yapılan bölgelerde, dünya çapında önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Nüfusu fazla olan büyük şehirlerde insanlar, sağlıklarını tehdit eden, sosyal ve ekonomik kayıplara sebep olan ciddi endüstriyel kirlilik sorunları ile karşı karşıya kalmaktadırlar (Zhou ve ark., 2018). Büyük şehirlerde sanayinin büyümesi ekonomik olarak oldukça önemlidir ancak ekonomik büyüme büyük oranda fosil esaslı yakıtların kullanımına bağlıdır. Fosil esaslı yakıtların artan sera gazı emisyonları iklim değişikliğinin ana faktörü olan sera etkisine sebep olmaktadır. İklim değişikliğinin insan sağlığını ve yaşamını olumsuz etkilediği göz önüne alındığında. Kirlenici atıkların tanınması/bertaraf edilmesi oldukça önemlidir (Lyytimäki ve ark., 2018). Kaynağı bilinmeyen kirlilikler noktasal olmayan kirlilik olarak adlandırılırken, kaynağı bilinen ve geçici olan kirlilikler, noktasal kirlilik olarak adlandırılır (Taylan ve Özkoç, 2007). Organik ve inorganik atıkların imhası/geri dönüşümü kontrollü bir şekilde yapılmadığı takdirde hava, su ve toprak gibi doğal unsurların kirliliğine yol açmakta ve bu kaynakların yararlanılamaz hale gelmesine sebep olmaktadır. Kaynağı bilinen kirlilikleri önleme ve temiz üretim için uluslararası ve ulusal deşarj standartları, ön arıtma standartları ve alıcı ortam koşulları gibi belirli standartlar, kanunlarla sabit hale getirilmiştir. Bu kriterler çerçevesinde doğaya verilen zararların azaltılması ve temiz bir çevre için mühendislik araştırmaları ve uygulamaları gelişerek devam etmektedir (Vidin, 2022).

### 2.5.1. Endüstriyel atık sular

Birleşmiş Milletler Dünya Doğayı Koruma Vakfı'na (WWF) göre su, gezegenimizin %70'ini oluşturmaktadır. Bu suyun yalnızca %3'ü tatlı sudur. Tatlı suyun da üçte ikisi donmuş halde buzullarda ya da yer altı sularında yer almaktadır. Bu da canlı kullanımı için uygun değildir. Yenilenebilir ve sürdürülebilir nitelikte olan sular tüm su miktarının yalnızca %0,007'si kadardır. Canlı hayatı için oldukça önemli

olan pek çok nehir ve göl kuruma ya da kullanılmayacak kadar kirlilik tehdidi ile karşı karşıya bulunmaktadır. İklim değişikliği bazı bölgelerde kıtlık ve kuraklığa neden olurken bazı bölgelerde sellere neden olmaktadır (Shuokr ve Sazan, 2021).

Su kirliliği ve kıtlığından, endüstriyel atık su, evsel atık su, yağmur suyu akışı, kirliliği tank suyu, kazan suyu, soğutma suları ve tarımsal uygulamalar gibi birçok kaynak sorumludur. Bunların dışında endüstri önemli bir rol oynar. Atık sularda sağlığı ciddi olarak tehdit eden organik/inorganik kirleticiler bulunmaktadır. Organik kirleticiler arasında fenoller, çamur, radyoaktif çamur, asbest, poliklorlu bifenil, alkaliler, boyalar, benzen, klorobenzen, pestisitler vb. sayılmaktadır. İnorganik kirleticiler ise krom (Cr), kadmiyum (Cd), civa (Hg), arsenik (As), kurşun (Pb) gibi çeşitli toksik ağır metallerdir. Her ikisinin de kontrollü şekilde bertaraf edilmesi/dönüştürülmesi/arıtılması çevre ve insan sağlığının korunması için büyük önem arz etmektedir (Jaramillo ve Restrepo, 2017). Endüstriyel atık sular; anemi, düşük kan trombositleri, baş ağrıları, kanser ve cilt hastalıklarına yol açmaktadır. Bu sorunları önlemek için arıtma teknolojileri, suyun tekrar kullanımı, su tasarrufu, altyapı onarımı/bakımı ve bunların sıkı ve doğru uygulanması önemlidir (Zueva ve ark., 2020).

Dünyada ve ülkemizde hızla gelişen tekstil sektöründe açığa çıkan, yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kirlilikleri barındıran tekstil atık sularının doğaya salınmadan önce arıtılması gerekmektedir. Ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sırasında kullanılan asit, baz, boya ve tuz kimyasalları kirliliğin başlıca etmenleridir. Boyahanedeki yapılan bu işlemlerde boyama türü, sınıfı ve boyamada kullanılan makine türüne bağlı olarak atık cinsi ve konsantrasyonu değişiklik göstermektedir (Bisschops ve Spanjers, 2003). Tekstil atığı biyolojik olarak çözünmeyen ve zehirli olan atıklardır. Bu alanda özellikle metilen mavisi ve rodamin B en çok kullanılan boyarmaddelerdir (Eskizeybek ve ark., 2012).

Boyarmaddeler 350-700 nm dalga boyu arasında görünür ışık bölgesinde olan ve ışığı absorplayan organik maddelerdir (Çobanoğlu, 2022). Boyarmadde uygulama ortamında çözünebilirken pigmentler çözünemeyen materyallerdir. Işığa, suya ve sabuna karşı dirençleri yüksek olup lifli yapılara kalıcı bir renk vermektedirler.

2015 yılı itibari ile Dünya ölçeğinde yaklaşık 700.000 tondan fazla boya üretilmiştir. 100.000 ton farklı boya ve pigment üretilip çeşitli endüstri alanlarında kullanılmıştır. Dünyada üretilen boyaların yaklaşık olarak %15'inin sentez ve işletme sırasında atık su ile kaybedildiği düşünülmektedir (Zangeneh ve ark., 2015). Bu renkli atık suların çevresel ortamlara deşarjı atık sularda veya ulaştığı su mevkilerinde yer alan

oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlar yoluyla zararlı yan ürünün ortaya çıkan kirliliğin önemli bir kaynağıdır (Zangeneh ve ark., 2015).

Boyarmadde içeren atık suların arıtılması için; biyolojik Arıtım Prosesleri (Anaerobik veya Aerobik), fiziksel Arıtma, kimyasal arıtma, adsorpsiyon, membran prosesler, ileri oksidasyon prosesleri, fenton prosesi ve ozonlama gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Cırık ve ark., 2013).

İleri Oksidasyon Prosesleri arasında yer alan fotokataliz işlemi, hidrojen peroksit veya ozon gibi oksidanlar kullanmadan kirleticilerin oksidasyonuna izin veren düşük maliyetli, yeşil, etkili, verimli, çevre dostu ve gelecek için umut vadeden bir yöntemdir (Wongso ve ark., 2019).

## 2.6. Fotokataliz

Bir yarı iletkenin, kirleticileri ayrıştırmak, mikroorganizmaları ortadan kaldırmak amacıyla güneş veya yapay ışık kullanarak yaptığı fotoelektrokimyasal işleme 'fotokataliz' adı verilmektedir. (Ângelo ve ark., 2016). Fotokatalizörler ışık ile uyarıldıklarında etkin duruma geçmekte ve kuvvetli yükseltgen /indirgen yarı iletken aktif yüzeyler oluşmaktadır. Meydana gelen bu aktif yüzeylerde, ortamda bulunan organik kirleticiler, karbondioksit, su ve mineral tuzlarına parçalanmaktadır. Bu sayede canlılar için zararlı organik yapılar, daha zararsız yapılara dönüşmektedir. Yarı iletkenin iyi bir fotokatalizör olarak tanımlanabilmesi için bazı özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu özellikler; UV ve görünür ışık ile aktif hale geçebilmesi, uygun maliyetli olması, diğer kimyasallardan ve dış etkenlerden etkilenmemesi, geniş bir yüzey alanına sahip olması, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olması, zehirli olmaması, kolay sentezlenebilmesi ve yüksek fotoaktiviteye sahip olması olarak sıralanmaktadır (Neațu ve ark., 2014). Yarı iletken fotokatalizörler olarak genellikle  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$  gibi metal oksitler ve sülfürler kullanılmaktadır.

Fotoelektronun ışıkla uyarılması sonucunda oluşan elektronların yarıiletken üzerinde adsorplanan taneciğe geçmesi yarı iletkenin bant enerjisi potansiyeline ve adsorplanan taneciğin redoks potansiyeline bağlıdır. Bu taneciğin indirgenebilmesi için yarıiletkenin iletkenlik bandı, taneciğin indirgeme potansiyeline göre negatif olmalıdır. Başka bir deyişle yarıiletkenin değerlik bant potansiyelinin adsorplanan taneciğin yükseltgenme potansiyeline göre daha pozitif olması gerekmektedir (Carp ve ark., 2004).

Fotokatalitik reaksiyonlar kendi içerisinde homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Homojen sistemde reaksiyon tek fazda gerçekleşmekte, heterojen sistemde ise fotokatalizör ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Heterojen fotokatalizörler suların temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin ve kötü kokuların katalitik olarak parçalanarak uzaklaştırılması amacıyla yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Heterojen kataliz katının gözenekleri içerisinde bulunan aktif merkezler üzerinde yürümektedir (Chatterjee ve Dasgupta, 2005).

Fotokatalitik aktivite, reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; kristal boyutu ve türü, iyon miktarı ve oluşan oksitler, ortam sıcaklığı, yarı iletkenin yüzey alanı ve tanecik boyutu, ortamdaki kationların ve anyonların türü, ışınma süresi, metal iyonunun türü, ışın şiddeti, çözeltideki boya derişimi ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Chatterjee ve Dasgupta, 2005).

Bu faktörlerin çoğu katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplama miktarı, elektronların boşluklarının tekrar birleşmesi, katalizör yüzeyindeki aktif kısımların azlığı ya da fazlalığı ile ilişkilendirilmektedir. Elektronların fotokatalizör ara yüzeyine taşınması ve e-CB (iletkenlik bandındaki negatif boşluk) ile h+VB'nin (değerlik bandındaki pozitif boşluk) yeniden bir araya gelmesi, katalizörün tanecik büyüklüğü, reaksiyon, yüzey alanı, kristal ve yapısı ile ilişkilidir. Katalizörün fotokatalitik aktivitesinin etkinliğini arttırabilmek için ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların zenginleştirilmesi gerekmektedir. Kristal yapıda ortaya çıkabilecek kusurların az veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olmaktadır. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş e-CB ile h+VB'nin birbirinden ayrı kalma süresi uzatılmakta ve yüzeyde adsorbe olmuş molekülün yükseltgenerek veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan transfer ihtimalini arttırmaktadır (Chatterjee ve Dasgupta, 2005).

## **2.7. Nanomalzemelerin Yeşil Sentezi**

Yeşil sentez, kimyasal üretimin sürdürülebilir proseslere ihtiyaç duyulması sonucunda ortaya çıkan yeşil kimyanın bir alt bölümüdür. Yeşil kimyanın amacı tehlikeli maddelerin üretiminin kullanılmasını azaltmak veya ortadan kaybolmasını sağlayan daha güvenli kimyasal ürünü meydana getirmeyi amaçlamaktadır. Böylece, çevre kirliliğinin azalmasını, zehirli olmayan çözücülerin kullanılmasını, yenilenebilir

hammadelerin kullanılmasını, atıkların azaltılmasını veya önüne geçilmesini temel hedefler olarak benimsemektedir. Nanomalzemeler biyolojik sentez olarak bilinen bitki özleri, mikroorganizmalar ve diğer biyolojik içerikler kullanılarak sentezlenebilmektedir (Chen ve ark., 2020). Yeşil kimyanın bazı temelleri vardır. Bunlar Şekil 2.6'da gösterildiği gibidir (Ahluwalia ve Kidwai, 2004; Wardencki ve ark., 2005; Deligeorgiev ve ark., 2010; Blacker ve Williams, 2011).



Şekil 2. 6. Yeşil kimyanın temelleri (Ahluwalia ve Kidwai, 2004; Wardencki ve ark., 2005; Deligeorgiev ve ark., 2010; Blacker ve Williams, 2011)

## 2.8. Yeşil Sentez ile İlgili Yapılan Çalışmalara Örnekler

Sadiq ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan çalışmada, *Syzygium Cumini* (Jaman)'den elde edilen ZnO nanopartiküllerinin (NP) parçacıklarının yeşil sentezi ve fotokatalitik uygulamaları araştırılmıştır. 613-664 nm dalga boyu aralığında renk değişimi gözlemlenmiştir. Sentezlenen ZnO NP'lerin sulu çözeltilerden metilen mavisi boyarmaddesini çözelti pH'ı 7 olduğu durumda 180 dk. sonunda %91,4 oranında giderdiği tespit edilmiş ve bant aralığı enerjisi 3,32 eV olarak hesaplanmıştır (Sadiq ve ark., 2021).

Hessien ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan çalışmada, *Neem* yaprağı ekstresinden hidrotermal sentezle ZnO-NiO nanokompozitlerinin sentezi yapılmıştır. Nanokompozitlerin, ikincil faz içermeyen 700 nm uzunluğunda ve 130 nm kalınlığında saf altıgen ZnO ve 25-50 nm arası boyuta sahip kübik yapılu NiO'dan oluştuğu tespit edilmiştir. Bant aralığı enerjisi 3,22 eV olarak hesaplanmıştır (Hessien ve ark., 2021).

El salamony ve arkadaşları (2020) tarafından, pirinç samanından, ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen, aktif karbon destekli ZnO nanopartikülünün fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. ZnO nanopartikülünün görünür ışık bölgesinde fotokatalitik

aktiviteye sahip olduğu, fotokatalizör miktarının  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ 'den  $6 \text{ g L}^{-1}$ 'ye çıkarılması durumunda fotobozunma veriminin %63'ten %93'e yükseldiği belirlenmiştir (El-Salamony ve ark., 2020).

Chauhan ve arkadaşları (2020) tarafından, *Eucalyptus spp.* (okaliptüs) ekstrağından indirgeme ve çökeltme yöntemi ile ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentez ile üretimi ve sulu çözeltilerden kongo kırmızısı (CR) ve metilen mavisi (MM) giderimde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin kongo kırmızısı boyarmaddesi için  $48,3 \text{ mg g}^{-1}$  ve metilen mavisi için  $169,5 \text{ mg g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. CR boyarmaddesi için pH'ın artmasıyla boya giderim etkinliğinin azaldığı, MM boyarmaddesi için ise pH artışı ile arttığı belirlenmiştir (Chauhan ve ark., 2020).

Osuntokun ve arkadaşları (2019) tarafından, *Brassica Oleracea L.* (brokoli) bitkisinin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Broc-ZnO (brokoli özü ile) ve nb-ZnO (brokoli özü olmadan) nanopartiküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Broc-ZnO nanopartikülü için metilen mavisi ve fenol kırmızısı boyarmaddelerinin 180 dk.'da sırayla %74 ile %71 verimle giderildiği tespit edilmiştir (Osuntokun ve ark., 2019).

Gawade ve arkadaşları (2017) tarafından, *Calotropis procera* (Madar Çiçeği) yaprakları ekstrağından ZnO nanopartikülü sentezlenmiştir. UV ışığı altında metil oranjin fotodegradasyon veriminin 100 dk.'da %81 olduğu bulunmuştur (Gawade ve ark., 2017).

Matinise ve arkadaşları (2017) tarafından, *Moringa Oleifera* bitkisinden yeşil sentezle ZnO nanopartikülü sentezlenmiştir. ZnO nanopartiküllerinin yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu ve elektrokimyasal uygulamalarda potansiyel bir elektrokatalizör olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Matinise ve ark., 2017).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

*Lupinus Albus*'dan yeşil sentez ile hazırlanan NiO NP'ün, NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen eldesinde ve sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de, kullanılan cihazlar ise Çizelge 3.2'de verildiği gibidir. Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, kullanımlarından önce ek bir saflaştırma işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Çalışma ihtiyaç duyulan de-iyonize su, Selçuk Üniversitesi İLTEK Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir.

Çizelge 3. 1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Formülü	Üretici Firma	Kullanılma Amacı
Sodyum Borhidrür	NaBH <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	Hidrojen üretiminde
Nikel Klorür	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	pH ayarlama
Metilen Mavisi	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> Sx H <sub>2</sub> O (x=2-3)	Merck	Renk giderim deneylerinde

Çizelge 3. 2. Deneyde kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka	Kullanım Amacı
Bıçaklı Öğütücü	Retsch SM 200	Öğütme işleminde
Titreşimli Elek Sallayıcı	Retsch AS 200 Basic	Eleme işleminde
Hassas Terazî	Kern ABJ A01	Gerekli miktarların alınmasında
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözeltilerin karıştırılmasında
Çalkalamalı Su Banyosu	GFL 1086.0	Hidrojen üretiminde
Fırın	Magmatherm 1200-10-u8	Kalsinasyon işlemlerinde
Etüv	Termal	Kurutma işlemlerinde
Soğutmalı Termostat	Lauda RP 855 Proline	Ekstraksiyon işleminde

*Lupinus Albus* tohumları, Konya ilinde yerel bir pazardan satın alınmıştır. Öncelikle çeşme suyu ile yıkama işlemi yapılarak olası kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanmış ve ardından 80°C'de 48 sa. kurutma işlemi uygulanmıştır. Öğütme ve eleme işlemi sonrasında, en yüksek oranda ele geçen -500/+125 µm partikül boyut aralığındaki kısım, deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Yeşil sentez ile NiO nanopartikülü katalizörü hazırlanması kapsamında, 20g toz numune alınmış ve 80°C'deki su içerisinde 1 sa. karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süspansiyon, Whatmann No:1 süzgeç kağıdı kullanılarak filtre edilerek sıvı kısım ayrılmış ve 4°C'de buzdolabında saklanmıştır. 50 ml *Lupinus Albus* ektrağı 50 ml 10 mM Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılmış ve çözeltinin pH'ı 6M NaOH ile 9'a

ayarlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 sa. karıştırılmasının ardından filtrasyon işlemi ile ayrılan NiO partikülleri, uygulanan yıkama işlemi ile safsızlıklarından ayrılmıştır. 120°C'de 3 sa. kurutma işleminin ardından, boru fırında 400°C'de 3 sa. kalsinasyon işlemine tabi tutularak NiO NP katalizörü elde edilmiştir.

Metilen mavisinin NaBH<sub>4</sub> ile fotokatalitik indirgenmesi; 5 ml 50 mM NaBH<sub>4</sub> ve 15 ml 50 ppm metilen mavisi kuvars bir kaba alınmış daha sonra 10 mg katalizör eklenmiş ve karışım UV-C lambaların olduğu ortama alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında numune alınıp metilen mavisinin konsantrasyonu UV spektrometrede (dalga boyu=664 nm) belirlenmiştir. Metilen mavisinin yüzde renksizleştirilmesi (% R) Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\% R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Metilen mavisinin NaBH<sub>4</sub> ile fotokatalitik indirgenmesi yalancı birinci derecen olup Eşitlik 3.2 ile belirlenmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (3.2)$$

C<sub>t</sub> ve C<sub>0</sub> sırasıyla metilen mavisinin t anındaki konsantrasyonu ve başlangıç konsantrasyonu ve k yalancı birinci derece hız sabitidir. Hız sabiti,  $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$  ile t grafiği yardımıyla hesaplanmıştır.

Hazırlanan NiO nanopartikülü katalizörü fotokataliz deneylerinin yanı sıra bu çalışmanın temel hedefi olan NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmıştır. Hazırlanan NiO NP katalizörünün etkinliği, hidroliz işlemi üzerine etkili olduğu düşünülen parametrelerin etkileri araştırılarak incelenmiştir.

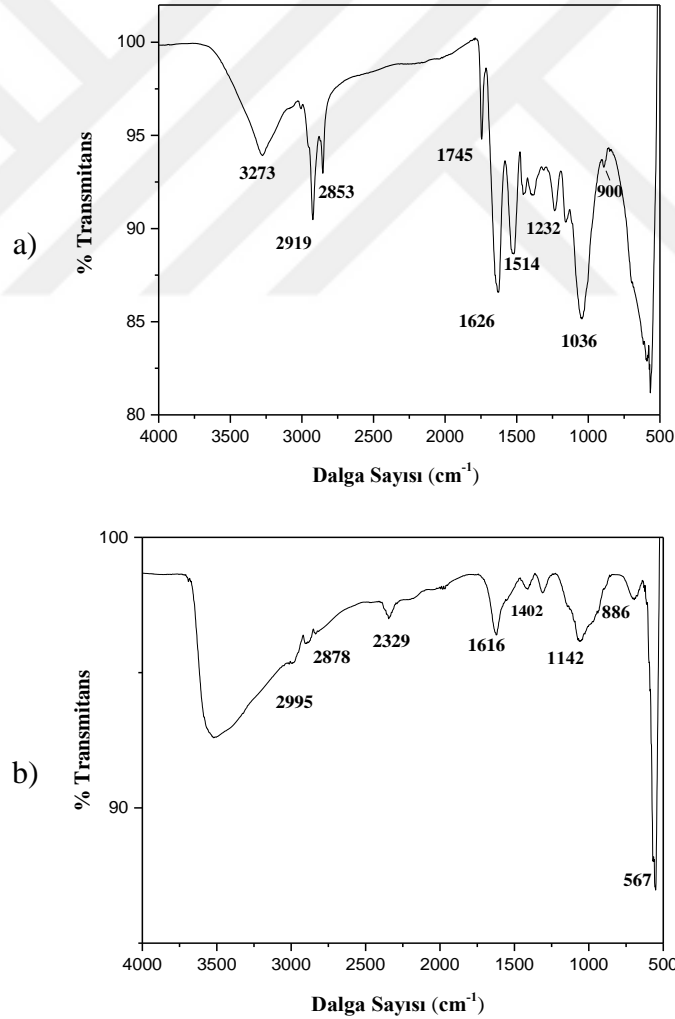
Bu amaçla, kalsinasyon sıcaklığı (300°C, 400°C, 500°C), NaOH konsantrasyonu (%0, %0,5, %2, %4, %6, %8), katalizör miktarı (0,5g, 0,75g, 1g, 1,25g, 1,5g, 2g), NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu (%0,5, %1, %1,5, %2, %2,5, %5, %7,5) ve işlem sıcaklığı (30°C, 40°C, 50°C, 60°C) etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. En yüksek aktiviteye sahip NiO NP katalizörünün karakterizasyonu, FT-IR, TEM, SEM, EDX, XRD, XRF, BET, UV ve XPS analizleri yardımıyla yapılmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

*Lupinus Albus* bitkisinden yeşil sentez yöntemi ile NiO NP katalizörü hazırlanması çalışmaları; fotokatalitik aktivitenin incelenmesi ve NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılabilirliğinin araştırılması şeklinde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın başlangıcında, Materyal-Metot kısmında ayrıntılı şekilde verilen yöntem ile hazırlanan NiO NP katalizörünün yapısal özellikleri FT-IR, SEM, EDX, TEM, UV, XPS, XRD, XRF ve BET analizleriyle araştırılmıştır.

##### 4.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Şekil 4.1 *Lupinus Albus* ham maddesinin işlem görmemiş hali ve 400°C'de 3 sa. kalsinasyon işlemi sonrasında yapısında bulunan fonksiyonel grupları göstermektedir.



Şekil 4. 1. FT-IR analizi a) İşlem görmemiş *Lupinus Albus* ham maddesi b) Kalsinasyon işlemi sonrası katalizör hali (NiO NP)

Şekil 4.1 (a)'da saf *Lupinus Albus* için 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen yayvan pik -OH gerilme bandına işaret etmekte olup yapıda bulunan nemden kaynaklanmaktadır. 2800-2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler yapıda yer alan alifatik grupları 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, aldehit, keton ve ester türlerinden kaynaklanan karbonil (C=O) gerilimlerini, yaklaşık 1625  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C=C gerilimlerini, 1350 ile 1514  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler C-H gerilimlerini, 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler, asit, alkol, fenol, eter ve esterlerden kaynaklı C-O gerilimlerini ve 750-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise -P-O, -S-O, -CH gerilimlerini göstermektedir (Bağcı ve Ceyhan, 2016; Zhang ve ark., 2019; Kaya, 2020; Saka ve ark., 2020b).

NiO NP katalizörüne ait spektrum incelendiğinde (Şekil 4.1 (b) ) fonksiyonel gruplarda değişikliklerin olduğu görülmektedir. 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen -OH gerilmesinden kaynaklı pikin kaydığı, 2800-2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen alifatik gruplara ait piklerin şiddetlerinin oldukça düştüğü, 2329  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O geriliminden kaynaklanan düşük şiddette bir pikin varlığını sürdürdüğü, 1400-1625  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C=C gerilimlerinin olduğu, 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki C-O gerilimlerinin ve 750-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki -P-O, -S-O, -CH geriliminin azaldığı görülmektedir (Bağcı ve Ceyhan, 2016; Özarslan ve ark., 2021)

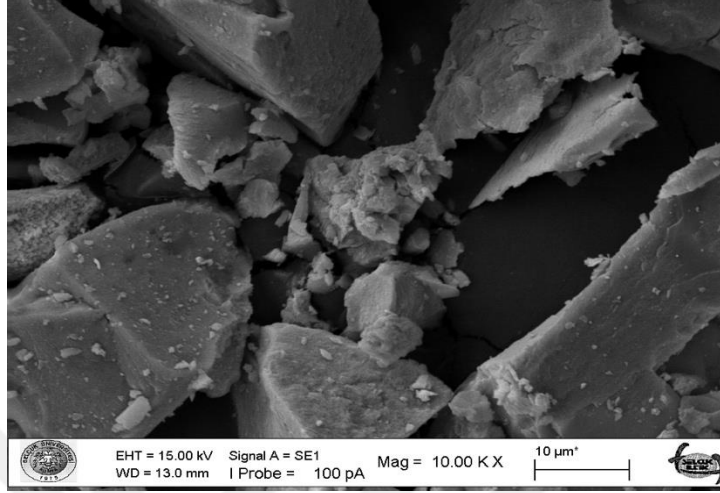
#### **4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı XRD (EDX) Analizi**

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, sentezlenen NiO NP katalizörünün yüzey morfolojisini ve boyutunu analiz etmek için anahtar analizlerden bir tanesidir (Ramesh ve Rajendran, 2022). *Lupinus Albus* bitkisi tohumundan hazırlanan NiO' in kalsinasyon öncesindeki ve kalsinasyon sonrası elde edilen NiO NP' ün SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verildiği gibidir.

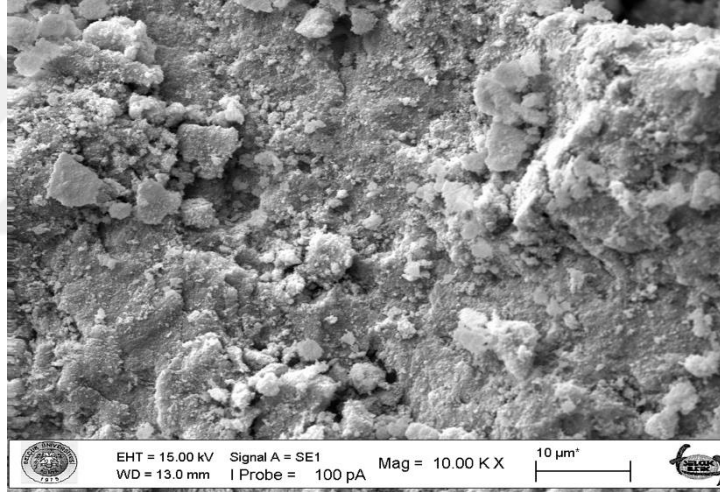
Şekil 4.2.(a)'da kalsine edilmemiş NiO'in düzgün yüzeyli olduğu, yüzey üzerinde gözeneklerin bulunmadığı ve mikron boyutunda partikül boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.2(b)'de ise, kalsinasyon sonrasında elde edilen NiO NP katalizörü yüzeyinin pürüzlülüğünün arttığı, yüzeyin gözenekli olmadığı ve partikül boyutunun oldukça küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca yüzey üzerinde birikmiş nanopartiküllerin kümeler halinde bulunduğu ve bu durumun da aglomerasyona işaret ettiği söylenebilir. Aglomerasyonun NiO nanopartiküllerin sahip oldukları yüksek yüzey gerilimi ve Van der Waals kuvvetlerinin kolektif davranışından kaynaklandığı

düşünülmektedir (Fardood ve ark., 2017; Ezhilarasi ve ark., 2020). Iqbal ve arkadaşları tarafından *Rhamnus Virgate* ekstreğinden yeşil sentez yöntemiyle elde edilen NiO nanopartiküllerinin de çalışmamızda elde edilene benzer şekilde aglomere olduğu ifade edilmektedir (Iqbal ve ark., 2019).

a)



b)

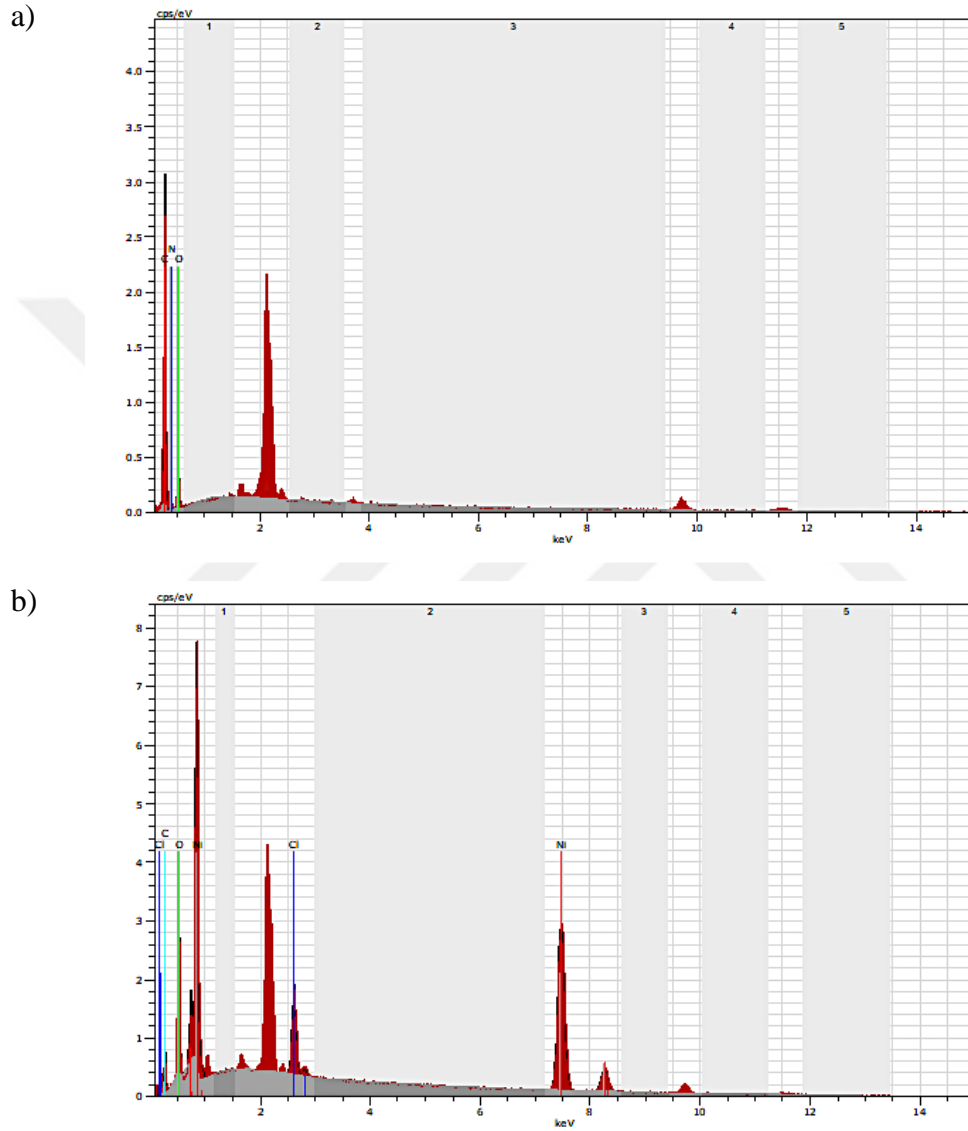


**Şekil 4. 2.** SEM analizi, a) Kalsinasyon öncesi *Lupinus Albus* ekstreği b) Kalsinasyon sonrası NiO NP katalizörü

Sentezlenen *Lupinus Albus* ekstreğinin ve NiO NP katalizörünün nicel ve nitel yapısını belirlemek için EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1’de verildiği gibidir.

Şekil 4.3. (a)’da *Lupinus Albus* ekstreğinin yapısında C, O ve N metallerinin bulunduğu görülmektedir. Şekil 4.3. (b)’de görülmekte olan C spectral piki de *Lupinus Albus* ekstreğinden kaynaklanmakta olup NiO NP katalizörünün *Lupinus Albus* ekstreğinden sentezlendiğine işaret etmektedir. Şekil 4.3. (b)’de Ni metalinin 3 tane farklı spektral pikinin olduğu da görülmektedir. *Lupinus Albus* ekstreğinin ve sentezlenen NiO NP katalizörünün kütlece yüzde bileşimleri Çizelge 4.1’de verildiği

gibidir. Şekil 4.3'te görülen piklerden ve Çizelge 4.1'de verilen kütlece yüzde bileşim değerlerinden NiO NP katalizörünün saf bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Ali ve arkadaşları *Lactuca Serriola* ekstreğinden sentezledikleri NiO nanopartiküllerinin kütlece Ni ve O bileşimlerinin sırasıyla 86,2 ve 7,89 olduğunu ifade etmişlerdir (Ali ve ark., 2022).



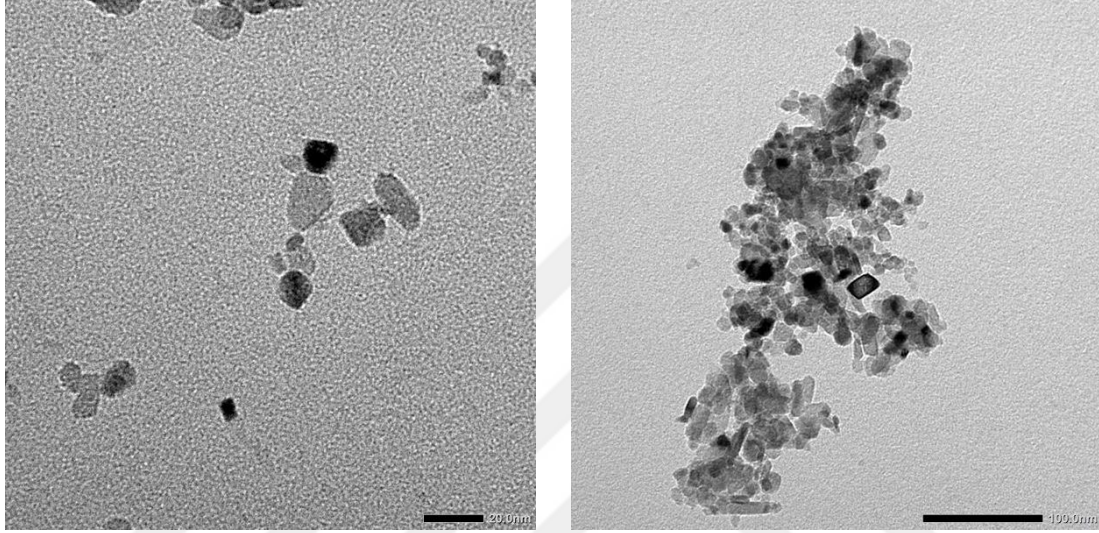
Şekil 4. 3. EDX analizi, a) *Lupinus Albus* ekstrektı, b) NiO NP katalizörü

Çizelge 4. 1. EDX analizi, a) *Lupinus Albus* ekstrektı, b) NiO NP katalizörü

	<i>Lupinus Albus</i> ekstrektı, % Ağ.	NiO NP katalizörü, % Ağ.
Karbon	44,66	3,48
Oksijen	36,64	17,70
Azot	18,71	---
Klor	---	5,09
Nikel	---	73,73

### 4.3. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi

Morfoloji, partikül boyutu ve kristallik ile ilgili daha fazla bilgi, numunelerin TEM görüntülerinden elde edilebilmektedir. Bu görüntüler iç yapıyı göstermekte ve parçacık boyutlarının daha doğru bir şekilde saptanmasını sağlamaktadır (Williams ve ark., 2020). Sentezlenen NiO NP katalizörünün TEM görüntüleri Şekil 4.4'te verildiği gibidir.



Şekil 4. 4. Sentezlenen NiO NP katalizörünün TEM görüntüleri

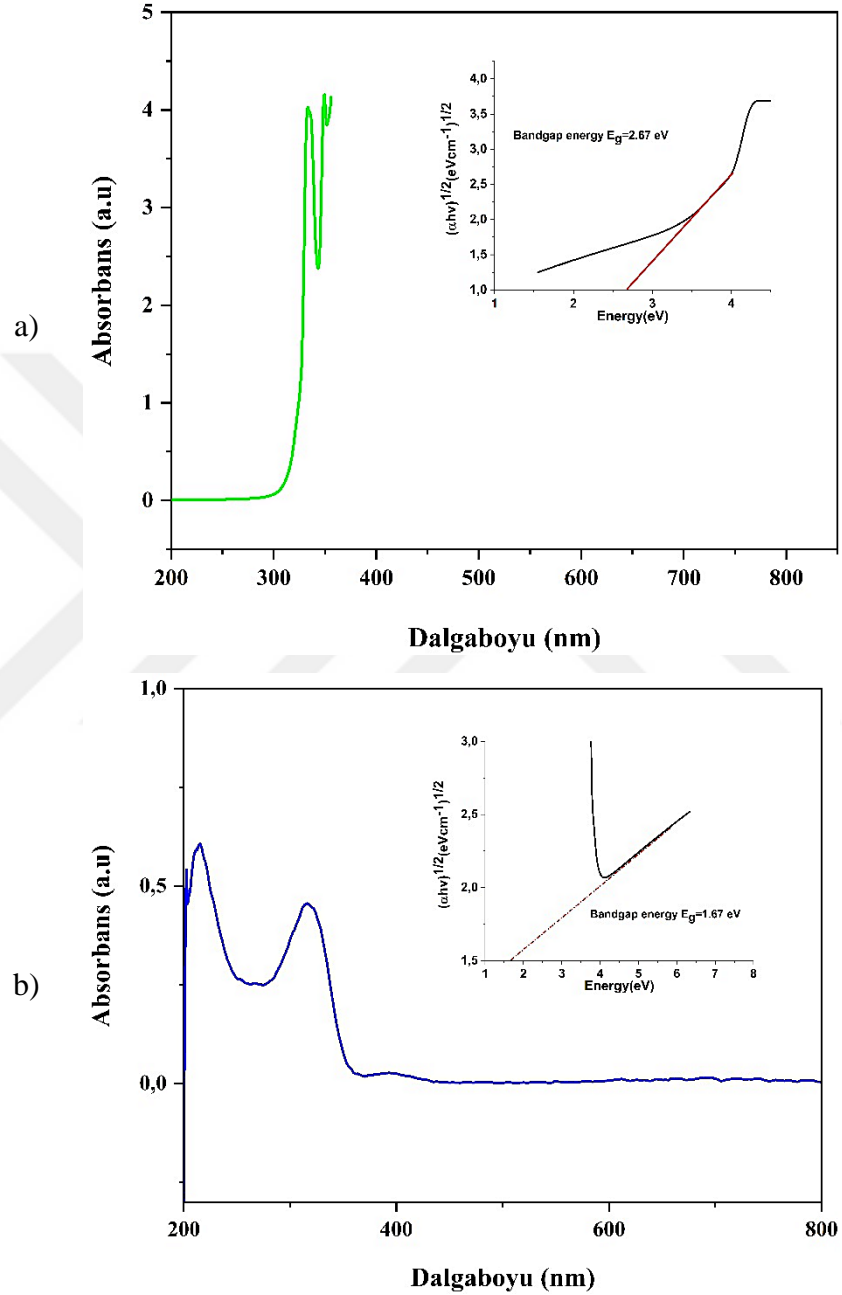
Şekil 4.4'teki TEM görüntülerinde görülen siyah bölgeler NiO NP katalizörünün aglomere olduğuna işaret etmektedir. Bu durum Şekil 4.2'de verilen SEM görüntüleri ile uyum içerisinde. Şekil 4.4'ten NiO NP katalizörünün partikül boyutunun ortalama 5nm-20 nm aralığında değiştiği görülmekte olup, literatürde farklı bitkisel ekstraktlardan elde edilen nanopartiküllerin boyut aralıkları ile benzerlik göstermektedir (Pebdeni ve ark., 2021).

### 4.4. UV Spektroskopisi Analizi

*Lupinus Albus* ekstreğinden yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen NiO NP katalizörünün optik özelliklerini belirlemek için UV analizi gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te verildiği gibidir.

Şekil 4.5 (a)'da *Lupinus Albus* ekstreğinin 220-350 nm absorpsiyon bandı aralığında pik verdiği görülmektedir. Bu pikin polifenolikler ve flavonoidlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapı içerisinde yer alan fitomolekülleri hidroksil gruplarının (O-H) varlığından dolayı genellikle UV-Vis ışığını absorblamaktadır

(Ghazal ve ark., 2021). Şekil 4.5 (b)'de NiO NP katalizörünün 213 ve 316 nm absorpsiyon bandında iki pik verdiği görülmektedir. 316 nm adsorpsiyon bandındaki pik, muhtemelen, valans bandından iletim bandına ( $O2p \rightarrow Ni3d$ ) doğru bir yük transferinin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Shameli ve ark., 2012).



Şekil 4. 5. UV spektroskopisi ve bant genişliği enerjisi değişimleri a) *Lupinus Albus* ekstreği b) NiO NP katalizörü

*Lupinus Albus* ekstreğinin ve sentezlenen NiO NP katalizörünün bant aralığı enerjisi Tauc Denklemi ile (Eşitlik 4.1) hesaplanmıştır (Ekinci ve ark., 2022).

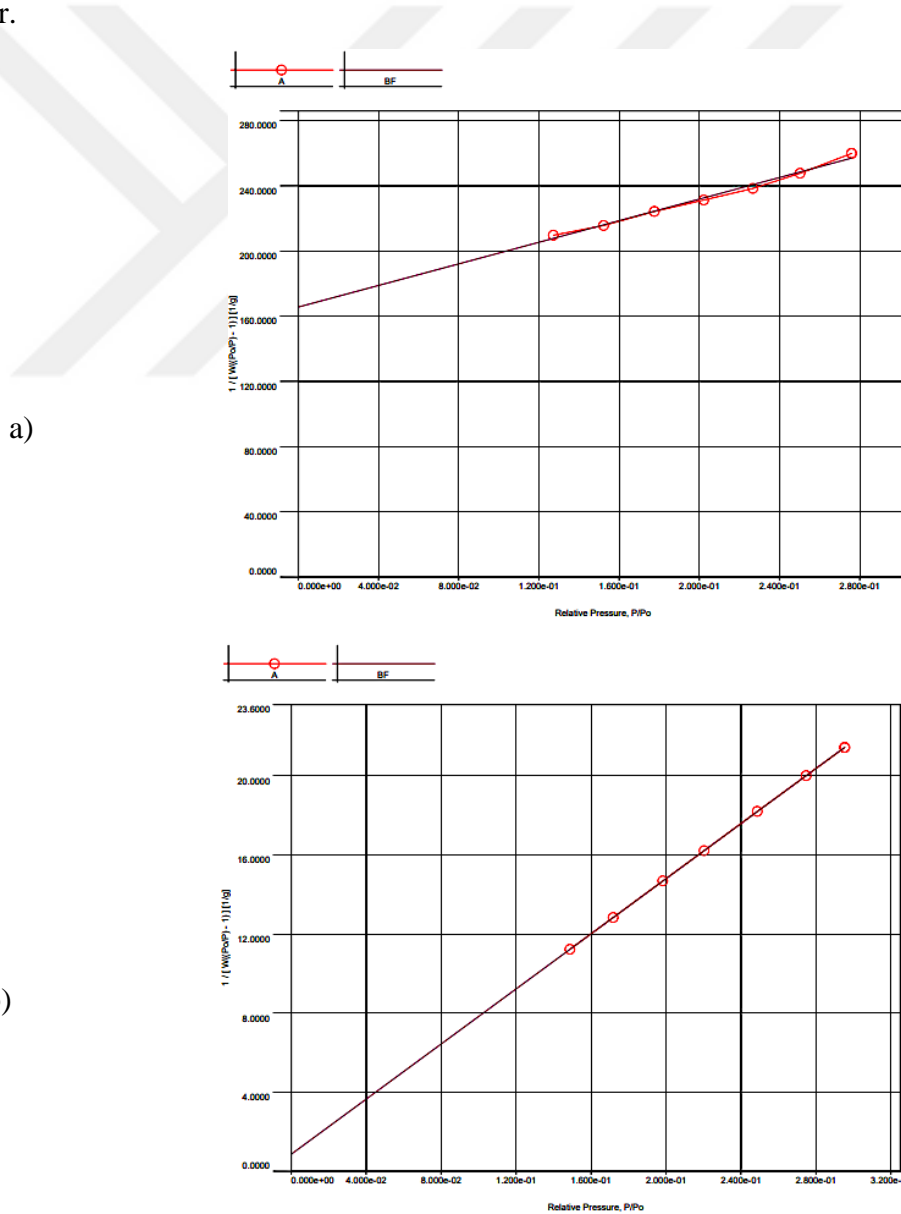


$$\alpha E_{\text{photon}} = K(E_{\text{photon}} - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

Burada K bir sabit,  $\alpha$  absorpsiyon katsayısı,  $E_{\text{photon}}$  ayrık foto-enerji ve  $E_g$  bant aralığı enerjisidir. Eşitlik 1 yardımıyla, sentezlenen NiO NP katalizörünün  $E_g$  bant aralığı enerjisi 1,67 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bant aralığı enerjisi değeri literatürde farklı bitkisel ekstraktlar için hesaplanan değerler ile benzer büyüklüktedir (Shaheen ve ark., 2020).

#### 4.5. Yüzey Alanı Ölçümü (Brunauer–Emmett–Teller, BET) Analizi

*Lupinus Albus* bitkisi tohumlarının ve sentezlenen NiO NP katalizörünün BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’da verildiği gibidir.

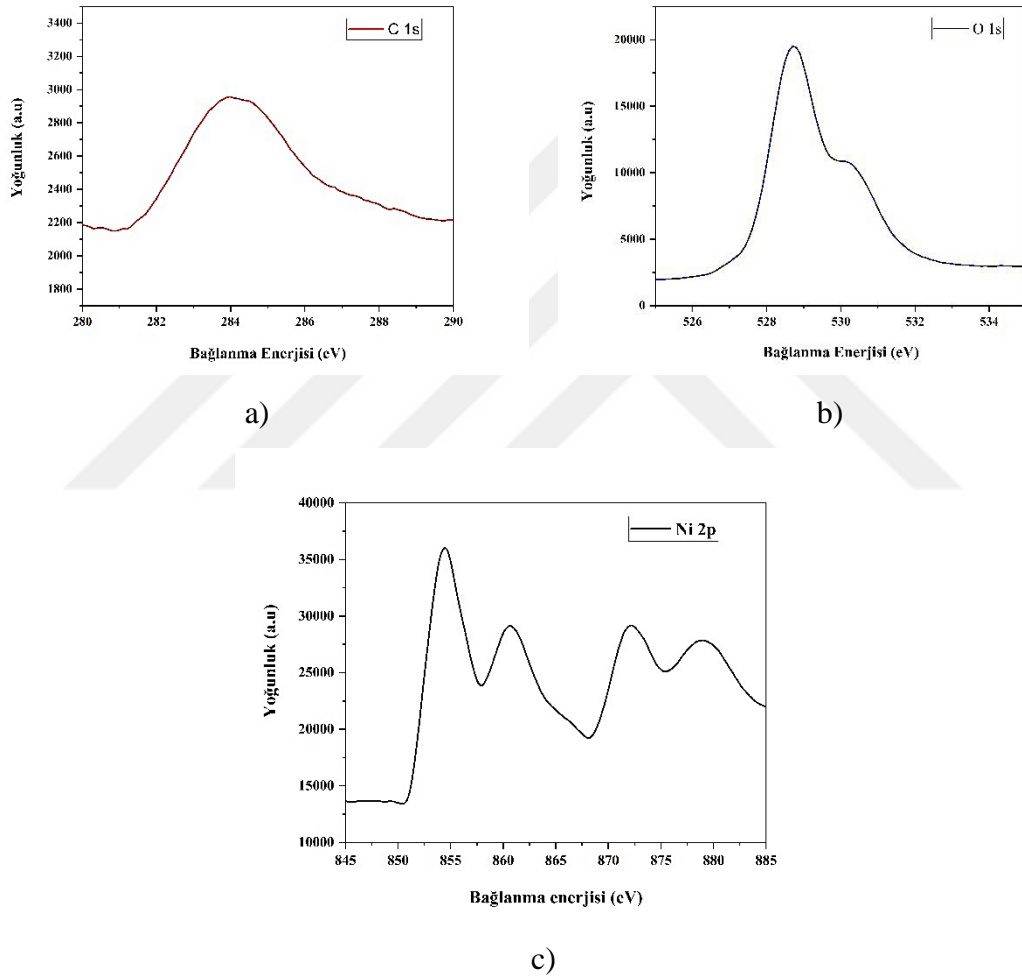


Şekil 4.6. BET yüzey alanı ölçümü a) *Lupinus Albus* bitkisi tohumu b) NiO NP katalizörü

*Lupinus Albus* Bitkisi Tohumunun BET yüzey alanı  $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak, NiO NP katalizörünün BET yüzey alanı  $49,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. NiO NP için bulunan BET yüzey alanı değerinin literatürde verilenler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Kalaie ve ark., 2016).

#### 4.6. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen NiO NP katalizörünün C 1s, O 1s ve Ni 2p spektrumları Şekil 4.7’de gösterildiği gibidir.



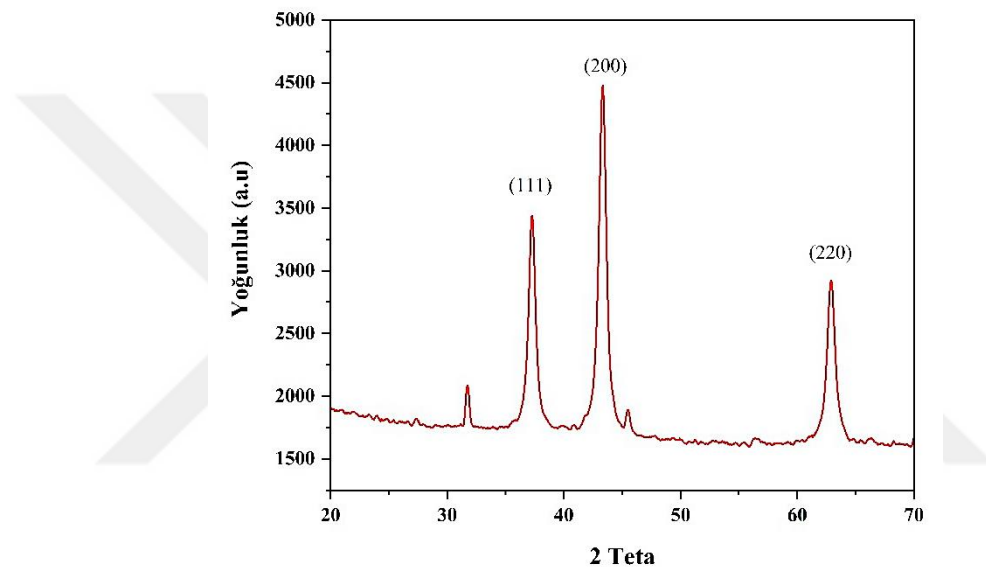
**Şekil 4. 7.** NiO NP katalizörünün XPS grafikleri a) C 1s, b) NiO yapısındaki O 1s, c) Ni 2p

Şekil 4.7’de, sentezlenen NiO NP katalizörünün kimyasal yapısı ve bağlanma durumları görülmektedir. Şekil 4.7 (a)’da 284 eV’deki pik, C–C ve C–OH/C–O–C’ye karşılık gelen C1s spektrumunu göstermektedir (Furlan ve ark., 2014). Şekil 4.7 (b)’de 528 eV’deki O1s piki, oksijen atomlarının hidroksil gruplarından, nikel boşluklarına bitişik oksijen atomlarından veya C=O oksijene bağlı karbon atomlarından

kaynaklanmaktadır (Biesinger ve ark., 2009; Payne ve ark., 2012; Abu-Zied ve Asiri, 2014). Şekil 4.7 (c)'deki 874,72 ve 855,82 eV' deki en yoğun pikler, sırasıyla 879,36 ve 861,57 eV karşılık gelen uydu pikleriyle Ni2p1/2 ve Ni2p3/2'ye aittir (Biju, 2007).

#### 4.7. X-Ray Saçılım Spektroskopisi (XRD) Analizi

XRD sonuçları, faz bileşiminden, kristal boyutuna, numunelerin kristal yapısına ve numunelerin faz saflığına ilişkin bilgi vermektedir (Azadpour ve ark., 2022). Sentezlenen NiO NP katalizörünün yapısının aydınlatılması için yapılan XRD analizi sonucu Şekil 4.8'de verildiği gibidir.



Şekil 4. 8. Sentezlenen NiO NP katalizörünün XRD grafiği

Şekil 4.8'de NiO nanopartiküllerin varlığını gösteren  $2\theta=37,3^\circ$ ,  $43,4^\circ$  ve  $63^\circ$  deki pikler sırasıyla (111), (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS Kart No:4-835) (Ramalingam ve ark., 2019). Bu düzlemler NiO nanopartiküllerin FCC kübik yapının oluşumunu göstermektedir (Ibraheem ve ark., 2019). Şekil 4.8'de atanamayan XRD kırınım piklerin ise yeşil sentez yönteminde kullanılan *Lupinus Albus* ekstrağından kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Ekinci ve ark., 2022).

NiO NP katalizörünün ortalama partikül boyutu Eşitlik 4.2'de verilen Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlik 4.2'de yer alan D: NiO NP katalizörünün ortalama çapını,  $\lambda$ : XRD kırınım dalga boyunu,  $\beta$ : düzeltilmiş FWHM değerini,  $\theta$ : XRD kırınım açısını ve  $\theta$ : XRD kırınım açısını ve K: Scherrer sabitini temsil etmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

NiO nanopartiküllerinin varlığını gösteren  $2\theta=37,3^\circ$ ,  $43,4^\circ$  ve  $63^\circ$ 'deki pikler için NiO nanopartiküllerinin partikül boyutunun sırasıyla 5 nm, 4 nm, ve 3 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç TEM analizinde verilen sonuç ile uyum içerisindedir.

#### 4.8. X-Işını Floresans (XRF) spektrometresi Analizi

*Lupinus Albus* bitki tohumlarından yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen NiO'nin kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası NiO NP katalizörünün kimyasal bileşimini belirlemek için X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verildiği gibidir.

Çizelge 4. 2. XRF analiz sonuçları

Numunenin Adı-Kodu	Nem (105°C)	Ateş Zayıyatı (A.Z) (0-1000 °C)	NiO
Kalsinasyon öncesi NiO	4,19	32,28	66,60
Kalsinasyon sonrası NiO NP Katalizörü	1,23	7,63	91,40

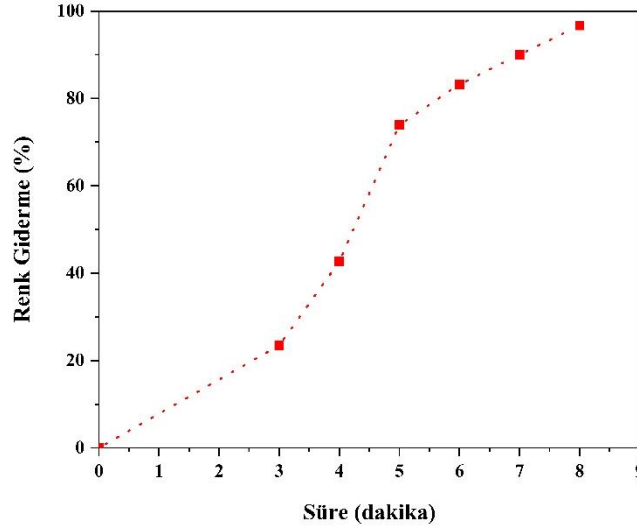
Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, kalsinasyon işlemi öncesinde NiO'nin yapısında yüksek oranda nem bulunmaktadır. Ayrıca yapıdaki kütle kaybını temsil eden ateş zayıyatı değerinin (kızdırılma kaybı) de yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, kalsinasyon öncesindeki yapının Ni(OH)<sub>2</sub>/*Lupinus Albus* ekstrağı olduğu göz önünde bulundurulduğunda, beklenen bir sonuçtur. Kalsinasyon işlemi sonrasında yapı içerisinde NiO nanopartikülünün kütlece bileşiminin %91,40 değerine yükseldiği görülmektedir. Bu sonuç, EDX analizi sonucu ile birebir uyum içindedir.

#### 4.9. Sentezlenen NiO NP Katalizörünün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

*Lupinus Albus* ekstrağından NiO NP sentezinin olası mekanizması şu şekildedir: Ester oksijen atomu ve polifenollerin fenolik hidroksil grupları, şelatlama etkisiyle hidroksil grupları metal-fenolat kompleksi (nikel-ellagat kompleksi) olarak metale bağlandığında p-track konjugasyon etkisi oluşturur. Bu kompleksler 400°C'de doğrudan bozunmaya uğrar ve NiO NP oluşur. *Lupinus Albus* ekstrağı polifenolleri, yeşil nikel-ellagat kompleksi oluşumu ile sonuçlanan kolay elektron kaybetme kapasitesine sahiptir. *Lupinus Albus* ekstrağında bulunan aromatik hidroksil grupları, pH 8-9'da nikel-ellagat kompleksini oluşturmak için nikel iyonları ile bağlanmakta ve 400°C'de

kalsine edilerek ısı ile işleme elde edilen nikel-ellagat kompleksi NiO nanopartiküllerini oluşturmaktadır. Kullanılan *Lupinus Albus* ekstreği; polifenoller, alkaloidler ve flavanoidler gibi zengin aktif içerik kaynağına sahiptir (Yuvakkumar ve ark., 2014).

Çalışmanın birinci aşamasında, sentezlenen NiO NP katalizörü kullanılarak metilen mavisinin  $\text{NaBH}_4$  ile fotokatalitik indirgenmesi incelenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme yüzdesinin zamanla değişimi Şekil 4.9'da verildiği gibidir.



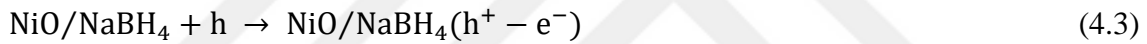
Şekil 4. 9. Metilen mavisinin renksizleştirme yüzdesinin zamanla değişimi

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, metilen mavisinin NiO NP katalizörü varlığında  $\text{NaBH}_4$  ile fotokatalitik indirgenmesi çok hızlı gerçekleşmektedir.

Metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi üzerine NiO NP katalizörünün etkisinin belirlenmesi çalışmasının başlangıcında, metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi üzerine  $\text{NaBH}_4$  etkisi incelenmiştir. Bu amaçla,  $\text{NaBH}_4$  ve metilen mavisi reaksiyonu katalizör kullanılmadan, 48 sa. takip edilmiştir. Metilen mavisinin renk değişimi göstermediği ve indirgenmediği tespit edilmiştir.

Metilen mavisinin  $\text{NaBH}_4$  ile fotokatalitik indirgenmesi katalizör olmadan gerçekleşmemekte iken NiO NP katalizörü varlığında 8 dk.'da %97 oranında gerçekleşmektedir. NiO NP katalizörü varlığında, çözeltide içerisinde, metilen mavisi molekülleri ile bir hidrojen kaynağı olan  $\text{BH}_4^-$  iyonları katalizör yüzeyinde reaksiyona girmekte ve metilen mavisi molekülleri parçalanmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe metilen mavisinin rengi kademeli olarak kaybolmakta ve reaksiyonun tamamlandığı durumda renksiz bir çözelti elde edilmektedir (Rajasekar ve ark., 2022).

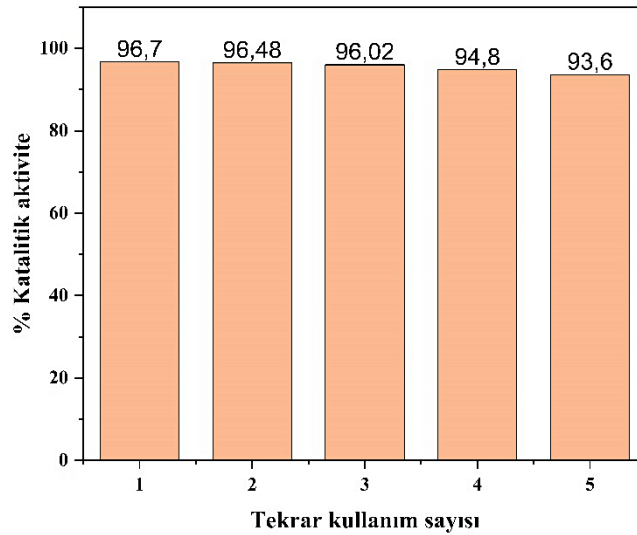
Metilen mavisinin  $\text{NaBH}_4$  ile fotokatalitik indirgenme mekanizması aşağıda detaylandırıldığı gibidir. Metilen mavisi molekülleri ve  $\text{NaBH}_4$ 'ün iyonlaşması ile oluşan  $\text{BH}_4^-$  iyonları NiO NP katalizör yüzeyine difüze olmaktadır.  $\text{BH}_4^-$  iyonları, NiO NP katalizörü yüzeyinde bağlı hidrojen iyonu üretmektedir. Metilen mavisi molekülleri NiO NP katalizörü yüzeyine difüze olmasının ardından elektrostatik etkileşimler nedeniyle hızla bağlanma gerçekleşmektedir. Açığa çıkmış olan hidrojen, bir elektron taşıyıcı görevi gören NiO NP katalizörü yüzeyinde metilen mavisi molekülleri ile etkileşime girmekte ve metilen mavisi moleküllerinin bozunması gerçekleşmektedir.  $\text{BH}_4^-$  iyonları nükleofilik iken, metilen mavisi ise NiO NP katalizörüne kıyasla elektrofildir. Katalitik ayrışma reaksiyonu sırasında metilen mavisi molekülleri NiO NP aracılığıyla  $\text{BH}_4^-$  iyonlarından elektronları yakalamaktadır. Böylece NiO NP katalizörü,  $\text{NaBH}_4$  varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinde elektron transfer merkezi olarak rol oynamaktadır. Metilen mavisinin olası indirgenme reaksiyonu mekanizmasının Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'te verilen aşamalardan oluştuğu kabul edilmektedir (Şahin ve ark., 2022).



Sentezlenen NiO nanopartiküllerin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinde yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi için 5 döngü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verildiği gibidir.

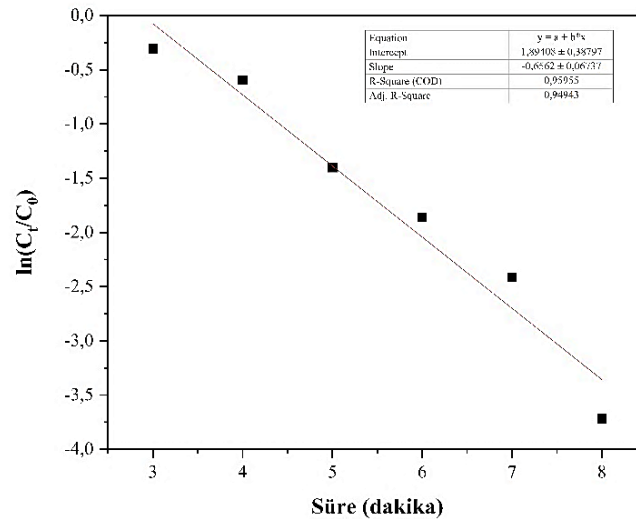
Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi, NiO NP katalizörünün katalitik aktivitesinde önemli bir kayıp olmaksızın başarıyla yeniden kullanılabilmektedir. Bu sonuç NiO NP katalizörünün metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinin endüstriyel uygulamalarında kullanılabileceğine işaret etmektedir.

Metilen mavisinin  $\text{NaBH}_4$  ile fotokatalitik indirgenmesinde,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu metilen mavisi konsantrasyonundan çok daha fazladır. Metilen mavisinin tamamı reaksiyona girse bile,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu neredeyse sabit kalmaktadır. Bu sebeple,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ihmal edilebilir ve dolayısıyla metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinin yalnızca metilen mavisi konsantrasyonuna bağlı olduğu kabul edilebilir. (Liu ve ark., 2022). Metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi yalancı birinci dereceden olup ve elde edilen grafik Şekil 4.11'de verildiği gibidir.



Şekil 4. 10. NiO NP katalizörünün metilen mavisi indirgenmesinde tekrar kullanılabilirliği

Şekil 4.11’de  $\ln(C_t/C_0)$  ve  $t$  arasındaki değişimin doğrusal olduğu ( $R^2=0,959$ ) ve dolayısıyla metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğu görülmektedir. Yalancı birinci derece kinetik sabiti ( $k$ )  $0,66 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Hız sabiti nin ( $k$ ) literatürde benzer çalışmalarda edilenlere kıyasla çok yüksek olduğu da görülmektedir.



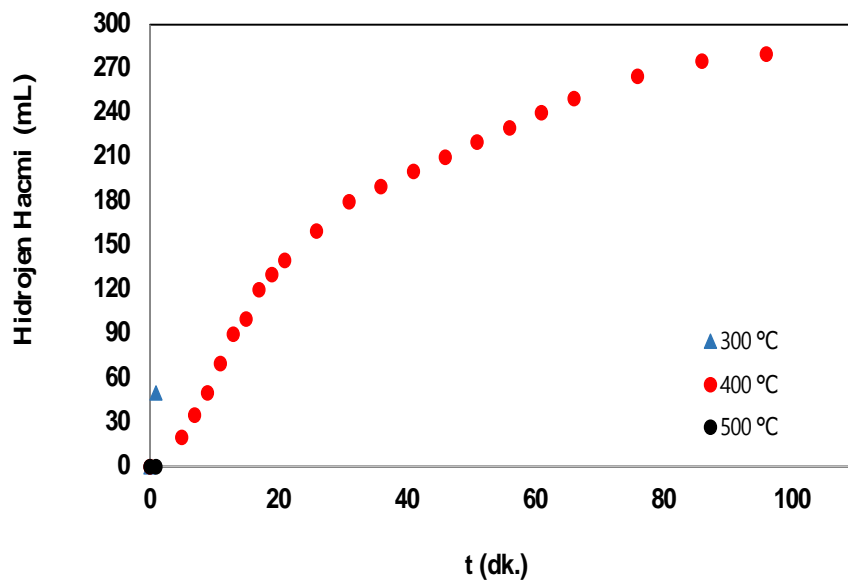
Şekil 4. 11. NiO NP katalizörünün metilen mavisi indirgenmesinde yalancı birinci derece kinetik model grafiği

#### 4.10. Sentezlenen NiO NP Katalizörünün NaBH<sub>4</sub> Hidrolizinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

##### 4.10.1. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi

*Lupinus Albus* hammaddesinden katalizör hazırlanması çalışmasında, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzere etkin olduğu düşünülen parametrelerin etkilerinin incelenmesine, katalizör hazırlanmasının son basamağında uygulanan kalsinasyon işlem sıcaklığının belirlenmesi ile başlanılmıştır. Bu amaçla, Materyal-Metot kısmında verilen ön hazırlık işlemlerinin tamamlanmasının ardından elde edilen malzemeye 300°C, 400°C ve 500°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta kalsinasyon işlemi uygulanarak NiO NP katalizörü hazırlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde elde edilen hidrojen hacmine etkisi Şekil 4.12’de verildiği gibidir.

Şekil 4.12’den görüldüğü gibi, en iyi katalitik aktivite, 400°C sıcaklıkta hazırlanan NiO NP katalizörü için elde edilmiştir. 300°C’lik kalsinasyon sıcaklığının mikro gözenek oluşumu için yeterli gelmediği ve bu sebeple çok düşük hidrojen üretim hızının söz konusu olduğu değerlendirilmektedir. 400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, oluşan mikro gözeneklerin çökmesi nedeniyle yüzey alanının azaldığı düşünülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 300°C ve 500°C uygulandığı durumlarda belirgin bir hidrojen eldesi gerçekleşmemiştir (Jeong ve ark., 2005). Bu sebeple, çalışmada kullanılan NiO NP katalizörünün hazırlanmasında teorik hidrojen hacminin tamamının elde edildiği 400°C kalsinasyon sıcaklığı dikkate alınmıştır.

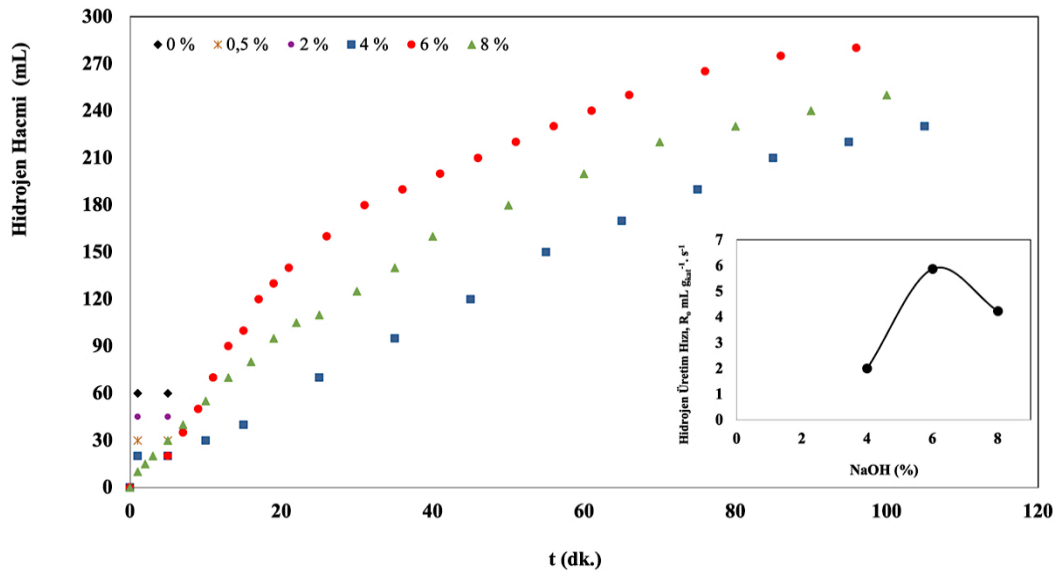


Şekil 4. 12. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi (1g katalizör, %1 NaBH<sub>4</sub>)



#### 4.10.2. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine NaOH varlığının etkisi

NaBH<sub>4</sub> self-hidrolizi genel olarak çözelti pH'sının 9'un altına düştüğü durumlarda başlamaktadır. Bu sebeple, NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin oda sıcaklığındaki kararlılığını artırmak amacıyla NaOH ilavesi yapılarak pH değerleri ayarlanmaktadır. Sodyum borhidrürün hidrolizi üzerine NaOH etkisi %1 NaBH<sub>4</sub>, 1,0g katalizör ve 30°C işlem sıcaklığında NaOH konsantrasyonunun %0-8 aralığı için incelenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4. 13. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının NaOH konsantrasyonu ile değişimi (30°C, 1g katalizör, %1 NaBH<sub>4</sub>)

Sodyum hidroksit konsantrasyonunun %6 değerine kadar artışı ile hidrojen üretim hızı yükselmekte, artan NaOH konsantrasyonu ile birlikte ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel sebepleri aşağıda verildiği şekildedir.

- Artan NaOH konsantrasyonu ile çözelti viskozitesinin artmasının bir sonucu olarak BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun difüzyon hızının düşmesi (Zhang ve ark., 2019)
- NaOH fazlasının, reaksiyon sonrası oluşan NaBO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğünde azalmaya sebep olması ile NaBO<sub>2</sub>'nin katalizör yüzeyinden uzaklaşamayıp yüzey üzerine çökmesi ve katalizör aktivitesini düşürmesi (Ingersoll ve ark., 2007; İzgi ve ark., 2016).
- NaOH'in NaBH<sub>4</sub> ile reaksiyona girerek NaB(OH)<sub>4</sub> ve NaBO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O gibi yan ürünlerin ortaya çıkması, bu yan ürünlerin katalizör yüzeyine çökmesi sonucu katalizör aktivitesinin azalması (Prasad ve ark., 2019).

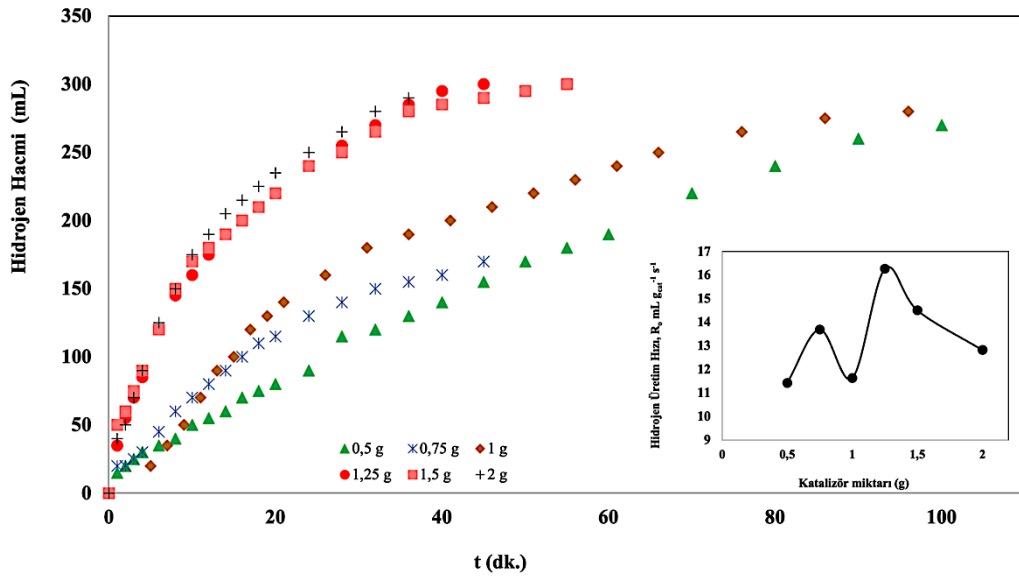
- Çözeti içerisinde artan  $\text{-OH}^-$  iyonu konsantrasyonu sonucu  $\text{BH}_4^-$  iyonlarının difüzyon hızlarının düşmesi sebebiyle  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonu hızının azalması (Ceyhan ve ark., 2020; Fangaj ve ark., 2020).

- Katalizör yüzeyinin  $\text{-OH}^-$  iyonları ile kaplanması ve  $\text{BH}_4^-$  iyonlarının katalizör yüzeyine ulaşmalarının engellenmesi (Kılınç ve ark., 2017; Ceyhan ve ark., 2020).

Çalışmanın bir sonraki aşamasında  $\text{NaOH}$  konsantrasyonu %6 olarak dikkate alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

#### 4.10.3. $\text{NaBH}_4$ hidrolizi üzerine $\text{NiO}$ NP katalizörü miktarının etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizi üzerine katalizörün tipi ve yapısı gibi diğer önemli parametrelerden birisi de kullanılan katalizörün miktarıdır. Çalışmanın bu basamağında  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonu üzerine katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.14.).



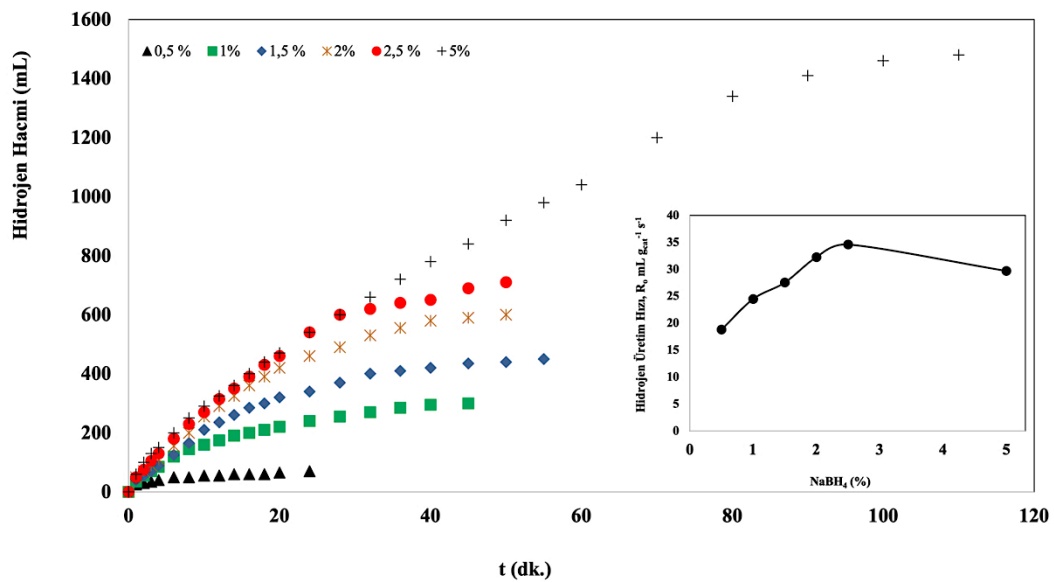
Şekil 4. 14.  $\text{NiO}$  NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının katalizör miktarı ile değişimi (%6  $\text{NaOH}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , %1  $\text{NaBH}_4$ )

Deneysel çalışmalar, %1  $\text{NaBH}_4$ , %6  $\text{NaOH}$  konsantrasyonu,  $30^\circ\text{C}$  işlem sıcaklığı ve 0,5-2g aralığında değişen miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi, katalizör miktarının 0,5g'dan 2g' a kadar artması durumunda, elde edilen hidrojen hacminde artış söz konusudur. Bununla birlikte, katalizör miktarının 0,5g'dan 1,5g'a artırıldığı durumunda hidrojen üretim hızı artmakta ( $16 \text{ mL g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), 1,5g'ın üzerindeki katalizör miktarlarında ise hidrojen üretim hızı yaklaşık  $12 \text{ mL g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$  değerine kadar azalmaktadır. Bu durumun, hidrojen üretim hızının katalizör

miktarı tarafından kontrol edilmesinden ve/veya artan katalizör miktarıyla birlikte yüzey üzerindeki aktif merkezlerde hidrojenin de adsorpsiyonundan/depolanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ceyhan ve ark., 2020; Fangaj ve Ceyhan, 2020).

#### 4.10.4. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun etkisi %0,5, %1, %1,5, %2, %2,5 ve %5 olmak üzere altı konsantrasyon değeri için, 1,5g katalizör miktarı, %6 NaOH varlığında ve 30°C işlem sıcaklığı şartlarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te verildiği gibidir.



Şekil 4. 15. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile değişimi (%6 NaOH, 30°C, 1,5g katalizör)

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun %0,5'ten %2,5'a çıkması, hidrojen üretim hızını, 34,6 mL g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> değerine yükseltmektedir. Sodyum borhidrür konsantrasyonunun %5'e yükselmesi durumunda ise hidrojen üretim hızı, 27 mL g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> değerine kadar düşmektedir.

Bu durumun muhtemel sebepleri aşağıda verildiği gibidir.

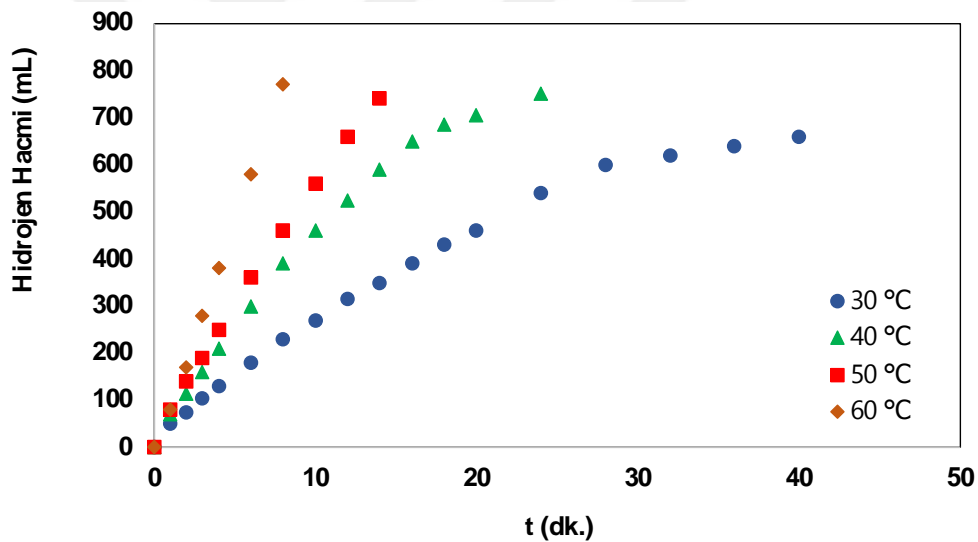
- Artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin viskozitesi artmakta ve buna bağlı olarak hidroliz hızı düşmektedir (Amendola ve ark., 1999; Liu ve ark., 2009; Fangaj ve Ceyhan, 2020).

- Hidroliz reaksiyonu ürünü olan NaBO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü (25°C'de 29 g L<sup>-1</sup>) sodyum borhidrürün çözünürlüğüne (25°C'de 55 g L<sup>-1</sup>) kıyasla oldukça düşüktür. Artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile, hidroliz sonucu oluşan NaBO<sub>2</sub> miktarı artmakta olup oluşan

NaBO<sub>2</sub>'nin fazlası katalizörün yüzeyine çökerek, yüzey üzerindeki aktif merkezlerin kapanmasına sebep olmaktadır. Bu durum, katalizör yüzeyi ile NaBH<sub>4</sub> molekülleri arasındaki kütle transferine ek bir direnç oluşturduğundan, hidrojen üretim hızı düşmektedir (Ceyhan ve ark., 2020; Fangaj ve ark., 2020; Fangaj ve Ceyhan, 2020)

#### 4.10.5. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine işlem sıcaklığının etkisi

İşlem sıcaklığı, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde reaksiyon hızını artıran parametrelerdendir. Deneysel çalışma, %2,5 NaBH<sub>4</sub> %6 NaOH, ve 1,5g katalizör miktarı varlığında, 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C olmak üzere dört farklı işlem sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verildiği gibidir. Artan işlem sıcaklığı ile hidrojen üretim hızı, 30°C için 34,6 mL g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> değerinde, 50°C için 60 mL g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> değerinde iken 60°C için 102 mL g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> değerine kadar yükselmektedir. İşlem süresi de 8 dk.' ya kadar düşmektedir.



Şekil 4. 16. NiO NP katalizörü varlığında, hidrojen hacminin işlem sıcaklığı ile değişimi (%6 NaOH, %2,5 NaBH<sub>4</sub>, 1,5g katalizör)

Artan işlem sıcaklığı, kütle transfer hızını artırdığından reaktan moleküllerinin katalizör yüzeyi ile etkileşimleri de artmaktadır. Bunun sonucunda, işlem süresi kısaltmakta ve hidrojen üretim hızı artmaktadır. Reaksiyon hız sabiti (k), n. mertebeden reaksiyon denklemi (Eşitlik 4.8) yardımıyla hesaplanmıştır (Şekil 4.17). Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, Arrhenius Denklemi yardımıyla ln(k) ile 1/T değişimi grafiğinden hesaplanmıştır (Şekil 4.18).

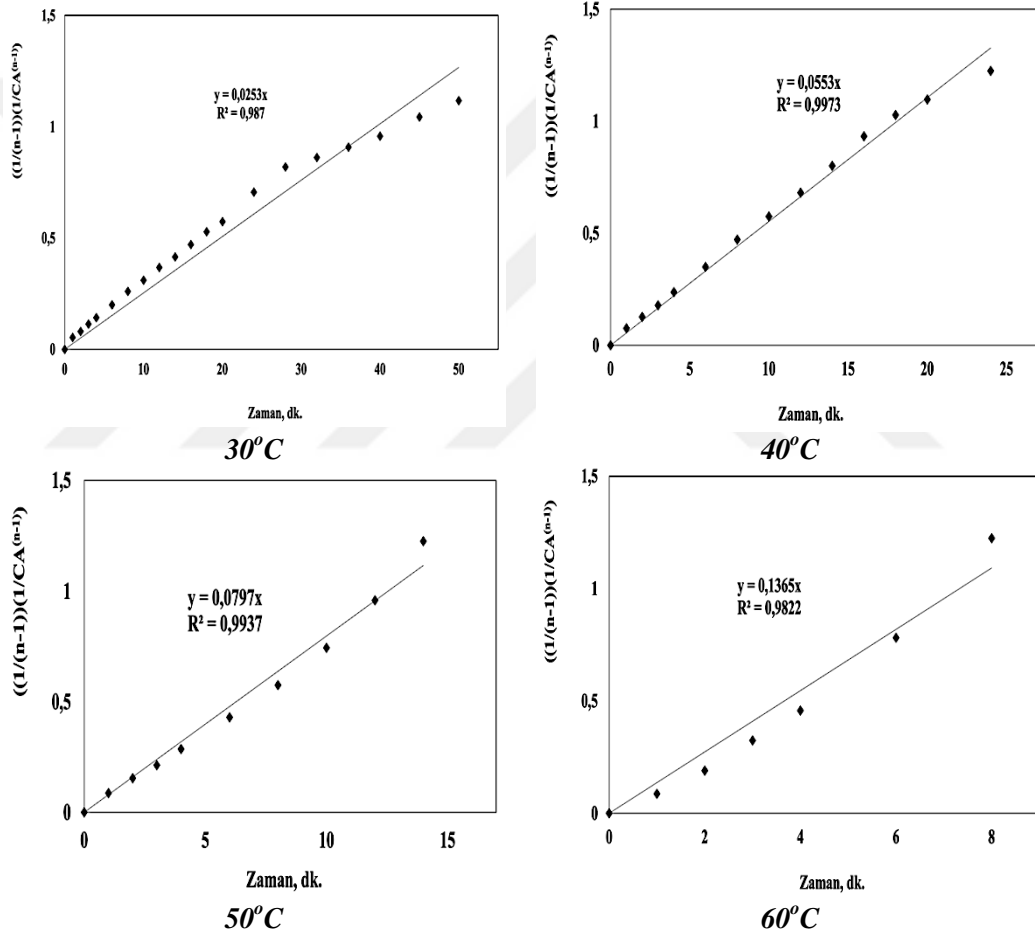
$$-r_{\text{NaBH}_4} = -dC_{\text{NaBH}_4}/dt = k \cdot c_{\text{NaBH}_4}^n \quad (4.5)$$

İntegrali alınırsa,

$$-\int_{c_{NaBH_4 0}}^{c_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{c_{NaBH_4}^n} = k \int_0^t dt \quad (4.6)$$

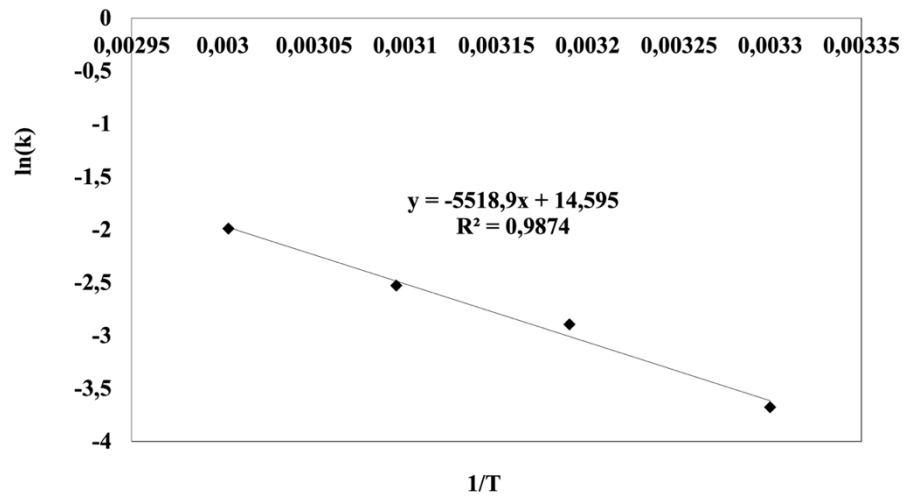
$$\frac{1}{(n-1)} \left( \frac{1}{c_{NaBH_4}^{n-1}} - \frac{1}{c_{NaBH_4 0}^{n-1}} \right) = k \cdot t \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{c_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot t + \frac{1}{c_{NaBH_4 0}^{n-1}} \quad (4.8)$$



Şekil 4. 17.  $\frac{1}{c_{NaBH_4}^{n-1}}$  ile t değişim grafikleri

NiO NP katalizörü varlığında hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 45,9 kJ mol<sup>-1</sup> olarak düşük sayılabilecek bir değerde ve reaksiyon hız mertebesi ise 0,38 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 18.  $\ln k$  ile  $(1/T)$  değişimi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında *Lupinus Albus* bitki tohumundan NiO NP katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör, FT-IR, SEM, EDX, TEM, XPS, XRD, XRF, BET ve UV analizleri ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan NiO NP katalizörün iki farklı alanda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan NiO NP katalizörünün fotokatalitik etkisi, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi çalışmaları ile araştırılmıştır. Hazırlanan NiO NP katalizörünün hidrojen eldesinde kullanılabilirliği ise, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılarak araştırılmıştır. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibidir;

- *Lupinus Albus*'dan elde edilen NiO NP katalizörünün nano boyutta elde edildiği TEM ve XRD analizleri ile gösterilmiştir. NiO NP katalizörünün partikül boyutu ortalama 5 nm - 20 nm aralığında değişmektedir.

- NiO NP katalizörünün bant aralığı enerjisi Tauc Denklemi ile 1,67 eV olarak hesaplanmıştır.

- *Lupinus Albus* bitkisi tohumunun BET yüzey alanı 7,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak, NiO NP katalizörünün BET yüzey alanı ise 49,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir.

- *Lupinus Albus*-NiO karışımının kalsine edilmesi sonrasında elde edilen NiO NP katalizörü içinde NiO oranının % 91,4 oranında olduğu XRF analiz ile gösterilmiştir.

- Metilen mavisinin NiO NP katalizörü varlığında NaBH<sub>4</sub> ile fotokatalitik indirgenmesi 8 dk. gibi kısa bir sürede %97 oranında gerçekleşmektedir. Metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiş ve kinetik sabiti (k) 0,66 s<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

- NiO NP katalizörünün metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesinde yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi için 5 döngü gerçekleştirilmiştir. NiO NP katalizörünün katalitik aktivitesinde önemli bir kayıp olmaksızın başarıyla yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

- NaBH<sub>4</sub> hidrolizi çalışmalarında, NiO NP katalizörü hazırlanmasında hidrojen eldesi için *Lupinus Albus*-NiO karışımına uygulanması gerekli olarak kalsinasyon sıcaklığı 400°C olarak bulunmuştur.

- NaOH katkısı varlığında en yüksek hidrojen üretim hızı %6 NaOH konsantrasyonu için elde edilmiştir.

- En yüksek hidrojen üretim hızı NiO NP katalizörünün 1,5 g kullanılması durumunda elde edildiği belirlenmiştir.

- En yüksek hidrojen üretim hızının %2,5 NaBH<sub>4</sub> varlığında gerçekleştiği belirlenmiştir.

- Artan işlem sıcaklığı ile işlem süresinin kısaldığı ve hidrojen üretim hızının arttığı belirlenmiştir.

- NiO NP katalizörü varlığında NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 45,9 kJ mol<sup>-1</sup> ve reaksiyon hız mertebesi 0,38 olarak hesaplanmıştır.

## 5.2 Öneriler

Yeşil sentez yöntemi ile hazırlanan NiO NP katalizörünün NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılması ile ilgili olarak literatürde birkaç çalışma dışında herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, yeşil sentez yöntemi ile üretilen NiO NP'ün NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılabilir karakterde olmasını göstermesi açısından oldukça değerlidir. Bu çalışma, ileride yapılacak diğer çalışmalara yol gösterici niteliği taşımaktadır. Yapılacak ileriki çalışmalarda ikili veya daha fazla sayıda metal oksit içerecek şekilde üretimin yapılmasının katalizör verimini artıracığı düşünülmektedir. Ayrıca kalsinasyon süresinin por oluşumunu etkilediği dikkate alınacak olursa, bu parametrenin araştırılmasının katalizör verimi üzerine olumlu etki yapacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abu-Zied, B. M. ve Asiri, A. M., 2014, An investigation of the thermal decomposition of silver acetate as a precursor for nano-sized Ag-catalyst, *Thermochimica Acta*, 581, 110-117.
- Ahluwalia, V. ve Kidwai, M., 2004, *New trends in green chemistry*, Springer Science & Business Media, p.
- Ali Khan, M. H., Daiyan, R., Neal, P., Haque, N., MacGill, I. ve Amal, R., 2021, A framework for assessing economics of blue hydrogen production from steam methane reforming using carbon capture storage & utilisation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (44), 22685-22706.
- Ali, T., Warsi, M. F., Zulfiqar, S., Sami, A., Ullah, S., Rasheed, A., Alsafari, I. A., Agboola, P. O., Shakir, I. ve Baig, M. M., 2022, Green nickel/nickel oxide nanoparticles for prospective antibacterial and environmental remediation applications, *Ceramics International*, 48 (6), 8331-8340.
- Alwazeer, D. ve Çiçek, S., 2022, Moleküler Hidrojenin Sağlık Alanında Kullanımı, *Karya Journal of Health Science*, 3 (1), 30-34.
- Amendola, S. C., Onnerud, P., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Sharp-Goldman, S. L. ve Binder, M., 1999, A novel high power density borohydride-air cell, *Journal of Power Sources*, 84 (1), 130-133.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J. ve Binder, M., 2000, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (10), 969-975.
- Ângelo, J., Magalhães, P., Andrade, L. ve Mendes, A., 2016, Characterization of TiO<sub>2</sub>-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy, *Applied Surface Science*, 387, 183-189.
- Asumadu-Sarkodie, S. ve Owusu, P. A., 2016, Carbon dioxide emission, electricity consumption, industrialization, and economic growth nexus: The Beninese case, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 11 (11), 1089-1096.
- Aydoğdu, Ç., 2021, Yenilenebilir Enerji Sektöründe ve Enerji Verimliliğinde Kamusal Destekler ve Türkiye’de Yansımaları, *Bitlis Eren Üniversitesi İktisadi Ve İdari Bilimler Fakültesi Akademik İzdüşüm Dergisi*, 6 (1), 52-74.
- Azadpour, A., Hajrasouliha, S. ve Khaleghi, S., 2022, Green synthesized-silver nanoparticles coated with targeted chitosan nanoparticles for smart drug delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 74, 103554.
- Bağcı, S. ve Ceyhan, A. A., 2016, Adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from *Lupinus albus*, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22 (2), 155-165.
- Baird, A. R., Ehrhart, B. D., Glover, A. M. ve LaFleur, C. B., 2021, Federal Oversight of Hydrogen Systems, *Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States)*.
- Barthelemy, H., Weber, M. ve Barbier, F., 2017, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (11), 7254-7262.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E. ve Hasimoglu, A., 2014, An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co–B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (3), 1516-1522.

- Baytar, O., 2018, Investigation of High-Activity Activated Carbon-Supported Co-Cr-B Catalyst in the Generation of Hydrogen from Hydrolysis of Sodium Borohydride, *Acta Chim Slov*, 65 (2), 407-415.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W., Gerson, A. ve Smart, R. S. C., 2009, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 41 (4), 324-332.
- Biju, V., 2007, Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy study of nanostructured nickel oxide, *Materials Research Bulletin*, 42 (5), 791-796.
- Bisschops, I. ve Spanjers, H., 2003, Literature review on textile wastewater characterisation, *Environmental technology*, 24 (11), 1399-1411.
- Blacker, J. ve Williams, M. T., 2011, Pharmaceutical process development: current chemical and engineering challenges, Royal Society of Chemistry, p.
- Brown, H. C. ve Brown, C. A., 1962, New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride, *Journal of the American Chemical Society*, 84 (8), 1493-1494.
- Buffi, M., Prussi, M. ve Scarlat, N., 2022, Energy and environmental assessment of hydrogen from biomass sources: Challenges and perspectives, *Biomass and Bioenergy*, 165, 106556.
- Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid state chemistry*, 32 (1-2), 33-177.
- Ceyhan, A. A., Edebali, S. ve Fangaj, E., 2020, A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using Co-loaded resin catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (60), 34761-34772.
- Chatterjee, D. ve Dasgupta, S., 2005, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (2-3), 186-205.
- Chauhan, A. K., Kataria, N. ve Garg, V. K., 2020, Green fabrication of ZnO nanoparticles using Eucalyptus spp. leaves extract and their application in wastewater remediation, *Chemosphere*, 247, 125803.
- Chen, T.-L., Kim, H., Pan, S.-Y., Tseng, P.-C., Lin, Y.-P. ve Chiang, P.-C., 2020, Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives, *Science of the Total Environment*, 716, 136998.
- Cırık, K., Çınar, Ö., Şahinkaya, E., Uysal, Y., Başak, S., Aydoğmuş, D., Özdemir, Ş., Yiğit, N., Kitiş, M. ve Civelekoğlu, G., 2013, Boyar madde içeren atıksu arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı, *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara*.
- Contaldi, M., Gracceva, F. ve Mattucci, A., 2008, Hydrogen perspectives in Italy: Analysis of possible deployment scenarios, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (6), 1630-1642.
- Conte, M., 2009, ENERGY, Hydrogen Economy, In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Eds: Garche, J., Amsterdam: Elsevier, p. 232-254.
- Cui, Y., Winton, M. I., Zhang, Z. F., Rainey, C., Marshall, J., De Kernion, J. B. ve Eckhert, C. D., 2004, Dietary boron intake and prostate cancer risk, *Oncology reports*, 11 (4), 887-892.
- Çobanoğlu, K., 2022, Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ve soljel yöntemiyle sentezlenen fotokatalizör ile azo boyarmadde giderimi, *Kastamonu Üniversitesi*.

- Dai, H. B., Liang, Y., Wang, P. ve Cheng, H. M., 2008, Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 177 (1), 17-23.
- Deligeorgiev, T., Gadjev, N., Vasilev, A., Kaloyanova, S., Vaquero, J. ve Alvarez-Builla, J., 2010, Green chemistry in organic synthesis, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 7 (1), 44-53.
- Didehban, A., Zabihi, M. ve Shahrouzi, J. R., 2018, Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nanocatalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (45), 20645-20660.
- Diñçer, M. Z. ve Aslan, Ö., 2008, Sürdürülebilir kalkınma, yenilenebilir enerji kaynakları ve hidrojen enerjisi: Türkiye değerlendirmesi, *İstanbul: İTO Yayını*.
- Duman, I., 2003, Bor madenleri ve stratejik bor ürünleri, *Bilim ve Ütopya*, 114, 18-21.
- Ekinci, A., Kutluay, S., Şahin, Ö. ve Baytar, O., 2022, Green synthesis of copper oxide and manganese oxide nanoparticles from watermelon seed shell extract for enhanced photocatalytic reduction of methylene blue, *International Journal of Phytoremediation*, 1-10.
- Ekinci, A., 2023, Positive roles of microwave irradiation in hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride using iron oxide catalyst synthesized with watermelon seed peel extract by green method, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- El-Salamony, A. R., Emam, A. A., Badawy, A. N. ve El-Morsi, F. S., 2020, Photocatalytic Study of Malachite Green Dye Degradation Using Rice Straw Extracted Activated Carbon Supported ZnO Nano-particles, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 10 (6), 849-859.
- Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A. ve Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119, 197-206.
- Eşmen, M., 2017, Türkiye’de cari açığı belirleyen faktörler ve cari açığı azaltmada alternatif enerji kaynaklarının rolü, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*.
- Ezhilarasi, A. A., Vijaya, J. J., Kaviyarasu, K., Zhang, X. ve Kennedy, L. J., 2020, Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Solanum trilobatum extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies, *Surfaces and Interfaces*, 20, 100553.
- Fan, J.-L., Yu, P., Li, K., Xu, M. ve Zhang, X., 2022, A leveled cost of hydrogen (LCOH) comparison of coal-to-hydrogen with CCS and water electrolysis powered by renewable energy in China, *Energy*, 242, 123003.
- Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S. ve Ceyhan, A. A., 2020, The use of metallurgical waste sludge as a catalyst in hydrogen production from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (24), 13322-13329.
- Fangaj, E. ve Ceyhan, A. A., 2020, Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (35), 17104-17117.
- Fardood, S. T., Ramazani, A. ve Moradi, S., 2017, A novel green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Arabic gum, *Chemistry Journal of Moldova*, 12 (1), 115-118.

- Farias, C. B. B., Barreiros, R. C. S., da Silva, M. F., Casazza, A. A., Converti, A. ve Sarubbo, L. A., 2022, Use of hydrogen as fuel: a trend of the 21st century, *Energies*, 15 (1), 311.
- Furlan, A., Lu, J., Hultman, L., Jansson, U. ve Magnuson, M., 2014, Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26 (41), 415501.
- Gawade, V. V., Gavade, N. L., Shinde, H. M., Babar, S. B., Kadam, A. N. ve Garadkar, K. M., 2017, Green synthesis of ZnO nanoparticles by using *Calotropis procera* leaves for the photodegradation of methyl orange, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (18), 14033-14039.
- Genç, A. E., Küçük, H., Alp, I. ve Akça, A., 2020, Hydrazine decomposition on nickel-embedded graphene, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (58), 33407-33418.
- Ghazal, S., Khandannasab, N., Hosseini, H. A., Sabouri, Z., Rangrazi, A. ve Darroudi, M., 2021, Green synthesis of copper-doped nickel oxide nanoparticles using okra plant extract for the evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic properties, *Ceramics International*, 47 (19), 27165-27176.
- He, C., Sun, H., Xu, Y. ve Lv, S., 2017, Hydrogen refueling station siting of expressway based on the optimization of hydrogen life cycle cost, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (26), 16313-16324.
- Helvacı, C., 2015, Bor yataklarının genel değerlendirilmesi ve gelecek öngörüsü, *Madencilik ve Yerbilimleri Dergisi* (47), 66-78.
- Hessien, M., Da'na, E. ve Taha, A., 2021, Phytoextract assisted hydrothermal synthesis of ZnO–NiO nanocomposites using neem leaves extract, *Ceramics International*, 47 (1), 811-816.
- Ibraheem, F., Aziz, M. H., Fatima, M., Shaheen, F., Ali, S. M. ve Huang, Q., 2019, In vitro cytotoxicity, MMP and ROS activity of green synthesized nickel oxide nanoparticles using extract of *Terminalia chebula* against MCF-7 cells, *Materials Letters*, 234, 129-133.
- İder, S. K., 2003, Hidrojen enerji sistemi, *TMMOB Metalürji Mühendisler Odası Metalürji Dergisi*, 134, 1-8.
- IEA, I., 2021, Global Hydrogen Review 2021.
- Ingersoll, J., Mani, N., Thenmozhiyal, J. ve Muthaiah, A., 2007, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst, *Journal of Power Sources*, 173 (1), 450-457.
- Iqbal, J., Abbasi, B. A., Mahmood, T., Hameed, S., Munir, A. ve Kanwal, S., 2019, Green synthesis and characterizations of Nickel oxide nanoparticles using leaf extract of *Rhamnus virgata* and their potential biological applications, *Applied Organometallic Chemistry*, 33 (8), e4950.
- İzgi, M. S., Şahin, Ö. ve Saka, C., 2016, Hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (3), 1600-1608.
- İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö. ve Kazıcı, H. Ç., 2020, CeO<sub>2</sub> supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (60), 34857-34866.
- Jagannath, A. ve Almansoori, A., 2014, Modeling of hydrogen networks in a refinery using a stochastic programming approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (51), 19715-19735.
- Jaramillo, M. F. ve Restrepo, I., 2017, Wastewater reuse in agriculture: A review about its limitations and benefits, *Sustainability*, 9 (10), 1734.

- Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., Hong, S. A. ve Kim, S. H., 2005, A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 144 (1), 129-134.
- Kademli, M., 2017, Hidrojen Teknolojisi, Potansiyeli ve Geleceği.
- Kalaie, M. R., Youzbashi, A. A., Meshkot, M. A. ve Hosseini-Nasab, F., 2016, Preparation and characterization of superparamagnetic nickel oxide particles by chemical route, *Applied Nanoscience*, 6 (6), 789-795.
- Karakaş, D. E., Kaya, M. ve Horoz, S., 2023, Catalytic activities of a biomaterial (sumac) catalyst in sodium borohydride methanolysis reactions, *Journal of Molecular Structure*, 1273, 134276.
- Kaya, M. ve Bekiroğulları, M., 2019, Tarımsal atıktan elde edilen aktif karbon destekli co-b katalizörü varlığında sodyum borhidürün metanolizi, *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6 (1), 80-86.
- Kaya, M., 2020, Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (23), 12743-12754.
- Kılıç, A. M., Kahraman, E. ve Kılıç, Ö., 2018, Place of Turkey in the World Boron Production and Importance.
- Kılıç, N., 2009, Geleceğin Enerjisi Olarak Adlandırılan "Hidrojen Enerjisi", *Ar-Ge Bülten, Ekim, İzmir Ticaret Odası*, 24-27.
- Kılınç, D., Şahin, Ö. ve Saka, C., 2017, Investigation on salicylaldehyde-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (32), 20625-20637.
- Kubo, S., 2021, The Roles of Nuclear Energy in Hydrogen Production.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H. D. ve Avcı, E. D., 2005, Türkiye'de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması, *Yeksem 2005, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, 19-21.
- Kükreler, B., 2015, Hidrojen enerjisinin gelişme potansiyeli ve Türkiye ekonomisi açısından değerlendirilmesi, *Anadolu University (Turkey)*.
- Liu, C.-H., Chen, B.-H., Hsueh, C.-L., Ku, J.-R., Tsau, F. ve Hwang, K.-J., 2009, Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (1-2), 368-379.
- Liu, Y., Liu, T., Liu, X., Liu, B. ve Zhang, M., 2022, Highly loaded silver nanoparticle-modified monodispersed polystyrene composite microspheres (PS/Ag) for rapid catalytic reduction of methylene blue, *Polymer Engineering & Science*, 62 (2), 576-585.
- Lou, J., Liao, Z., Jiang, B., Wang, J. ve Yang, Y., 2014, Robust optimization of hydrogen network, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (3), 1210-1219.
- Lu, Y.-C., Chen, M.-S. ve Chen, Y.-W., 2012, Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5), 4254-4258.
- Lyytimäki, J., Nygrén, N. A., Pulkka, A. ve Rantala, S., 2018, Energy transition looming behind the headlines? Newspaper coverage of biogas production in Finland, *Energy, Sustainability and Society*, 8, 1-11.
- Manickam, K., Mistry, P., Walker, G., Grant, D., Buckley, C. E., Humphries, T. D., Paskevicius, M., Jensen, T., Albert, R. ve Peinecke, K., 2019, Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (15), 7738-7745.

- Matinise, N., Fuku, X. G., Kaviyarasu, K., Mayedwa, N. ve Maaza, M., 2017, ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation, *Applied Surface Science*, 406, 339-347.
- Milanese, C., Jensen, T. R., Hauback, B. C., Pistidda, C., Dornheim, M., Yang, H., Lombardo, L., Zuettel, A., Filinchuk, Y., Ngene, P., de Jongh, P. E., Buckley, C. E., Dematteis, E. M. ve Baricco, M., 2019, Complex hydrides for energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (15), 7860-7874.
- Muresan, M., Cormos, C.-C. ve Agachi, P.-S., 2013, Techno-economical assessment of coal and biomass gasification-based hydrogen production supply chain system, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (8), 1527-1541.
- Neațu, Ș., Maciá-Agulló, J. A. ve Garcia, H., 2014, Solar light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: general considerations and selected bench-mark photocatalysts, *International journal of molecular sciences*, 15 (4), 5246-5262.
- Oral, E. ve Çelik, V., 2005, Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi.
- Osuntokun, J., Onwudiwe, D. C. ve Ebenso, E. E., 2019, Green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous Brassica oleracea L. var. italica and the photocatalytic activity, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12 (4), 444-457.
- Øvergaard, S., 2008, Issue paper: Definition of primary and secondary energy, *Statistics Norway, Oslo*.
- Önocak, T., 1990, Bor Yataklarının İşletilmesinin Yüzey Sularına Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi*.
- Özarslan, S., Atelge, M. R., Kaya, M. ve Ünalın, S., 2021, A Novel Tea factory waste metal-free catalyst as promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage: A dual functional material, *Fuel*, 305, 121578.
- Özdemir, E., 2015, Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (40), 14045-14051.
- Panigrahi, P., Naqvi, S. R., Hankel, M., Ahuja, R. ve Hussain, T., 2018, Enriching the hydrogen storage capacity of carbon nanotube doped with polyolithiated molecules, *Applied Surface Science*, 444, 467-473.
- Payne, B., Biesinger, M. ve McIntyre, N., 2012, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185 (5-7), 159-166.
- Pebdeni, A. B., Khurshid, C. A., Abkenar, S. D. ve Hosseini, M., 2021, Green Synthesis of Carbon Quantum Dots Doped on Nickel Oxide Nanoparticles as Recyclable Visible Light Photocatalysts for Enhanced Degradation of Malachite Green, *ChemistrySelect*, 6 (20), 5034-5042.
- Prasad, D., Patil, K. N., Sandhya, N., Chaitra, C., Bhanushali, J. T., Samal, A. K., Keri, R. S., Jadhav, A. H. ve Nagaraja, B. M., 2019, Highly efficient hydrogen production by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> using eminently competent recyclable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated oxidized MWCNTs robust catalyst, *Applied Surface Science*, 489, 538-551.
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B. ve Sopian, K., 2014, Renewable hydrogen economy in Asia—opportunities and challenges: an overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 743-757.
- Rajasekar, R., Thanasamy, R., Samuel, M., Jebakumar Immanuel Edison, T. N. ve Raman, N., 2022, Eco-friendly green synthesis of silver nanoparticles using Luffa acutangula: synthesis, characterisation and catalytic degradation of methylene blue and malachite green dyes, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-13.

- Rakap, M., Kalu, E. E. ve Özkar, S., 2011, Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO<sub>2</sub> (Co–Ni–P/Pd-TiO<sub>2</sub>) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (25), 7016-7021.
- Ramalingam, R., Fazil, M. H. U. T., Verma, N. K. ve Arunachalam, K. D., 2019, Green synthesis, characterization and antibacterial evaluation of electrospun nickel oxide nanofibers, *Materials Letters*, 256, 126616.
- Ramesh, P. ve Rajendran, A., 2022, Green synthesis of nickel oxide nanoparticles for photodegradation analysis, *Materials Today: Proceedings*, 68, 367-372.
- Sadiq, H., Sher, F., Sehar, S., Lima, E. C., Zhang, S., Iqbal, H. M. N., Zafar, F. ve Nuhanović, M., 2021, Green synthesis of ZnO nanoparticles from Syzygium Cumini leaves extract with robust photocatalysis applications, *Journal of molecular liquids*, 335, 116567.
- Saka, C., Kaya, M. ve Bekiroğullari, M., 2020a, Chlorella vulgaris microalgae strain modified with zinc chloride as a new support material for hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> methanolysis using CuB, NiB, and FeB metal catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (3), 1959-1968.
- Saka, C., Kaya, M. ve Bekiroğullari, M., 2020b, Spirulina microalgal strain as efficient a metal-free catalyst to generate hydrogen via methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Energy Research*, 44 (1), 402-410.
- Saka, C., Yıldız, D., Kaya, S., Caglar, A., Elitok, D., Yaylı, E., Kaya, M., Atelge, R. ve Kivrak, H., 2023, A novel hazelnutt bagasse based activated carbon as sodium borohydride methanolysis and electrooxidation catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Sardashti Birjandi, M. R., Shahraki, F., Birjandi, M. S. ve Nobandegani, M. S., 2014, Application of global optimization strategies to refinery hydrogen network, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (27), 14503-14511.
- Schlesinger, H., Brown, H. C., Finholt, A., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. ve Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1), 215-219.
- Shaheen, I., Ahmad, K. S., Zequine, C., Gupta, R. K., Thomas, A. G. ve Malik, M. A., 2020, Effect of NiO on organic framework functionalized ZnO nanoparticles for energy storage application, *International Journal of Energy Research*, 44 (7), 5259-5271.
- Shameli, K., Ahmad, M. B., Jazayeri, S. D., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P., Jahangirian, H., Mahdavi, M. ve Abdollahi, Y., 2012, Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method, *International journal of molecular sciences*, 13 (6), 6639-6650.
- Shi, L., Qi, S., Qu, J., Che, T., Yi, C. ve Yang, B., 2019, Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (11), 5345-5354.
- Shukla, V., Bhatnagar, A., Singh, S., Soni, P. K., Verma, S. K., Yadav, T. P., Shaz, M. A. ve Srivastava, O. N., 2019, A dual borohydride (Li and Na borohydride) catalyst/additive together with intermetallic FeTi for the optimization of the hydrogen sorption characteristics of Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/2LiH, *Dalton Transactions*, 48 (30), 11391-11403.
- Shuokr, Q. A. ve Sazan, M. A., 2021, Characteristics, treatment techniques, and operational limitations for refinery wastewater, *Recycling and Sustainable Development*, 14 (1), 19-30.

- Simcox, L. J., Pereira, R. P., Wellington, E. M. ve Macpherson, J. V., 2019, Boron doped diamond as a low biofouling material in aquatic environments: assessment of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (28), 25024-25033.
- Soylu, A., Türkay, M. ve Sarıyer, İ., 2005, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Geçiş Sürecinin Planlanmasında Doğrusal En İyileme Tekniğinin Kullanılması, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İstanbul*.
- Şahin, M., Arslan, Y., Tomul, F., Yıldırım, B. ve Genç, H., 2022, Green synthesis of silver nanoparticles using *Lathyrus brachypterus* extract for efficient catalytic reduction of methylene blue, methyl orange, methyl red and investigation of a kinetic model, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 135 (6), 3303-3315.
- Talebian, H., Herrera, O. E. ve Mérida, W., 2019, Spatial and temporal optimization of hydrogen fuel supply chain for light duty passenger vehicles in British Columbia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (47), 25939-25956.
- Taylan, Z. S. ve Özkoç, H. B., 2007, Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (2), 17-33.
- Tombal, T. D., Özkan, Ş. G., Ünver, İ. K. ve Osmanlıoğlu, A. E., 2016, Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi, *Bor Dergisi*, 1 (2), 86-95.
- Tutar, F. ve Eren, M., 2011, Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye, *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi* (6).
- Undertaking, H. J., 2019, Hydrogen roadmap Europe: a sustainable pathway for the European energy transition.
- Ürün, E. ve Soyu, E., 2016, Türkiye'nin Enerji Üretiminde Yenilenebilir Enerji Kaynakları Üzerine Bir Değerlendirme, *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 31-45.
- Velioğlu, S. ve Şimşek, A., 2003, İnsan sağlığı ve beslenme açısından bor.
- Veziroğlu, T. N., Kale, A. ve Noyan, Ö. F., 2004, Dünya barışı için Türkiye: dünya barışı için hidrojen, Kaynak yayınları, p.
- Vidin, A. G., 2022, Palladyum ve rodyum katkılı nio nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik proseste uygulaması, *Konya Teknik Üniversitesi*.
- Wang, T., Jiang, T., Zhang, H. ve Zhao, Y., 2022, Advances in catalysts for hydrogen production by methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (32), 14589-14610.
- Wardencki, W., Curyło, J. ve Namiesńnik, J., 2005, Green Chemistry--Current and Future Issues, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14 (4).
- Williams, L., Prasad, A. R., Sowmya, P. ve Joseph, A., 2020, Characterization and temperature dependent DC conductivity study of bio templated nickel oxide nanoparticles (NiO) and their composites using polyaniline (PANI), *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122469.
- Wongso, V., Chen, C. J., Razzaq, A., Kamal, N. A. ve Sambudi, N. S., 2019, Hybrid kaolin/TiO<sub>2</sub> composite: effect of urea addition towards an efficient photocatalyst for dye abatement under visible light irradiation, *Applied Clay Science*, 180, 105158.
- Wu, C. ve Cheng, H. M., 2010, Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (26), 5390-5400.
- Yılmaz, E. A. ve Can, H., 2018, Türkiye'nin yenilenebilir enerji potansiyeli ve gelecek hedefleri, *ODÜ Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi (ODÜSOBİAD)*, 8 (3), 525-535.



- Yoon, H.-J., Seo, S.-K. ve Lee, C.-J., 2022, Multi-period optimization of hydrogen supply chain utilizing natural gas pipelines and byproduct hydrogen, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112083.
- Yuvakkumar, R., Suresh, J., Nathanael, A. J., Sundrarajan, M. ve Hong, S., 2014, Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract assisted biomimetic synthesis of nickel oxide nanocrystals, *Materials Letters*, 128, 170-174.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A., Habibi, M., Akia, M. ve Isa, M. H., 2015, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zhang, X., Li, C., Qu, J., Guo, Q. ve Huang, K., 2019, Cotton stalk activated carbon-supported Co–Ce–B nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation through hydrolysis of sodium borohydride, *Carbon Resources Conversion*, 2 (3), 225-232.
- Zhao, L., Li, F., Li, Z., Zhang, L., He, G., Zhao, Q., Yuan, J., Di, J. ve Zhou, C., 2019, Thermodynamic analysis of the emptying process of compressed hydrogen tanks, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (7), 3993-4005.
- Zhou, C., Chen, J. ve Wang, S., 2018, Examining the effects of socioeconomic development on fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in China's cities using spatial regression and the geographical detector technique, *Science of the Total Environment*, 619, 436-445.
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y. ve Gou, X., 2012, Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Power Sources*, 211, 33-39.
- Zueva, S., Corradini, V., Ruduka, E. ve Veglio, F., 2020, Treatment of petroleum refinery wastewater by physicochemical methods, *E3S Web of Conferences*, 01042.