



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



**BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNDEN
HİDROJEN ELDESİNDE KULLANILMAK
ÜZERE MANYETİK KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI**

Housseem LAKHALİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Aralık-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Houssem LAKHALİ tarafından hazırlanan “Borhidrür Bileşiklerinden Hidrojen Eldesinde Kullanılmak Üzere Manyetik Katalizörlerin Hazırlanması” adlı tez çalışması 05/12/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Başkan Prof. Dr. Serpil EDEBALİ (Konya Teknik Üniversitesi)	
Danışman Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN (Konya Teknik Üniversitesi)	
Üye Prof. Dr. Fatih AKKURT (Gazi Üniversitesi)	
Üye Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN (Necmettin Erbakan Üniversitesi)	
Üye Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN (Konya Teknik Üniversitesi)	

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 221116033 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.

İmza

Housseem LAKHALİ

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNDEN HİDROJEN ELDESİNDE KULLANILMAK ÜZERE MANYETİK KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Housseem LAKHALİ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (II. Danışman)**

2025, 230 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Fatih AKKURT
Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN
Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN**

Bu tez çalışmasında; hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen demir (III) oksit (Fe_3O_4) tabanlı manyetik nanokompozitler ile bu yapıların yüzeyine çeşitli metaller desteklenerek hazırlanan manyetik nanokompozit katalizörler, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$, $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$, hidrojen üretimi amacıyla kullanılmıştır. Bu katalizörlerin etkinliği; sodyum borhidrür (NaBH_4) ve potasyum borhidrür (KBH_4) bileşiklerinin hidroliz ve metanoliz reaksiyonları yoluyla gerçekleştirilen hidrojen üretimi süreçlerinde incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığı, NaBH_4 'ün metanoliz reaksiyonunda yüksek etkinlik göstermiş ve 30°C , %1,5 NaBH_4 ve 100 mg katalizör koşullarında 2721,9 ml/g_{kat} dk. düzeyinde hidrojen üretim hızı (HGR) elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 27,18 kJ/mol olarak belirlenmiş; XRD analizi Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının, ortalama 10,35 nm partikül boyutuna sahip yüksek saflıkta kristal yapıda olduğunu göstermiştir. Yeniden kullanabilirlik deneylerinde, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının altı döngü sonunda %99 oranında katalitik aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir.

Çekirdek malzeme olarak Fe_3O_4 'ün kullanıldığı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanokompoziti hazırlanmış ve NaBH_4 ile KBH_4 'ün hidroliz/metanoliz reaksiyonlarında test edilmiştir. Ancak belirgin bir katalitik aktivite gözlemlenmemiştir. Bu sebeple hazırlanan bu yapı üzerine çeşitli metalik katkı katalizörler hazırlanarak katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü, hem NaBH_4 hem de KBH_4 hidrolizinde yüksek katalitik performans sergilemiştir. Katalizörün ortalama partikül boyutu 100–200 nm

aralığında olup, yüzey alanı 26,54 m²/g olarak belirlenmiştir. NaBH₄ hidrolizi, %1 NaBH₄, %7 NaOH ve 100 mg katalizör koşullarında yürütülmüş; bu ortamda 16,4 L/g_{metal} dk. HGR değeri ve 32,18 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. KBH₄ hidrolizi ise %1 KBH₄, %3 KOH ve 100 mg katalizör koşullarında gerçekleştirilmiş olup, 14,5 L/g_{metal} dk. HGR değeri ve 23,72 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Co-Mo katkısının Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanokompozitinin katalitik aktivitesini belirgin şekilde artırdığını ortaya koymuştur.

Hazırlanan Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörünün küresel yapıda ve ortalama 200 nm boyutunda olduğu belirlenmiş olup, yüzey alanı 46,67 m²/g olarak hesaplanmıştır. NaBH₄ hidrolizinde, %7 NaOH, %1 NaBH₄ ve 100 mg katalizör varlığında HGR değeri 22,20 L/g_{metal} dk. ve aktivasyon enerjisi 20,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Katalizörün, altı kez yeniden kullanım sonrasında, katalitik aktivitesini kaybetmediği tespit edilmiştir.

Hazırlanan Fe₃O₄@Al₂O₃/Co-Cs manyetik nanokompozit katalizörü, 127,60 m²/g yüksek yüzey alanı ve çiçek benzeri morfolojisiyle karakterize edilmiştir. %1 NaBH₄, %3 NaOH, ve 50 mg katalizör varlığında HGR değeri 17,24 L/g_{metal} dk. ve aktivasyon enerjisi 26,65 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinden katalizörün dört döngü sonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Hazırlanan CeO₂/(Cr-Fe/Co) nanokompozitinin küresel yapıda ve 18,53 m²/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. NaBH₄ hidrolizinde, %1 NaBH₄, %1 NaOH ve 100 mg katalizör varlığında HGR değeri 13,05 L/g_{metal} dk. ve aktivasyon enerjisi 18,59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. KBH₄ hidrolizinde ise %1 KBH₄, %1 KOH ve 50 mg katalizör varlığında HGR değeri 9,06 L/g_{metal} dk. ve aktivasyon enerjisi 30,02 kJ/mol bulunmuştur.

Hazırlanan Fe₃O₄@CeVO₄/(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün, ortalama 60–70 nm boyut aralığında, küresel yapıda olduğu belirlenmiş olup yüzey alanı 46,34 m²/g tespit edilmiştir. NaBH₄ hidrolizinde, %3 NaOH, %1 NaBH₄, ve 100 mg katalizör varlığında HGR değeri 19,65 L/g_{metal} dk. ve aktivasyon enerjisi 30,43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Katalizör, beş döngü sonunda aktivite kaybı göstermeyerek yüksek kararlılık sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Fe₃O₄, CeO₂, CeVO₄, Hidrojen, manyetik nanokompozit katalizörü, NaBH₄, KBH₄

ABSTRACT

PhD THESIS

PREPARATION OF MAGNETIC CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATION FROM BOROHYDRIDE COMPOUNDS

Housseem LAKHALİ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (II. Advisor)**

2025, 230 Pages

Jury

**Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Serpil EDEBALİ
Prof. Dr. Fatih AKKURT
Assoc. Prof. Dr. Muhammed Emre AYHAN
Assoc. Prof. Dr. Süheyla KOCAMAN**

In this thesis, magnetic nanocomposites based on iron(III) oxide (Fe_3O_4) were synthesized via the hydrothermal method, and various metal-supported magnetic nanocomposite catalysts, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$, $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$, were prepared and employed for hydrogen production. The catalytic performance of these catalysts was investigated through hydrogen generation processes based on the hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride (NaBH_4) and potassium borohydride (KBH_4).

In the first stage of the study, the prepared Fe_3O_4 magnetic nanoparticle exhibited high activity in the methanolysis of NaBH_4 , and under the conditions of 30°C , 1.5% NaBH_4 , and 100 mg catalyst, a hydrogen generation rate (HGR) of 2721.9 $\text{ml/g}_{\text{cat}} \text{ min}$ was obtained. The activation energy was determined as 27.18 kJ/mol, and XRD analysis showed that the Fe_3O_4 magnetic nanoparticle possessed a highly crystalline structure with an average particle size of 10.35 nm. Reusability tests indicated that the Fe_3O_4 nanoparticle maintained 99% of its catalytic activity after six cycles.

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanocomposite, in which Fe_3O_4 was used as the core material, was prepared and tested in the hydrolysis and methanolysis reactions of sodium borohydride (NaBH_4) and potassium borohydride (KBH_4); however, no significant catalytic activity was observed. Therefore, various metal-doped catalysts were prepared based on this structure, and their catalytic activities were investigated.

The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ magnetic nanocomposite catalyst exhibited high catalytic performance in both NaBH_4 and KBH_4 hydrolysis. The catalyst had an average particle size in the range of 100–200 nm, and its surface area was determined as 26.54 m^2/g . In NaBH_4 hydrolysis, under the conditions of 1% NaBH_4 , 7 wt% NaOH , and 100 mg catalyst, an HGR of 16.4 $\text{L/g}_{\text{metal}} \text{ min}$ and an activation energy of

32.18 kJ/mol were obtained. In KBH_4 hydrolysis, under the conditions of 1% KBH_4 , 3% KOH , and 100 mg catalyst, an HGR of 14.5 L/g_{metal} min and an activation energy of 23.72 kJ/mol were achieved. These results demonstrated that the addition of Co–Mo significantly enhanced the catalytic activity of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanocomposite.

The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co–Cr}$ magnetic nanocomposite catalyst exhibited a spherical morphology with an average particle size of 200 nm, and its surface area was calculated as 46.67 m²/g. In NaBH_4 hydrolysis, carried out under 7% NaOH , 1% NaBH_4 , and 100 mg catalyst, an HGR of 22.20 L/g_{metal} min and an activation energy of 20.75 kJ/mol were determined. The catalyst retained its catalytic performance after six consecutive cycles, indicating high stability.

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co–Cs}$ magnetic nanocomposite catalyst was characterized by a high surface area of 127.60 m²/g and a flower-like morphology. Under the conditions of 1% NaBH_4 , 3% NaOH , and 50 mg catalyst, an HGR of 17.24 L/g_{metal} min and an activation energy of 26.65 kJ/mol were obtained. Reusability experiments revealed that the catalyst maintained high activity after four cycles.

The prepared $\text{CeO}_2@(\text{Cr–Fe/Co})$ nanocomposite catalyst exhibited a spherical morphology with a surface area of 18.53 m²/g. In NaBH_4 hydrolysis, conducted under 1% NaBH_4 , 1% NaOH , and 100 mg catalyst, an HGR of 13.05 L/g_{metal} min and an activation energy of 18.59 kJ/mol were determined. In KBH_4 hydrolysis, carried out under 1% KBH_4 , 1% KOH , and 50 mg catalyst, an HGR of 9.06 L/g_{metal} min and an activation energy of 30.02 kJ/mol were obtained.

The prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr–Fe/Co})$ magnetic nanocomposite catalyst exhibited a spherical morphology with an average particle size of 60–70 nm and a surface area of 46.34 m²/g. In NaBH_4 hydrolysis, performed under 3% NaOH , 1% NaBH_4 , 100 mg catalyst, and 30°C, an HGR of 19.65 L/g_{metal} min and an activation energy of 30.43 kJ/mol were obtained. The catalyst showed no activity loss after five cycles, demonstrating high durability.

Keywords: Fe_3O_4 , CeO_2 , CeVO_4 , Hydrogen, Magnetic nanocomposite catalyst, NaBH_4 , KBH_4 .

ÖNSÖZ

Doktora süreci, bir araştırmacının yaşamındaki en derin ve dönüştürücü aşamalardan biridir. Bu süreç yalnızca bilimsel bir yolculuk değil, aynı zamanda bilgiyle sabrın, azimle tevazunun, yorgunlukla umudun iç içe geçtiği uzun bir insan hikayesidir. Bu yol boyunca bana rehberlik eden, öğreten ve destek olan değerli insanlarla tanışma fırsatı bulduğum için kendimi çok şanslı hissediyorum.

Her şeyden önce, en içten şükranlarımı ve derin minnettarlığımı değerli danışmanım Prof. Dr. Ayhan Abdullah Ceyhan Hocama sunuyorum. Onun öğrencisi olma ve rehberliğinde yetiştirme ayrıcalığına eriştiğim için kendimi gerçekten şanslı hissediyorum. Hocam bana yalnızca bilimsel bilgi kazandırmakla kalmadı; araştırmacı bir bakış açısı, bilimsel titizlik ve gerçek bir akademisyenin etik değerlerini de aşıladı. Her zaman mütevazı kişiliği, cömertliği, engin bilgisi ve vizyoner yaklaşımıyla örnek oldu. Çalışmamın her aşamasını sabırla takip etti; desteği, ilgisi ve rehberliği hiçbir zaman eksilmedi. Ondandır, bilimin tevazu olmadan gelişmeyeceğini, araştırmanın samimiyet olmadan anlam taşımayacağını ve gerçek bir hocanın öğrencilerine ne düşüneceklerini değil, nasıl düşüneceklerini öğreten kişi olduğunu öğrendim. Kendisine duyduğum saygı ve minnettarlık sonsuzdur; o, benim gözümde bilimi ahlakla, disiplini insanlıkla birleştiren örnek bir akademisyendir.

İkinci danışmanım Prof. Dr. Ömer Şahin Hocama da gönülden teşekkür ederim. Bilimsel desteği, sabırlı yaklaşımı ve titiz yönlendirmeleri bu çalışmamın gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Akademik katkılarının yanı sıra, nezaketi ve yapıcı tutumuyla bana her zaman ilham vermiştir.

Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm değerli hocalarına, doktora sürecim boyunca bana gösterdikleri destek, ilgi ve teşvik için teşekkür ederim. Ayrıca Doç. Dr. Muhammed Emre Ayhan, Prof. Dr. Serpil Edebali, Doç. Dr. Süheyla Kocaman ve Prof. Dr. Fatih Akkurt hocalarıma da çalışmalarımın farklı aşamalarındaki katkıları ve yönlendirmeleri için içten teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Emin Baysal'a teşekkür ederim. Bana hem akademik hem de manevi anlamda sürekli destek oldu; yönlendirmeleri ve teşvikleriyle çalışmalarımın önemli bir rol oynadı. Onun desteği sayesinde bu süreci daha güçlü ve kararlı bir şekilde tamamlayabildim.

Cezayir'deki Prof. Dr. Mustafa Danfir Hocama en içten şükranlarımı sunuyorum. Kendisi bana hem maddi hem manevi olarak destek olmuş, zorlu zamanlarda güç vermiş,

umutsuzluğa kapıldığımda motive etmiş ve daima samimi bir dost ile bilge bir rehber olmuştur. Ona duyduğum saygı ve vefa sonsuzdur.

Hayatım boyunca bana güç ve ilham kaynağı olan aileme en derin teşekkürlerimi sunuyorum. İyi kalpli ve güçlü yürekli annem Hatice'ye, dualarıyla her zaman yanımda olduğu ve sevgisiyle bana güç verdiği için; babam Benyousuf'a ise, hayatım boyunca bana emek verip sevgisiyle büyüttüğü ve başarılarımla gurur duyduğu için sonsuz minnettarlığımı iletiyorum. Onların desteği olmasaydı bu başarı mümkün olmazdı.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, sabrı, sevgisi ve desteğiyle bana güç veren nişanlım Maria'ya da en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Her adımda yanımda oldu, sevgiyle destekledi ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemedi.

Sevgili ablam Şefika, ismiyle müsemma; şefkatli, iyi kalpli ve koruyucu bir kardeş. Bana her zaman bir kardeşten çok, bir anne gibi yaklaştı.

Büyük yeğenim Neda, adının anlamını taşıyarak kalbime huzur ve mutluluk getirdi; varlığı, yorgun anlarımda bana umut oldu.

Son olarak, dostluğun en güzel örneklerinden birini sergileyen sadık dostum Usame'ye gönülden teşekkür ederim. Bana daima yardım elini uzattı, destek oldu ve hiçbir zaman esirgemedi. Onun dürüstlüğü, vefası ve samimiyeti, gerçek dostluğun anlamını bana bir kez daha gösterdi. Böyle bir dosta sahip olmak benim için paha biçilemez bir nimettir.

Son söz olarak; bu uzun yolculukta bana inanan, destek olan, bir tebessümle ya da samimi bir sözle moral veren herkese teşekkür ederim. Bu tez, yalnızca benim emeğimin değil, bana yürekten inanan ve destek olan birçok insanın ortak başarısıdır.

Sevgiyle,

Houssem LAKHALİ
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1 GİRİŞ.....	1
2 KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Enerji: Kavramsal Çerçeve ve Küresel Durum.....	4
2.2. Fosil Yakıtlar.....	5
2.2.1. Kömür.....	5
2.2.2 Doğal gaz.....	7
2.2.3 Petrol.....	8
2.2.4 Fosil yakıtların çevresel, ekonomik ve sosyal olumsuz etkileri.....	8
2.3. Yenilenebilir Enerji.....	13
2.3.1. Yenilenebilir enerji türleri.....	14
2.3.1.1. Rüzgar enerjisi.....	14
2.3.1.2. Biyokütle enerjisi.....	14
2.3.1.3. Jeotermal enerji.....	15
2.3.1.4. Güneş termal enerjisi.....	15
2.4. Hidrojen Enerjisi.....	15
2.4.1. Hidrojenin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	17
2.5. Hidrojenin Depolama ve Taşıma Teknolojileri.....	18
2.5.1. Fiziksel depolama yöntemleri.....	18
2.5.2. Geleneksel fiziksel hidrojen depolamanın sınırlılıkları.....	20
2.5.3. Malzeme tabanlı hidrojen depolama yöntemleri.....	20
2.5.4. Borhidrür tabanlı hidrojen depolama yöntemleri.....	21
2.5.5. NaBH ₄ ve KBH ₄ 'ün hidroliz ve metanoliz mekanizmaları.....	30
2.6. Borhidrür Sistemlerinde Kullanılan Katalizörler.....	31
2.6.1. Kataliz türleri: sınıflandırma, mekanizmalar ve uygulamalar.....	33
2.6.2. NaBH ₄ hidrolizinde katalizör geliştirme eğilimleri.....	36
2.6.3. NaBH ₄ hidrolizi için manyetik nanokatalizörler.....	36
2.7. NaBH ₄ ve KBH ₄ Hidrolizi /Metanolizi ile ilgili Yapılan Çalışmalar.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal.....	45
3.2. Katalizörün Hazırlanması	46
3.2.1. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıkların sentezi.....	46
3.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ manyetik nanokompozitin sentezi.....	46
3.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörü sentezi.....	47
3.2.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörün sentezi.....	47
3.2.5. Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ manyetik nanokompozitin sentezi.....	48
3.2.6. Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ /Co-Cs manyetik nanokompozitin sentezi.....	48
3.2.7. CeO ₂ nanoparçacıkların sentezi.....	49
3.2.8. CeO ₂ /(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörün sentezi.....	49
3.2.9. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ manyetik nanokompozitin Sentezi.....	50

	Sayfa
3.2.10. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozitin sentezi....	50
3.3. Hidrojen Üretim Deneyleri.....	51
3.4. Karakterizasyon.....	54
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	55
4.1. NaBH_4 Hidrolizi/Metanolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin Fe_3O_4 Manyetik Nanoparçacıklarının Geliştirilmesi.....	55
4.1.1. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının X-Işını Kırınımı (XRD) analizi.....	55
4.1.2. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM-EDX) Analizi.....	56
4.1.3. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizi.....	58
4.1.4. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analizi.....	59
4.1.5. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün aarlığında NaBH_4 Hidroliz/ Metanoliz / Etilen glikol /Metanol–etilen glikol reaksiyonlarının incelenmesi.....	60
4.1.6. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 metanolizine Etkisi.....	61
4.1.7. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaBH_4 derişiminin NaBH_4 metanolizine Etkisi.....	61
4.1.8. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında sıcaklığın NaBH_4 metanolizine etkisi.....	63
4.1.9. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaBH_4 metanolizinde yeniden kullanılabilirliği.....	65
4.2. NaBH_4 ve KBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi.....	67
4.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FTIR analizi.....	67
4.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi.....	69
4.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM/EDX analizi.....	70
4.2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün X-Işını Floresans (XRF) analizi.....	73
4.2.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi.....	74
4.2.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi.....	76
4.2.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında MBH_4 (M = Na, K) hidroliz reaksiyonunda parametrelerin etkileri.....	77

	Sayfa
4.2.7.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında MOH derişimlerinin MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, K}$) hidrolizi üzerine etkisi.....	77
4.2.7.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında Co-Mo oranının MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, K}$) hidrolizi üzerine etkisi.....	78
4.2.7.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında katalizör miktarının MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, K}$) hidrolizi üzerine etkisi.....	80
4.2.7.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında KBH_4 ve NaBH_4 'ün MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, K}$) hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi.....	82
4.2.7.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında sıcaklığın MBH_4 ($\text{M} = \text{Na, K}$) hidrolizi üzerine etkisi.....	85
4.2.7.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği.....	87
4.3. NaBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi.....	91
4.3.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FTIR analizi.....	91
4.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX Analizi.....	93
4.3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün TEM Analizi.....	94
4.3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD Analizi.....	95
4.3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi.....	96
4.3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XPS analizi.....	97
4.3.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında Parametrelerin etkisi.....	99
4.3.7.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ oranlarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	99
4.3.7.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	100
4.3.7.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	101
4.3.7.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	102

	Sayfa
4.3.7.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında sıcaklığın NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	103
4.3.7.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co}-\text{Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği.....	105
4.4. NaBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi.....	108
4.4.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit FTIR analizi.....	108
4.4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX analizi.....	110
4.4.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi.....	111
4.4.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi.....	112
4.4.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidroliz reaksiyonu üzerine parametrelerin etkileri.....	114
4.4.5.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizör yapısında yer alan $\text{Co}-\text{Cs}$ oranının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	114
4.4.5.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	116
4.4.5.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	117
4.4.5.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 Derişiminin NaBH_4 Hidrolizi üzerine etkisi.....	118
4.4.5.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında sıcaklığın NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi.....	119
4.4.5.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği.....	121
4.5. NaBH_4 ve KBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi için $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi.....	123
4.5.1. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün FTIR analizi....	123
4.5.2. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün XRD Analizi..	124
4.5.3. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün FE-SEM analizi	126
4.5.4. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün TEM analizi.....	127
4.5.5. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün BET Analizi.....	127
4.5.6. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün XPS Analizi.....	128

	Sayfa
4.5.7. CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizinde parametrelerin etkisi.....	131
4.5.7.1. CeO ₂ üzerine katılanacak metalik katkıların birbiri içerisindeki oranlarının belirlenmesi.....	131
4.5.7.2. CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında NaOH ve KOH derişimlerin NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizi üzerine Etkisi.....	133
4.5.7.3. CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında katalizör miktarının NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	134
4.5.7.4. CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında NaBH ₄ ve KBH ₄ derişimlerinin NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	136
4.5.7.5. CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında Sıcaklığın NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	137
4.5.7.6. CeO ₂ @Cr-Fe/Co nanokompozit katalizörün varlığında NaBH ₄ Hidrolizinde Yeniden Kullanılabilirliği.....	140
4.6. NaBH ₄ Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi için Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi.....	144
4.6.1. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün FTIR analizi.....	144
4.6.2. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi.....	146
4.6.3. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX analizi.....	147
4.6.4. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi.....	149
4.6.5. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün XPS Analizi.....	150
4.6.6. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH ₄ Hidroliz reaksiyonunda parametrelerin etkileri.....	153
4.6.6.1. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında (Cr-Fe/Co) oranının NaBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	153
4.6.6.2. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaOH derişiminin NaBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	154
4.6.6.3. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında katalizör miktarının NaBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	155
4.6.6.4. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH ₄ derişiminin NaBH ₄ hidrolizi üzerine etkisi.....	156
4.6.6.5. Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında sıcaklığın NaBH ₄ Hidrolizi üzerine etkisi.....	157

		Sayfa
	4.6.6.6. NaBH_4 hidrolizinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ /(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği.....	159
5	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	160
5.1.	Sonuçlar.....	160
5.2.	Öneriler.....	164
6	KAYNAKLAR.....	165



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.	2010–2022 Döneminde fosil yakıt bazlı enerji değişimi..... 4
Şekil 2.2.	Yenilenebilir enerji kaynaklarına genel bakış..... 5
Şekil 2.3.	Dünya kömür rezervlerinin dağılımı..... 6
Şekil 2.4.	Dünya doğal gaz talebine ilişkin senaryo projeksiyonları..... 8
Şekil 2.5.	Dünyaki petrolün kanıtlanmış rezervleri dağılımı..... 9
Şekil 2.6.	Kömür kullanım sürecinin çevre üzerindeki etkileri..... 10
Şekil 2.7.	Doğal gaz yakılmasının insan sağlığı üzerindeki etkisi..... 11
Şekil 2.8.	G20 ülkelerinin yenilenebilir enerji katkıları (%)..... 13
Şekil 2.9.	Hidrojen enerjisinin tarihsel gelişimi..... 16
Şekil.2.10.	LH ₂ tanklarının yapısı..... 18
Şekil 2.11.	Sıvı hidrojen depolama teknolojisi..... 19
Şekil 2.12.	Üç boyutlu a) Sütunlu grafen . (b) Hidrojen/sütunlu grafen..... 21
Şekil 2.13.	Farklı alkali metal borhidürlerin kristal yapı tipleri..... 22
Şekil 2.14.	NaBH ₄ 'ün kristal yapısı..... 24
Şekil 2.15.	NaBH ₄ sentezi için Brown-Schlesinger prosesi..... 26
Şekil 2.16.	Bilyalı öğütme ile mekanokimyasal sodyum borhidür sentezi... 27
Şekil 2.17.	KBH ₄ 'ün yapısı..... 28
Şekil 2.18.	Schlesinger Yöntemi ile KBH ₄ sentezi..... 29
Şekil 2.19.	Mekanokimyasal hidrür indirgeme yöntemi ile KBH ₄ sentezi.... 30
Şekil 2.20.	Katalitik bilimin tarihsel temelleri..... 32
Şekil 2.21.	Genel kataliz döngüsü..... 32
Şekil 2.22.	Katalizörlü ve Katalizörsüz Reaksiyon Enerji Eğrileri..... 33
Şekil 2.23.	Katalizörlerin sınıflandırılması..... 34
Şekil.2.24.	Manyetik Katalizörün Ayırma Prensipleri..... 37
Şekil 3.1.	Hidrotermal yöntemle Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının sentez sürecinin şematik gösterimi..... 46
Şekil 3.2.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci..... 47
Şekil 3.3.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Cr kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci..... 48
Şekil 3.4.	Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ /Co-Cs kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci..... 49
Şekil 3.5.	CeO ₂ /(Cr-Fe/Co) kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci..... 50
Şekil 3.6.	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci. 51
Şekil 3.7.	Hidrojen üretim sistemi..... 52
Şekil 4.1.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacığının XRD kırınım deseni..... 55
Şekil 4.2.	(a) Fe ₃ O ₄ nanoparçacığının FE-SEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu, (c) EDX haritası..... 57
Şekil 4.3.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacığının FTIR spektrumu..... 58
Şekil 4.4.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacığının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri..... 59
Şekil 4.5.	Fe ₃ O ₄ katalizörü varlığında Farklı Ortamlarda Fe ₃ O ₄ nanoparçacığının hidrojen hacmindeki değişimi..... 60
Şekil 4.6.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacığı için önerilen hidrojen üretim mekanizması 62

	Sayfa
Şekil 4.7. Fe_3O_4 katalizörü varlığında sıcaklıkla hidrojen hacmindeki değişim (1,5% NaBH_4 , 100 mg katalizör).....	63
Şekil 4.8. Fe_3O_4 katalizörü varlığında NaBH_4 metanolizine ilişkin (1/T) ile $\ln(k)$ arasındaki ilişki: a) n'inci dereceden ve b) Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli için c) NaBH_4 metanolizi için $\ln(K_{\text{ads}})$ ile (1/T) arasındaki değişim.....	64
Şekil 4.9. Fe_3O_4 katalizörü varlığında NaBH_4 Metanolizinde Fe_3O_4 nanoparçağının yeniden Kullanılabilirliği (%1,5 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C).....	66
Şekil 4.10. a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin FTIR spektrumu.....	67
Şekil 4.11. a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin XRD kırınım deseni.....	69
Şekil 4.12. a-b) Fe_3O_4 , c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, e-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	72
Şekil 4.13. a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin EDX haritalama görüntüleri, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin TEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.14. a) Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörün XPS spektrumu, b) C 1s, c) O 1s, d) Si 2p, e) Co 2p, f) Mo 3d, g) B 1s, h) Numunelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	75
Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) B) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) KOH ve NaOH derişimlerinin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	76
Şekil 4.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Mo) ikili metalik karışımı gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde (%3 KOH, %1 KBH_4 , 100 mg katalizör, 30 °C) Hidrojen hacmi - zaman değişimi.....	80
Şekil 4.17. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH, 30°C) B) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH, 30°C) katalizör miktarına bağlı hidrojen hacmi değişimi.....	81
Şekil 4.18 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (100 mg katalizör, %3 KOH, 30°C) B) NaBH_4 hidrolizi için (100 mg katalizör, %7 NaOH, 30°C).....	83
Şekil 4.19. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü için önerilen Hidrojen üretim mekanizması.....	85
Şekil 4.20. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH, 100 mg katalizör) B) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH, 100 mg katalizör) sıcaklığa bağlı hidrojen hacmi değişimi (c) KBH_4 hidrolizi; (d) NaBH_4 hidrolizi için 1/T ile $\ln(k)$ değişimi.....	86

Şekil 4.21.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokatalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH , 100 mg katalizör, 30 °C) (b) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH , 100 mg katalizör, 30°C) için yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi.....	88
Şekil 4.22.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM/EDX görüntüleri; a) yeniden kullanılabilirlik deneyi öncesi, b) NaBH_4 hidrolizi sonrası yeniden kullanılabilirlik deneyi ve c) KBH_4 hidrolizi sonrası yeniden kullanılabilirlik deneyi.....	90
Şekil 4.23.	a) Fe_3O_4 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ 'nin FTIR spektrumları.....	91
Şekil 4.24.	a-b) Fe_3O_4 , c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, e-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	94
Şekil 4.25.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün TEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.26.	a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ 'nin XRD kırınım deseni.....	96
Şekil 4.27.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörün XPS spektrumu: a) Hazırlanan katalizör b) Si 2p c) B 1s d) C 1s e) O 1s f) Cr 2p g) Co 2p.....	98
Şekil 4.28.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Cr) ikili metalik karışımı gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde (%7 NaOH , %1 NaBH_4 , 30°C, 100 mg katalizör) Hidrojen hacmi - zaman değişimi.....	99
Şekil 4.29.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) NaOH derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	100
Şekil 4.30.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH , 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	101
Şekil 4.31.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (100 mg katalizör, %7 NaOH , 30°C) NaBH_4 derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	102
Şekil 4.32.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH , 100 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	103
Şekil 4.33.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için 1/T ile $\ln(k)$ arasındaki ilişki: (a) n'inci dereceden model, (b) Langmuir-Hinshelwood model.....	104
Şekil 4.34.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında (30°C, %1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, %7 NaOH) yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi.....	106
Şekil 4.35.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM/EDX görüntüleri a-b) Yeniden kullanılabilirlik deney öncesi c-d) Yeniden kullanılabilirlik deney sonrası.....	107
Şekil 4.36.	a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ 'nin FTIR spektrumu.	108
Şekil 4.37.	a-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$, c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	110

	Sayfa
Şekil 4.38. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ 'nin XRD kırınım deseni.....	111
Şekil 4.39. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	113
Şekil 4.40. Farklı oranlarda (Co-Cs) ikili metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde hidrojen hacmi - zaman değişimi (%3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C).....	114
Şekil 4.41. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Cs) ikili metalik karışımı gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C).....	115
Şekil 4.42. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C) NaOH derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	116
Şekil 4.43. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	117
Şekil 4.44. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (50 mg katalizör, %3 NaOH, 30°C) NaBH_4 derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	118
Şekil 4.45. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 50 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	119
Şekil 4.46. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında (1/T) ile $\ln k$ arasındaki değişim: (a) n'inci dereceden modeli, (b) Langmuir-Hinshelwood modeli, (c) (1/T) ile $\ln K_{\text{ads}}$ değişimi.....	120
Şekil 4.47. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında yeniden kullanılabilirlik döngü sayısına bağlı hidrojen üretim hızı değişimi (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 30°C).....	122
Şekil 4.48. a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ 'FTIR spektrumu.....	123
Şekil 4.49. a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ 'XRD kırınım desenleri.....	125
Şekil 4.50. a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ 'FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	126
Şekil 4.51. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün TEM görüntüsü.....	127
Şekil 4.52. CeO_2 nanoparçacıkları ve $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	128
Şekil 4.53. Hazırlanan $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörün XPS spektrumları: (a) genel spektrum, (b) C 1s, (c) Co 2p, (d) B 1s, (e) O 1s, (f) Ce 3d, (g) Fe 2p, (h) Cr 2p.....	130
Şekil 4.54. Farklı oranlarda (Cr-Fe) ikili metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%1 NaOH, %1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C).....	131
Şekil 4.55. Farklı oranlarda (Cr-Fe/Co) üçlü metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%1 NaOH, %1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C).....	132

Şekil 4.56.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında (a) NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaBH ₄ , 100 mg katalizör, 30°C) ve (b) KBH ₄ hidrolizi için ((%1 KBH ₄ , 100 mg katalizör, 30°C) NaOH ve KOH derişimlerinin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	133
Şekil 4.57.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaOH, %1 NaBH ₄ , 30°C) b) KBH ₄ hidroilizi için (%1 KOH, %1 KBH ₄ , 30°C) hidrojen hacminin katalizör miktarıyla değişimi.....	135
Şekil 4.58	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH ₄ hidrolizi için NaBH ₄ (100 mg katalizör, %1 NaOH, 30 °C) b) KBH ₄ hidroilizi için (50 mg katalizör, %1 KOH, 30°C) NaBH ₄ ve KBH ₄ derişimlerinin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	137
Şekil 4.59.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaOH, %1 NaBH ₄ , 100 mg katalizör) b) KBH ₄ hidroilizi için (%1 KOH, %1 KBH ₄ , 50 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	138
Şekil 4.60.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında (1/T) ile ln k arasındaki değişim: (a) NaBH ₄ hidrolizi, (b) KBH ₄ hidrolizi.....	139
Şekil 4.61.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaBH ₄ , %7 NaOH, 100 mg katalizör, 30 °C) b) kBH ₄ hidrolizi için (%1 KOH, %1 KBH ₄ , 50 mg katalizör, 30°C) yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi.....	141
Şekil 4.62.	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında yeniden kullanılabilirlik deneyleri sonrası FTIR analizi: (a) NaBH ₄ hidrolizi, (b) KBH ₄ hidrolizi.....	143
Şekil 4.63.	a) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ b) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ /(Cr-Fe/Co)'nin FTIR spektrumu.....	144
Şekil 4.64.	a) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ b) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ /(Cr-Fe/Co)'nin XRD kırınım deseni.....	146
Şekil 4.65.	a-b) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ c-d) CeVO ₄ @Fe ₃ O ₄ @Cr-Fe/Co'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	148
Şekil 4.66.	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında örneklerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	150
Şekil 4.67.	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında XPS spektrumu: (a) genel spektrum, (b) Ce 2p, (c) Co 2p, (d) Fe 2p, (e) O 1s, (f) Cr 2p, (g) C 1s, (h) V 2p.....	151
Şekil 4.68.	Farklı oranlarda (Cr-Fe/Co) üçlü metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH ₄ hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%3 NaOH, %1 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 30°C).....	153
Şekil 4.69.	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 30 °C) NaOH derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	154
Şekil 4.70.	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH ₄ hidrolizi için (%1 NaBH ₄ , %3 NaOH, 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	155

	Sayfa
Şekil 4.71. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (50 mg katalizör, %3 NaOH, 30°C) NaBH_4 derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	156
Şekil 4.72. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 100 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	157
Şekil 4.73. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında (1/T) ile $\ln k$ arasındaki değişim: (a) n'inci dereceden modeli, (b) Langmuir–Hinshelwood modeli.....	158
Şekil 4.74. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokatalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 100 mg katalizör, 30°C) yeniden kullanabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi.	160



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fosil Yakıtların Çevre ve Sağlık Üzerindeki Etkileri.....	12
Çizelge 2.2 Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	17
Çizelge 2.3 Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri ve özellikleri.....	20
Çizelge 2.4 Termal enerji depolama için bazı kompleks hidrürler.....	23
Çizelge 2.5 NaBH ₄ 'ün Hidrojen Depolama Ortamı Olarak Fizikokimyasal Özellikleri.....	25
Çizelge 2.6 KBH ₄ 'nin Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerinin Özeti.....	28
Çizelge 2.7 Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırması.....	36
Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.....	45
Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılan cihaz listesi.....	45
Çizelge 4.1 Fe ₃ O ₄ manyetik nanoparçacıkların spesifik analizi.....	56
Çizelge 4.2 Hazırlanan Fe ₃ O ₄ manyetik nanoparçacıklarına BET sonuçları..	59
Çizelge 4.3 Fe ₃ O ₄ nanoparçacığın varlığında NaBH ₄ metanolizine ait termodinamik parametreler.....	65
Çizelge 4.4 Fe ₃ O ₄ manyetik nanoparçacıklarının katalitik performansının literatürde verilen diğer katalizörlerle karşılaştırılması.....	65
Çizelge 4.5 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün XRF sonuçları.....	74
Çizelge 4.6 Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo nanoparçacıklarının BET sonuçları.....	76
Çizelge 4.7 NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizi için teorik ve deneysel H ₂ kapasiteleri.....	84
Çizelge 4.8 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün literatürde verilen Co, Mo ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması.....	87
Çizelge 4.9 NaBH ₄ ve KBH ₄ hidrolizinde tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonrası Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün BET sonuçları.....	89
Çizelge 4.10 Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Cr'nin BET özgül yüzey alanları.....	96
Çizelge 4.11 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörünün literatürde verilen Co, Cr ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması.....	105
Çizelge 4.12 Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ ve Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ /Co-Cs nanoparçacıklarının BET sonuçları.....	112
Çizelge 4.13 Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ /Co-Cs ve literatürde verilen Co, ve Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması.....	121
Çizelge 4.14 CeO ₂ ve CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanoparçacığının BET sonuçları.....	128
Çizelge 4.15 CeO ₂ @(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü ve literatürde verilen Co, Co, Fe ve CeO ₂ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması.....	140
Çizelge 4.16 Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ manyetik nanokompoziti ve Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün BET sonuçları.....	149
Çizelge 4.17 Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü ve literatürde verilen Co, Co, Fe ve Fe ₃ O ₄ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması.....	158

SİMGELER VE KISALTMALAR

KISALTMALAR

NaBH₄	Sodyum borhidrür
KBH₄	Potasyum borhidrür
NaBO₂	Sodyum metaborat
KBO₂	Potasyum metaborat
BO₄	Tetrahedral borat
NaOH	Sodyum hidroksit
H₂O	Su
CH₃COOH	Asetik asit
C₂H₆O	Etanol
C₂H₆O₂	Etilen glikol
Na₃C₆H₅O₇	Trisodyum sitrat
C₂H₃NaO₂	Sodyum asetat
NH₃	Amonyak
FeCl₃·6H₂O	Demir (III) klorür heksahidrat
FeSO₄·7H₂O	Demir (II) sülfat heptahidrat
CoCl₂·6H₂O	Kobalt (II) klorür heksahidrat
Cr(NO₃)₃·9H₂O	Krom (III) nitrat nonahidrat
MoCl₅	Molibden (V) klorür
NH₄VO₃	Amonyum metavanadat
Ce(CH₃COO)₃·nH₂O	Sezyum asetat hidrat
SiC₃H₂₀O₄	TEOS (Tetraetil ortosilikat)
Fe₃O₄	Manyetit (demir oksit)
SiO₂	Silisyum oksit, Silika
Al₂O₃	Alümina
CeO₂	Seryum oksit
CeVO₄	Seryum vanadat
Mo	Molibden
Co	Kobalt
Al	Alüminyum
Cr	Krom
Ni	Nikel
Cs	Sezyum
Si	Silisyum
Ce	Seryum
Fe	Demir
V	Vanadyum
O	Oksijen
C	Karbon
Co₃O₄	Kobalt oksit
MoO₂	Molibden(IV) oksit
MoO₃	Molibden(VI) oksit
Cr₂O₃	Krom(III) oksit
Cr₃O₄	Krom(II,III) oksit
CsO₂	Sezyum(IV) dioksit

Cs₃O	Sezyum(I) oksit
Ru	Rutenyum
MgH₂	Magnezyum hidrür
AlH₃	Alüminyum hidrür
NaAlH₄	Sodyum alanat
LiBH₄	Lityum borhidrür
RbBH₄	Rubidyum borhidrür
CsBH₄	Sezyum borhidrür
M(BH₄)_n	Genel borhidrür formülü
LH₂	Sıvı hidrojen (Liquid Hydrogen)
Mg₂FeH₆	Magnezyum-demir hidrür
Na₂CO₃	Sodyum karbonat
MgO	Magnezyum oksit
Ar	Argon
N₂	Azot gazı
CH₄	Metan
H₂	Hidrojen gazı
¹H	Protiyum
²H	Döteryum
³H	Tritiyum
Pnma	Ortorombik kristal sistemine ait uzay grubu
P4₂/nmc	Tetragonal kristal sistemine ait uzay grubu
B₂H₆	Diboran
NaB(OCH₃)₄	Sodyum tetrametoksiborat
KB(OCH₃)₄	Potasyum tetrametoksiborat
[B(OCH₃)₃]	Trimetil borat
NaOCH₃	Sodyum metoksit
KBO₂·1.5H₂O	Potasyum metaborat hidrat
KBO₂	Potasyum metaborat
B(CH₃)₃	Trimetil borat
CH₃OH	Metanol
B₄O₇²⁻	Tetraborat iyonu
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
hkl	Kristal düzlemi indeksleri
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
FWHM	Full Width at Half Maximum
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresans Analizi (X-Ray Fluorescence)
BET	Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı analizi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
CNT	Karbon nanotüpler
CNS	Karbon nanoküreler
TOFg@CFC	Karbon fiber destekli grafen kompoziti
MOF	Metal–Organik İskelet (Metal–Organic Framework)
COF	Kovalent Organik İskelet (Covalent Organic Framework)

ZIF-8	Zeolitik İmidasolat İskelet-8
NaCl	Sodyum klorür
HPCM	Hiyerarşik gözenekli karbon mikroküreler
MWAC	Manyetik aktif karbon
GO	Grafen oksit
NiO	Nikel oksit
Fm$\bar{3}$m	Kübik kristal sisteminin uzay grubu
CO₂	Karbondioksit
SO_x	Kükürt oksitler
NO_x	Azot oksitler
PM	Partikül madde
NSO	Azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) içeren organik bileşikler
CH₄	Metan
bp NZ	British Petroleum Net Zero senaryosu
Shell Sky 2050	Shell şirketinin 2050 karbon nötr senaryosu
ExxonMobil	Exxon Mobil Corporation (enerji şirketi)
EIA	U.S. Energy Information Administration
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
G20 ülkeleri	Group of Twenty (Yirmiler Grubu)

KISALTMALAR

Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
nm	Nanometre
HGR	Hidrojen Üretim Hızı (Hydrogen Generation Rate) ml / g _{kat} dk.
TOF	Devir frekansı (Turnover Frequency, mol H ₂ / mol metal dk)
m_{cat}	Katalizör kütlesi (g)
E_a	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
T	Çözelti sıcaklığı (K)
r_A	Hidrojen üretim hızı (mol/dk)
C	Derişim (mol/L)
k	Sıcaklığa bağlı hız sabiti
n	Reaksiyon derecesi
K	Hız sabiti
A	Arrhenius ön-eksponansiyel faktörü (L/ mol s)
1/T	Sıcaklığın tersi (K ⁻¹)
β	Teorik hidrojen kapasitesi (wt%)
ΔH	Dehidrojenasyon reaksiyon entalpisi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (J/mol K)
ΔG°	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
λ	X-ışını kaynağının dalga boyu
β (FWHM)	Kırınım pikinin tam genişliği (Full Width at Half Maximum)
θ	Kırınım açısının yarısı (°)
d	Kristalit boyutu (nm)
a, b, c	Kristal kafes parametreleri (Å)
°C	Santigrat derece
°F	Fahrenheit
cm³/g	Özgül hacim birimi
m²/g	Özgül yüzey alanı birimi
nm	Nanometre
μm	Mikrometre
%	Yüzde oranı
Sa.	Saat
dk.	Dakika
s	Saniye
kPa	Kilopaskal 1 kPa = 1000 Pa = 1 kN/m ²)
MPa	Megapaskal (1 MPa = 10 ⁶ Pa = 10 bar)
2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 1s	Elektron orbitallerinin XPS enerji seviyeleri

1. GİRİŞ

21. yüzyılda enerji talebinin hızla artması, fosil yakıtların sürdürülemez kullanımını ve buna bağlı olarak çevresel sorunların derinleşmesini gündeme getirmiştir. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıt kaynakları, küresel enerji üretiminin büyük bir bölümünü karşılarsa da, bu kaynakların sınırlı rezervlere sahip olması ve yanma sonucu karbondioksit (CO_2), azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x) ve partikül madde (PM) gibi kirletici gazların salınması, ciddi çevresel ve ekonomik sorunlara yol açmaktadır. Bu durum, enerji üretiminde karbonsuzlaşma (decarbonization) hedeflerinin önemini artırmış ve yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgâr, biyokütle, hidroelektrik vb.), çevre dostu olmalarına karşın süreklilik ve depolama sorunları nedeniyle tek başlarına enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini garanti edememektedir. Bu noktada, hidrojen enerjisi, yüksek enerji yoğunluğu (120–142 MJ/kg), çevre dostu doğası ve yakıt hücreleriyle uyumluluğu sayesinde geleceğin enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen, yanma sonucunda yalnızca su (H_2O) ürettiği için sıfır karbon salımlı enerji dönüşümü sağlamakta, ve böylece hem temiz enerji üretimi hem de karbon nötrlüğü hedefleri açısından stratejik bir rol üstlenmektedir.

Bununla birlikte, hidrojen enerjisinin yaygın kullanımının önünde iki temel engel bulunmaktadır: depolama ve taşıma. Gaz fazındaki hidrojen, düşük yoğunluğu nedeniyle yüksek basınçta (350–700 bar) veya çok düşük sıcaklıklarda (-253°C) sıvılaştırılmış halde depolanmak zorundadır. Bu durum hem enerji kaybına hem de güvenlik risklerine yol açmaktadır. Dolayısıyla, hidrojenin kimyasal bileşikler aracılığıyla güvenli ve yüksek yoğunlukta depolanması, enerji dönüşüm sistemlerinde daha uygulanabilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır.

Bu kapsamda bor hidrür bileşikler (örneğin NaBH_4 , KBH_4 , LiBH_4 gibi kompleks metal hidrürler), yüksek hidrojen içeriği (%10–12 H_2) ve kontrollü şekilde hidroliz veya metanoliz yoluyla hidrojen serbest bırakabilme özellikleri nedeniyle öne çıkan hidrojen taşıyıcı malzemelerdir. Özellikle sodyum borhidrür (NaBH_4), yüksek kararlılığı, toksik olmaması ve güvenli taşınabilirliği sayesinde hidrojen depolama ve üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir. NaBH_4 'ün su veya alkol ortamında katalitik hidrolizi ile teorik olarak 1 mol NaBH_4 'ten 4 mol H_2 gazı elde edilebilmektedir. Ancak bu reaksiyon, uygun bir katalizör olmadan oldukça yavaş gerçekleşmektedir.

Katalizör, borhidrürlerin hidrolizinde reaksiyon hızını belirleyen en kritik faktördür. Günümüzde kullanılan geleneksel katalizörlerin büyük bir kısmı değerli metal (Pt, Ru, Pd, Rh) tabanlıdır ve yüksek maliyetleri nedeniyle endüstriyel uygulamalar açısından ekonomik değildir. Bu nedenle, düşük maliyetli, çevre dostu, yüksek etkinliğe sahip ve yeniden kullanılabilir katalizörlerin geliştirilmesi, hidrojen üretim teknolojilerinin ticarileşmesi açısından temel bir gereklilik haline gelmiştir.

Bu bağlamda, manyetik nanokatalizörler, hem yüksek katalitik aktivite hem de kolay geri kazanılabilirlik özellikleri nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Özellikle manyetit (Fe_3O_4) tabanlı nanokatalizörler, manyetik çekirdek-kabuk yapıları sayesinde reaksiyon sonrası dış manyetik alanla kolayca ayrılabilmekte, böylece hem zaman hem maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu tür sistemlerde, Fe_3O_4 çekirdeği üzerine kaplanan metal oksit destekler (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , CeVO_4) katalitik kararlılığı artırmakta, yüzey alanını genişletmekte ve aktif metal dağılımını homojen hale getirmektedir. Ayrıca, bimetalik (ör. Co-Mo, Co-Cr, Co-Cs) katkılar, sinerjik etkileşimleri sayesinde aktif merkezlerin elektron yoğunluğunu değiştirerek reaksiyon kinetiğini hızlandırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ilk kez sentezlenen Fe_3O_4 tabanlı manyetik nanoparçacıklar ve bunların farklı metal oksit destekli nanokompozit türevleri ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$, $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$), NaBH_4 ve KBH_4 'ün hidroliz ve metanoliz reaksiyonları yoluyla hidrojen üretiminde etkin katalizörler olarak değerlendirilmiştir.

Çalışma kapsamında, tüm katalizörler hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiş ve yapısal, morfolojik, elementel ve yüzey özellikleri ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. XRD, FTIR, BET, FE-SEM, EDX, XRF ve TEM analizleri, sentezlenen nanokompozitlerin yüksek kristalin yapı, homojen morfoloji ve geniş yüzey alanına sahip olduklarını göstermiştir.

Elde edilen deneysel bulgular, geliştirilen nanokompozit katalizörlerin NaBH_4 ve KBH_4 hidroliz reaksiyonlarında yüksek hidrojen üretim hızı (HGR) ve düşük aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Fe_3O_4 çekirdeğinin kazandırdığı manyetik özellik sayesinde katalizörler, reaksiyon sonrasında harici bir manyetik alan kullanılarak kolaylıkla geri kazanılmış ve altı veya daha fazla döngü boyunca yüksek katalitik etkinliğini korumuştur.

Bu çalışma ile geliştirilen manyetik nanokompozit katalizörler, literatürde yer alan mevcut sistemlere kıyasla daha düşük enerji gereksinimi ve daha yüksek yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Bu bulgular, katalizörlerin yüksek kararlılık, düşük maliyet, çevre dostu bileşim ve geri dönüştürülebilirlik gibi avantajlarıyla, bor hidrürlerden hidrojen üretimi için yenilikçi ve sürdürülebilir bir çözüm sunduğunu kanıtlamaktadır.

Manyetik nanokatalizörlerin bu özellikleri, yalnızca laboratuvar ölçeğinde hidrojen üretimi açısından değil, aynı zamanda endüstriyel ölçekte sürekli akışlı reaktör sistemlerine (continuous flow reactors) entegrasyonu bakımından da büyük önem taşımaktadır. Böylece, hidrojen üretim süreçleri hem enerji verimliliği hem de sürdürülebilirlik ve geri kazanılabilirlik prensipleri açısından optimize edilebilir hale gelmiştir.

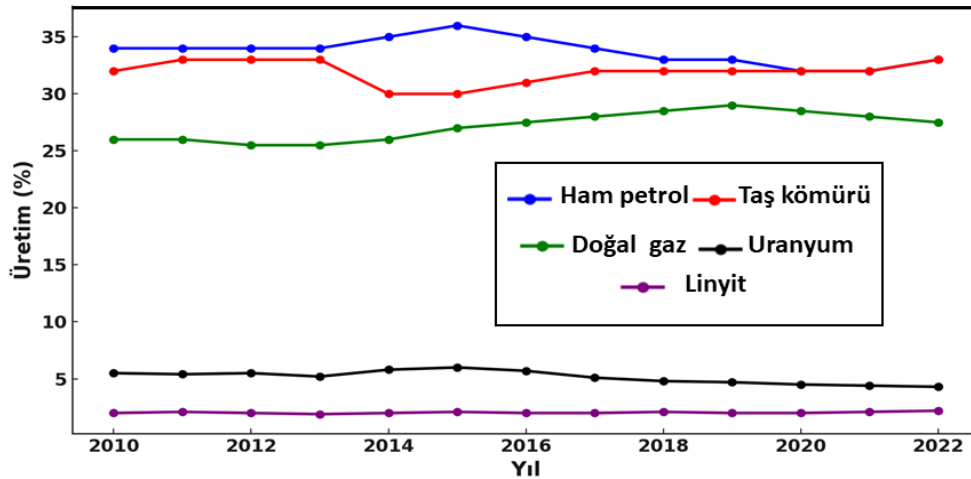


2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Enerji: Kavramsal Çerçeve ve Küresel Durum

Enerji, iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmakta ve kaynağına veya biçimine bağlı olarak potansiyel (depolanmış) ve kinetik (hareket) enerji gibi çeşitli türlere ayrılmaktadır (Fanchi, 2023). Küresel enerji talebi, nüfus artışı ve sanayileşmenin etkisiyle düzenli bir artış eğilimi göstermektedir. Nitekim British Petroleum (BP) istatistiklerine göre küresel enerji tüketimi 1995 yılında 8588,9 milyon ton (Mto) iken, 2015 yılında 13147,3 Mto seviyesine ulaşarak kayda değer bir yükseliş sergilemiştir (Ahmad ve Zhang, 2020). Enerji arz güvenliğinin önemini gösteren güncel bir örnek, Rusya–Ukrayna savaşıdır. Bu süreçte Avrupa Birliği (AB), toplam gaz ihtiyacının %40'ından fazlasını ithal etmiş, bunun yaklaşık %45'ini doğrudan kullanmıştır (Farghali ve diğ., 2023).

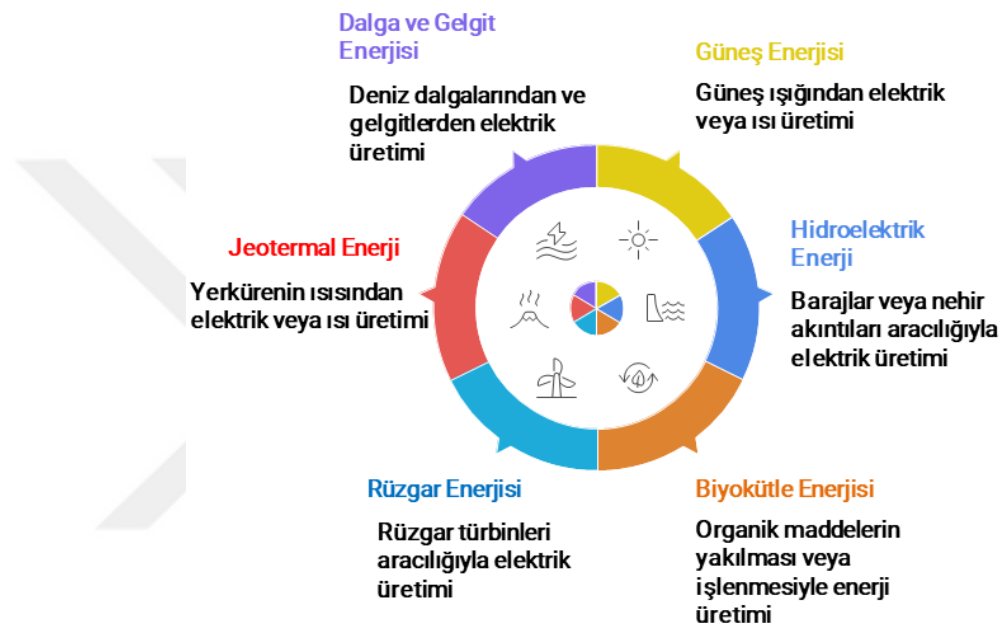
Enerji kaynakları genel olarak yenilenemez ve yenilenebilir olmak üzere iki temel kategoriye ayrılmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yanı sıra uranyum ve linyiti de kapsamaktadır. 2012–2022 yılları arasında bu kaynaklara dayalı enerji üretiminde, ham petrolün payı %34,3, taşkömürünün %32,3, doğal gazın %25,7, uranyumun %5,6 ve linyitin %2,2 olarak hesaplandığı görülmektedir (Şekil 2.1) (Mekuye ve diğ., 2024).



Şekil 2.1. 2010–2022 döneminde fosil yakıt bazlı enerji değişimi (Mekuye ve diğ., 2024)

Buna karşılık, Şekil 2.2’de gösterildiği üzere yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir enerji üretiminde temel bir rol üstlenmektedir. Bu kapsamda güneş enerjisi,

güneş ışığından elektrik veya ısı elde edilmesini sağlarken; hidroelektrik enerji, barajlar ya da nehir akıntıları aracılığıyla elektrik üretimine olanak tanımaktadır. Biyokütle enerjisi ise organik maddelerin yakılması veya işlenmesi yoluyla enerji sağlamakta; rüzgar enerjisi rüzgar türbinleri aracılığıyla elektrik üretimine katkıda bulunmaktadır. Jeotermal enerji, yerkürenin ısısından elektrik veya ısı üretimini mümkün kılarken; dalga ve gelgit enerjisi de deniz dalgaları ile gelgit hareketlerinden elektrik elde edilmesini sağlayan diğer önemli bir kaynağı temsil etmektedir (Mekuye ve diğ., 2024).



Şekil 2.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarına genel bakış (Mekuye ve diğ., 2024)

2.2. Fosil yakıtlar

Yenilenemez enerji kaynaklarından birisi olan fosil yakıt, hidrokarbon içeren ve ölü bitki ile hayvanların yer altında, basınç ve ısı altında yüz milyonlarca yıl boyunca ayrışmasıyla oluşan bir maddedir (Mekuye ve diğ., 2024). Temel olarak fosil yakıtlar, kömür, doğal gaz ve petrol olarak üçe ayrılmaktadır.

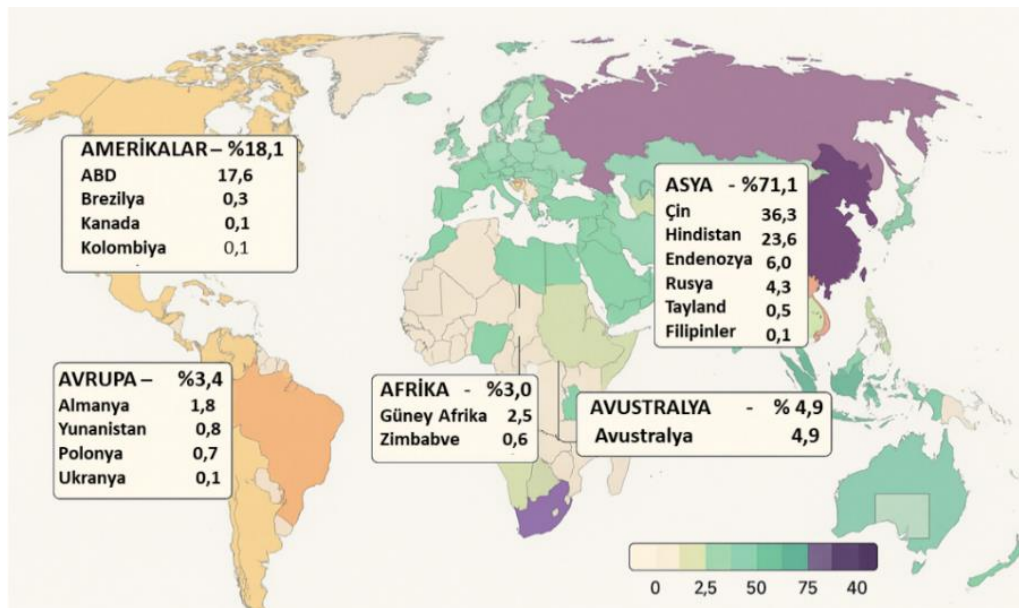
2.2.1. Kömür

Kömür, başlıca karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan; milyonlarca yıl boyunca diyajenez ve metamorfizma süreçlerinden geçmiş eski bitki materyalinden meydana gelen kompleks yapıda doğal bir kaynaktır. Yanıcı, organik, tortul bir kayaç olup kaya katmanları içinde tabakalar veya damarlar halinde bulunmaktadır. Kömür, karbon içeriği

ve enerji potansiyeline göre turba ile antrasit arasında değişen türlere ayrılmakta olup, kömürleşme derecesi, bitki materyalinden kömüre dönüşümün seviyesini göstermektedir (Chiche, 1984; D. Gupta ve Saxena, 2019; Speight, 2019).

Kömür türleri genel olarak humik ve sapropelik olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Humik kömürler turba kökenli olup makeral-mineral karışımı ile karakterize edilirken, sapropelik kömürler organik çamurdan türemektedir. Bu türler, tortulaşma ortamına bağlı olarak alokton veya otokton biçiminde de sınıflandırılabilir (O’Keefe ve diğ., 2013).

Şekil 2.3’te gösterildiği üzere, kömür rezervlerinin küresel dağılımı oldukça dengesizdir; Asya, dünya toplam rezervlerinin %71,1’ini barındırmakta olup bu bölgede Çin %36,6 ile en büyük paya sahiptir; Hindistan %23,6 ile ikinci sırada yer almaktadır. Endonezya (%6) ve Rusya (%4,3) da önemli rezervlere sahiptir. Tayland ve Filipinler’de ise daha küçük rezervler bulunmaktadır. Amerika kıtası dünya kömür rezervlerinin %17,6’sına sahiptir ve bu payın büyük kısmı ABD kaynaklıdır. Ayrıca Brezilya, Kanada ve Kolombiya da daha küçük katkılar sağlamaktadır. Avrupa’da Almanya (%1,8), Yunanistan (%0,8), Polonya (%0,7) ve Ukrayna (%0,1) başlıca rezervlere sahiptir ve bölgenin toplam payı %3,4’tür. Avustralya %4,9, Afrika ise %3’lük bir paya sahiptir; Afrika’da rezervlerin çoğu Güney Afrika (%2,5) ve Zimbabve’ye (%0,6) aittir.



Şekil 2.3. Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (Sribna ve diğ., 2019)

Bu dağılım, özellikle Çin ve Hindistan'ın küresel kömür rezervlerinde baskınlığını ortaya koymakta ve bu ülkelerin enerji üretimi ile sanayi faaliyetlerinde kömüre olan yüksek bağımlılığını yansıtmaktadır. Öte yandan rezervleri sınırlı olan bölgeler, örneğin Avrupa ve Afrika, enerji jeopolitiği ve ticaret dinamiklerini şekillendirecek biçimde ithalata veya alternatif enerji kaynaklarına daha fazla yönelmektedir (Sribna ve diğ., 2019).

2.2.2. Doğal Gaz

Doğal gaz, başlıca metandan oluşan bir hidrokarbon karışımıdır. Metan oranı %75 ile %98 arasında değişmekte olup, bileşiminde ayrıca çeşitli yüksek alkanlar ve küçük miktarlarda karbondioksit, azot, hidrojen sülfür ve helyum bulunmaktadır (Bajohr ve diğ., 2016; Kaur, 2024). Bu kaynak, milyonlarca yıl boyunca yerkabuğu altında yoğun ısı ve basınca maruz kalan organik maddelerin ayrışması sonucu oluşmakta ve genellikle geçirimsiz kaya tabakaları altında yer alan gözenekli yapılarda birikmektedir (Breeze, 2016; Qadrdan ve diğ., 2019; Schwochow, 2010).

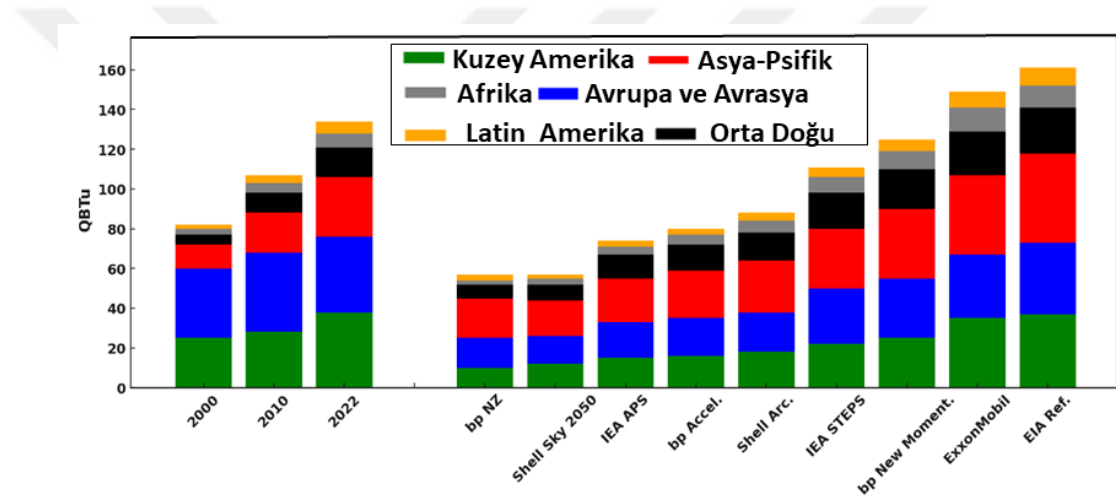
Kömür ve petrole kıyasla daha düşük karbon emisyonuna sahip olması, doğal gazı “en temiz fosil yakıt” konumuna taşımaktadır. Bu özelliği, küresel ölçekte sürdürülebilir enerji sistemlerine geçiş sürecinde doğal gazı kritik bir kaynak haline getirmiştir (Kaur, 2024; Naumenko-Dèzes ve diğ., 2022).

Küresel enerji arzında stratejik bir rol üstlenen doğal gazın çıkarılması, işlenmesi ve dağıtım süreçleri, teknolojik gelişmeler ve jeopolitik faktörlerin etkisiyle zaman içinde önemli değişimler geçirmiştir. 2000–2022 yılları arasında doğal gaz talebi, sanayileşme, kentleşme ve kömüre göre daha çevreci bir seçenek olarak değerlendirilmesi sayesinde kayda değer bir artış göstermiştir. Güncel projeksiyonlar, bölgesel farklılıklara rağmen bu artışın sürdüğünü ve doğal gazın küresel enerji yapısındaki kritik konumunu koruduğunu ortaya koymaktadır.

Geleceğe ilişkin öngörüler, özellikle sanayi kapasitesi, nüfus artışı ve enerji ihtiyacının etkisiyle, başta Kuzey Amerika ve Asya-Pasifik bölgelerinde doğal gaza olan bağımlılığın devam edeceğini göstermektedir. Nitekim British Petroleum Net Zero (bp NZ) ve Shell Sky 2050 senaryoları, karbonsuzlaşma hedefleri doğrultusunda doğal gaz talebinde azalma öngörürken; ExxonMobil ve EIA Ref. senaryoları, politika

müdahalelerinin sınırlı kalması halinde sürekli büyüme beklentisini ortaya koymaktadır. Özellikle Asya-Pasifik bölgesi, ekonomik büyüme ve altyapı yatırımları sayesinde talep artışının merkezinde yer almaktadır. Avrupa ve Avrasya ise daha geniş kapsamlı enerji çeşitlendirme stratejilerinin bir parçası olarak doğal gaz kullanımına yönelmektedir.

Bununla birlikte, yenilenebilir enerji entegrasyonunun hızı, politika değişimleri ve teknolojik ilerlemeler, gelecekteki doğal gaz talebine ilişkin önemli belirsizlikler oluşturmaktadır. Şekil 2.4'te gösterildiği üzere, söz konusu projeksiyonlar enerji talebini karşılama gerekliliği ile çevresel etkilerin azaltılması arasındaki dengeye işaret etmekte ve sürdürülebilir enerji çözümleri için yenilikçi yaklaşımların önemini vurgulamaktadır (Raimi ve diğ., 2024).



Şekil 2.4. Dünya doğal gaz talebine ilişkin senaryo projeksiyonları (Raimi ve diğ., 2024)

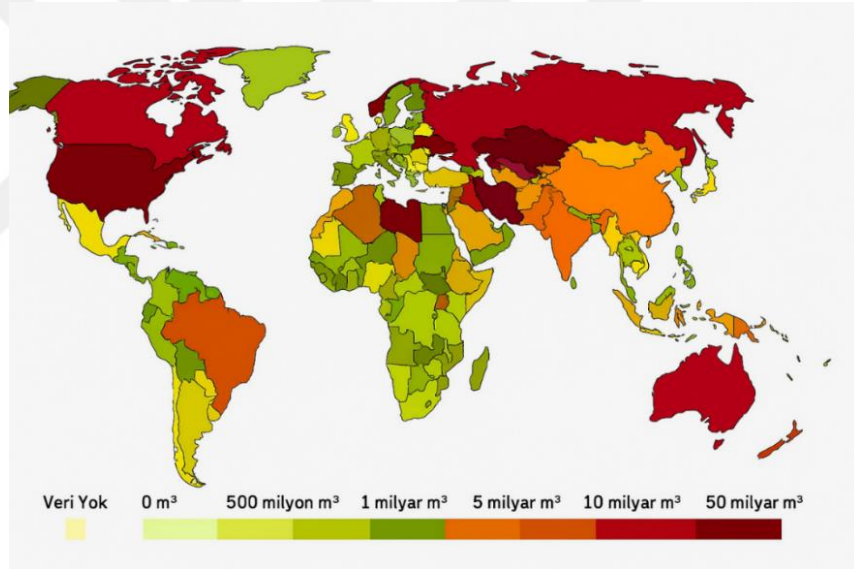
2.2.3. Petrol

Petrol, yaygın olarak ham petrol olarak adlandırılan, hidrokarbonlar ve çeşitli organik bileşiklerden oluşan karmaşık bir karışımdır. Milyonlarca yıl boyunca tortul tabakalar altında gömülü kalan deniz canlılarının kalıntılarının ısı ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelmektedir (Bierkens ve Geerts, 2014; Grimm ve diğ., 2017).

Petrolün kimyasal bileşimi çıkarıldığı bölgeye göre farklılık gösterebilmekte; asfaltlar (reçineler ve asfaltlar), NSO heteroatomik bileşikler ve eser miktarda vanadyum, nikel, demir ve bakır gibi metalleri içermektedir. Yapısında aromatikler (%3–30), sikloalkanlar (%30–60) ve alkanlar (%15–60) değişen oranlarda bulunmaktadır (Adebiyi, 2022). Bu özellikler, hem tüketim kalıplarını hem de küresel enerji piyasalarının işleyişini doğrudan etkilemektedir.

Küresel petrol rezervleri belirli coğrafi bölgelerde yoğunlaşmıştır. Orta Doğu, Kuzey Amerika ve Rusya bu bağlamda öne çıkan bölgelerdir. Orta Doğu, dünya petrol ve gaz rezervlerinin önemli bir bölümünü barındırmakta olup, bu rezervler ağırlıklı olarak Jura–Kretase döneminde oluşmuş karbonat rezervuarlarında yer almaktadır (Al-Shuhail ve diğ., 2020; You-Xing, 2012). Kuzey Amerika, özellikle ABD, geleneksel olmayan kaynaklardan kaya gazı ve ağır petrol ileri teknolojilerle üretim yaparak öne çıkmaktadır. Rusya ise Batı Sibirya Havzası'ndaki büyük rezervleri sayesinde küresel enerji piyasalarında stratejik bir rol oynamaktadır (Wang ve diğ., 2016).

Şekil 2.5'te gösterildiği üzere, petrol rezervlerinin bölgesel dağılımı ciddi farklılıklar içermektedir. Orta Doğu, özellikle Suudi Arabistan, İran ve Irak 10 milyar m³'ün üzerindeki rezervleri ile öne çıkarken, Rusya da benzer biçimde geniş rezervlere sahip başlıca merkezlerden biridir.



Şekil 2.5. Dünyaki petrolün kanıtlanmış rezervlerinin dağılımı (Our World in Data, 2021)

İkincil rezerv sahipleri arasında Kanada ve Venezuela (5–10 milyar m³), Nijerya, Libya ve Brezilya gibi ülkeler (1–5 milyar m³) yer almaktadır. Buna karşılık, Avrupa, Afrika'nın bazı bölgeleri ve Güneydoğu Asya'da rezerv miktarları görece düşüktür. Bu farklılık, rezerv açısından zengin bölgelerin küresel enerji ve ticaret dengeleri üzerindeki etkisini pekiştirmektedir. Ayrıca, ithalatçı ülkeler bu rezerv zenginliğine sahip bölgelere bağımlı hale gelmekte; bu durum hem ekonomik ilişkileri hem de dış politikaları şekillendiren temel etkenlerden biri olmaktadır.

2.2.4. Fosil yakıtların çevresel, ekonomik ve sosyal olumsuz etkileri

Kömür, doğal gaz ve petrol, küresel sanayileri ve ekonomileri desteklemede kritik bir rol oynamakla birlikte; çevre, insan sağlığı ve doğal ekosistemlerin sürdürülebilirliği üzerindeki olumsuz etkilerinin de incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Kömürün yanması, hava ve su kirliliğine sebep olan önemli bir çevresel kirlilik kaynağıdır. Kömür yakıldığında karbondioksit (CO₂), kükürt oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x), partikül madde (PM) ve ağır metaller gibi çok sayıda kirletici açığa çıkmakta, bu durum ciddi çevresel sonuçlar doğurmaktadır (Castleden ve diğ., 2011; Hendryx ve diğ., 2020; Munawer, 2017). Bu emisyonlar, yalnızca atmosferi değil, aynı zamanda toprağı ve su kaynaklarını etkileyerek asit yağmurlarına ve çevresel tahribata yol açmaktadır.

Ayrıca, kömür madenciliğı ve çıkarma faaliyetleri, habitat tahribatına ve biyolojik çeşitlilik kaybına yol açarak çevresel bozulmayı daha da artırmaktadır (Miller, 2005; Rauner ve diğ., 2020). Kömür yanmasının yan ürünü olan kömür külünün bertarafı da ek çevresel riskler taşımakta; kül içeriğindeki toksik maddeler yeraltı ve yüzey sularına sızarak su kalitesini ve sucul yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir (Şekil 2.6) (Gasparotto ve Martinello, 2020; Hendryx ve diğ., 2020).



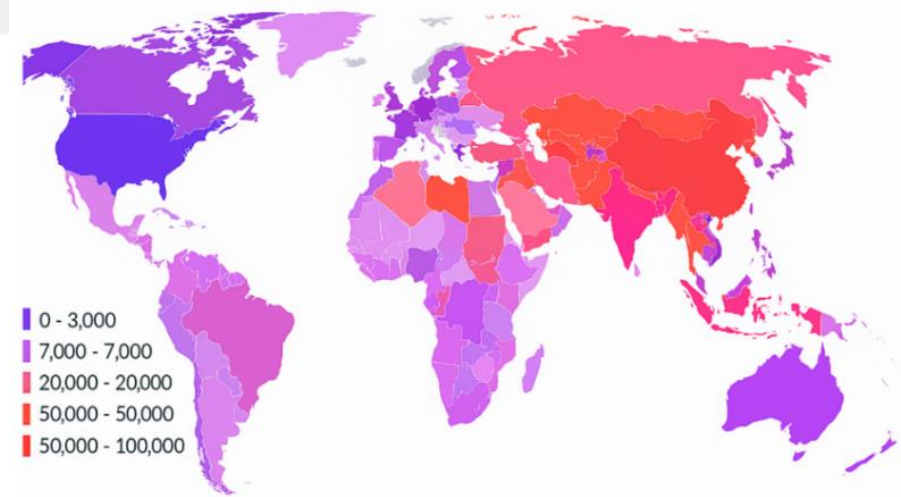
Şekil 2.6. Kömür kullanım sürecinin halk sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri (Hendryx ve diğ., 2020)

Diğer fosil yakıtlara kıyasla daha temiz bir alternatif yakıt kabul edilen doğal gaz, başta metan ve karbondioksit olmak üzere sera gazı emisyonlarına önemli ölçüde sebep olmaktadır. Metan, güçlü bir sera gazı olup doğal gazın çıkarılması ve taşınması sırasında atmosfere salınmaktadır. Doğal gaz yakıldığında kömür ve petrole kıyasla daha az CO₂

salınımı gerçekleşse de metan sızıntısı kontrol altına alınmadığı takdirde iklim değişikliği üzerindeki toplam etkisi ciddi boyutlara ulaşabilmektedir. Nitekim araştırmalar, doğal gazın ancak metan sızıntısının %3 ile %6 arasında tutulması halinde tercih edilebilir bir seçenek olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir (Rodhe, 1990).

Ancak, doğal gazın bir geçiş yakıtı olarak kullanımının sistemsel etkileri, doğal gaz altyapısına yapılan yatırımların yenilenebilir enerji kaynaklarının benimsenmesini geciktirebilmesi sebebiyle uzun vadeli iklim hedeflerini engelleyebilmektedir (Gürsan ve Gooyert, 2020).

Doğal gazın çıkarılması ve kullanımı, hava ve su kirliliğine de yol açmaktadır. Doğal gaz çıkarımında yaygın olarak uygulanan gaz yakma (flaring) işlemi, atmosfere önemli miktarda CO₂ ve diğer kirlleticilerin salınmasına sebep olmakta; bu durum hava kirliliğine ve buna bağlı sağlık risklerine yol açmaktadır. 2018 yılında, gaz yakma uygulamaları küresel ölçekte 350 milyon ton CO₂ emisyonuna sebep olmuş ve bu durum hava kalitesi ile insan sağlığı üzerinde kayda değer olumsuz etkiler oluşturmuştur (Motte ve diğ., 2021). Ayrıca, doğal gazın yakılması atmosferdeki ozon ve karbondioksit seviyelerini artırarak hava kirliliği artışına ve solunum sağlığı sorunlarına artışına sebep olmuştur (Şekil 2.7) (Sanders ve Davis, 2023).



Şekil 2.7. Doğal gaz yakılmasının insan sağlığı üzerindeki etkisi (Motte ve diğ., 2021)

Petrolün aranması ve üretilmesi, başta sera gazı emisyonları, hava ve su kirliliği ile çevre tahribatı olmak üzere önemli olumsuz etkilere sahiptir. Petrol çıkarımı ve rafinasyonu sırasında CO₂, CH₄ ve uçucu organik bileşiklerin kirleticilerin salınması, atmosfer sıcaklıklarının ve sera gazı yoğunluğunun artmasına yol açarak küresel ısınmayı artırmaktadır. Nijer Deltası gibi bölgelerde sıkça yaşanan petrol sızıntıları, ekosistemlerin

tahribatına, su kaynaklarının kirlenmesine ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına sebep olmaktadır (Buonocore ve diğ., 2023; Jafarinejad, 2017; Jumbo ve diğ., 2023).

Petrol faaliyetlerinin sağlık üzerindeki etkileri derin olup solunum ve kardiyovasküler sağlığı olumsuz etkilemektedir. Petrol rafinerileri ve üretim sahalarından yayılan SO_x , NO_x ve ağır metaller gibi zararlı maddeler, solunum yolu hastalıkları, kardiyovasküler bozukluklar ve diğer sağlık sorunları ile ilişkilidir (Buonocore ve diğ., 2023). Amerika Birleşik Devletleri'nde petrol ve gaz sektöründen kaynaklanan hava kirliliğinin, binlerce astım atağı ve fazla ölümlerle bağlantılı olduğu belirlenmiştir; bu durum söz konusu emisyonların ciddi sağlık sonuçlarını gözler önüne sermektedir (Jumbo ve diğ., 2023). Petrol arama faaliyetlerinden kaynaklanan kirleticilere uzun süreli maruz kalmak, hipertansiyon, diyabet ve nörofizyolojik bozukluklar gibi kronik sağlık sorunlarına da yol açabilmektedir (Çizelge 2.1) (Jumbo ve diğ., 2023).

Çizelge 2.1. Fosil yakıtların çevre ve sağlık üzerindeki etkileri

Fosil Yakıt	Çevresel Etkiler	Sağlık Etkileri
Kömür	- Yanma sonucu CO_2, SO_x, NO_x, PM ve ağır metallerin salınımı → hava ve su kirliliği, - Asit yağmuru oluşumu → ekosistem, toprak ve su kaynaklarında bozulma, - Madencilik faaliyetleri sonucu çevre tahribatı ve biyolojik çeşitlilik kaybı, - Kömür külünün yeraltı ve yüzey sularına toksik madde sızdırması	- Hava kirliliği kaynaklı solunum yolu hastalıkları riskinde artış, - Ağır metallerin biyokümülatif etkileri
Doğal Gaz	- Metan ve CO_2 emisyonları → sera etkisi ve iklim değişikliği, - Gaz yakma (flaring) sonucu yüksek CO_2 ve kirleticiler salınımı (2018'de 350 Mtonne CO_2), - Yanma sonucu atmosferde ozon ve CO_2 seviyelerinin artması, - Su ve hava kirliliği	- Ozon artışı ve hava kirliliğine bağlı solunum rahatsızlıkları, - Gaz yakma kaynaklı toksik gaz maruziyeti sebebiyle sağlık riskleri
Petrol	- CO_2, metan, uçucu organik bileşikler → sera gazı birikimi ve küresel ısınma, - Petrol sızıntıları → ekosistem tahribatı, su kirliliği, biyolojik çeşitlilik kaybı, - Gaz yakma sonucu iklim değişikliği ve asit yağmuru	- Rafineri ve üretim tesislerinden yayılan SO_x, NO_x, ağır metaller → solunum ve kardiyovasküler hastalıklar, - ABD'de petrol-gaz sektörü kaynaklı hava kirliliği → binlerce astım atağı ve erken ölüm, - Uzun süreli maruziyet → hipertansiyon, diyabet, nörofizyolojik bozukluklar

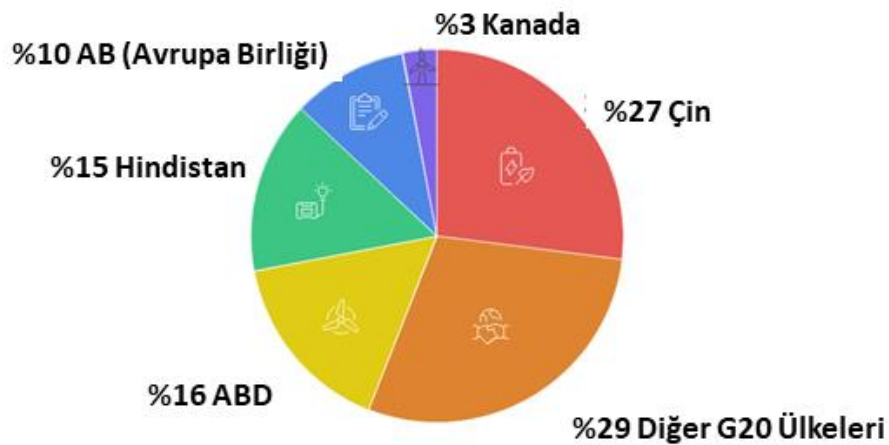
Fosil yakıtların oluşturduğu önemli çevresel ve sağlık sorunları dikkate alındığında, yenilenebilir enerjiye geçişin kritik bir çözüm olduğu görülmektedir. Güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları, bu olumsuz etkileri

azaltabilecek, küresel enerji talebini karşılayabilecek ve çevresel sürdürülebilirliği destekleyebilecek temiz ve sürdürülebilir alternatifler sunmaktadır.

2.3. Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir enerji, güneş ışığı, rüzgâr, yağmur, gelgit, dalga hareketleri ve jeotermal ısı gibi doğal süreçlerle sürekli olarak yenilenen kaynaklardan elde edilen enerji biçimidir. Fosil yakıtların aksine, bu kaynaklar uzun vadede tükenmez olarak değerlendirilmekte ve çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli avantajlar sunmaktadır (Khan ve diğ., 2018; Nehrenheim, 2013).

Yenilenebilir enerji ile fosil yakıtlar arasındaki temel farklar üç ana başlık altında toplanabilmektedir. İlk olarak, yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilirdir; zamanla tükenmeyip gelecek nesiller için kullanılabilir durumdadır (Evans, 2007; Jain ve Dhabas, 2020). İkinci olarak, çevresel etkileri fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür; sera gazı emisyonları neredeyse yoktur ve ekolojik açıdan daha kabul edilebilirdir (Khan ve diğ., 2018; A. Yadav ve Bhagoria, 2018). Üçüncü olarak, merkezî olmayan yapıları sayesinde enerji güvenliğini artırmakta ve şebeke bağımlılığını azaltmaktadır (Scholten, 2017). Küresel ölçekte, yenilenebilir enerjiye geçişte G20 ülkeleri belirleyici bir rol oynamaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. (%) G20 Ülkelerinin Yenilenebilir Enerji Katkıları (Hassan ve diğ., 2024)

Bu ülkeler küresel kapasitenin %85'ini oluşturmakta ve dönüşüm sürecine yön vermektedir. Çin, %27'lik payıyla başı çekerken; ABD %16 ve Hindistan %15 oranında

katkı sunmaktadır. Avrupa Birliği ülkeleri toplam kapasitenin %10'unu sağlamakta, Kanada ise %3'lük paya sahiptir. Avustralya, Rusya ve Brezilya da özgün kaynak yapılarıyla öne çıkmaktadır (Hassan ve diğ., 2024).

2.3.1. Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, iklim değişikliğiyle mücadele, enerji arz güvenliği ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri açısından kritik öneme sahiptir. Bu kapsamda, başlıca yenilenebilir enerji türleri aşağıda detaylı biçimde ele alınmıştır.

2.3.1.1 Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi, rüzgarın kinetik enerjisinin türbinler aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanmaktadır. Yüksek rüzgar potansiyeline sahip bölgelere kurulan türbinler sayesinde konut, ticari ve sanayi alanlarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır (Agarwal ve diğ., 2016; Herbert ve diğ., 2007).

Çevresel avantajları arasında sıfır emisyonla çalışması yer alırken; ekonomik olarak düşük işletme maliyeti ve enerji güvenliğine katkısı ön plana çıkmaktadır. Ancak yüksek ilk yatırım maliyeti, enerji üretimindeki değişkenlik ve şebeke entegrasyonu zorlukları mevcuttur (Herbert ve diğ., 2007; Ruan, 2024; Adeyeye ve diğ., 2020). Bu alanlarda yürütülen araştırmalar, teknolojik gelişmelerle bu sınırlamaların aşılabileceğini göstermektedir (Apunda ve Nyangoye, 2017; Veers ve diğ., 2019, 2023).

2.3.1.2. Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi, organik atıkların enerjiye dönüştürülmesini sağlayan bir teknolojidir. Dönüşüm süreçleri arasında yakma, gazlaştırma ve fermantasyon gibi yöntemler yer almakta; bu süreçler sonucunda biyodizel, biyokömür gibi ürünler elde edilmektedir (Tshikovhi ve Motaung, 2023; Tursi, 2019).

Elektrik üretimi, ısıtma ve ulaşım yakıtı olarak kullanılan biyokütle, özellikle atık yönetimi ve kırsal kalkınma açısından önemlidir. İstihdam ve sürdürülebilir arazi kullanımı gibi faydaları da bulunmaktadır. Ancak tedarik belirsizliği, yüksek işletme maliyeti ve arazi kullanımı değişiklikleri önemli kısıtlayıcı faktörlerdir (Lee ve diğ., 2020; Zahraee ve diğ., 2020).

2.3.1.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğundaki doğal ısıdan elde edilir ve elektrik üretimi ile konut/sanayi ısıtmasında kullanılmaktadır. Hava koşullarından bağımsız olarak sürekli enerji sağlaması önemli bir avantajdır (Soltani ve diğ., 2019, 2021).

Santrallerde kullanılan teknolojiler arasında kuru buhar, flaş sistemleri ve ikili çevrimler yer almaktadır. Jeotermal enerji, düşük emisyonlu yapısı ve küçük arazi kullanım alanı ile çevre dostudur; ancak yüksek sondaj maliyetleri ve keşif riskleri teknolojik gelişmelerle azaltılabilecek temel zorluklardır (Kabeyi, 2019; Soltani ve diğ., 2021).

2.3.1.4. Güneş termal enerjisi

Güneş termal enerjisi, güneş ışığını ısıya çeviren sistemler aracılığıyla enerji üretmektedir. Kullanım alanları arasında su ısıtma, iklimlendirme, tuzdan arındırma ve endüstriyel ısıtma yer almaktadır (Gautam ve Saini, 2020; Kumar ve diğ., 2019). Yüksek çevresel faydalara sahip olan bu sistemlerin başlıca zorlukları arasında kesintili üretim, enerji depolama ihtiyacı ve ilk yatırım maliyetleri bulunmaktadır. Buna karşın teknoloji yatırımları ve destekleyici politikalar, bu sorunların aşılmasını mümkün kılmaktadır (Hasan ve diğ., 2023; Kumar ve diğ., 2022).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi, temiz ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Elektrik üretimi, ulaşım ve endüstride kullanım potansiyeline sahip olması sebebiyle fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılmasında kritik bir rol oynamaktadır. Aşağıda, hidrojen enerjisinin temel özellikleri, üretim yöntemleri ve karşılaşılan zorluklar özetlenmektedir.

2.4. Hidrojen enerjisi

Temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelik küresel talebin artması, hidrojenin, karbonsuzlaşmış bir geleceğe geçişte kilit bir enerji taşıyıcısı olarak önemini artırmıştır. Geleneksel enerji kaynaklarının çevresel etkiler bakımından artan incelemelere tabi tutulmasıyla, hidrojen sera gazı emisyonlarını azaltma ve enerji güvenliğini sağlama noktasında umut vadetmektedir (Mekonnin ve diğ., 2025).

Hidrojenin tarihi, modern kimya ve enerji biliminin gelişimiyle yakından ilişkilidir. 1766 yılında Henry Cavendish, metallerin asitlerle tepkimesi sonucu elde edilen “yanıcı hava”yı tanımlayarak hidrojenin ayrı bir madde olduğunu ortaya

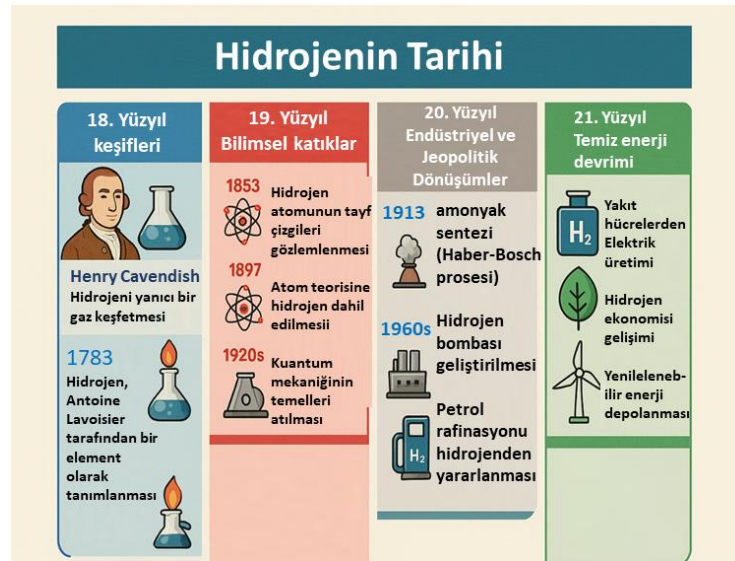
koymuştur. Bu gazın yanıcı özelliği ve yanma sonucunda su oluşturması, kimyasal teori açısından önemli bir dönüm noktası olmuştur (Karaca ve Dincer, 2020).

“Su oluşturan” anlamına gelen “hidrojen” adı ise, 18. yüzyılın sonlarında Antoine Lavoisier tarafından verilmiş; Lavoisier, suyun bir element değil, bir bileşik olduğunu ortaya koyarak kimyasal adlandırmada devrim gerçekleştirmiş ve hidrojenin modern kimya terminolojisindeki yerini sağlamlaştırmıştır (Dupont, 2019; Szydło, 2020).

19. yüzyılda hidrojen, atom yapısı ve kuantum mekaniği gibi temel bilimsel gelişmelerin merkezinde yer almış; tayf çizgileri, enerji seviyelerinin kuantize olduğunu göstermiştir (Szydło, 2020).

Hidrojenin önemi, 20. yüzyılda nükleer füzyon teknolojileri ve jeopolitik gelişmelerle artarken; endüstride özellikle amonyak üretimi ve petrol rafinasyonu gibi alanlarda yaygın kullanım kazanmıştır. Bu kapsamda, buharla metan reformlama ve su elektrolizi temel üretim yöntemleri haline gelmiştir (Etezadi ve diğ., 2025; Møller ve diğ., 2017).

Günümüzde ise hidrojen, sürdürülebilir ve düşük karbonlu enerji sistemlerinin kilit bir bileşeni olarak görülmektedir. Yakıt hücreleri, temiz ulaşım ve yenilenebilir enerji depolama gibi alanlardaki uygulamaları sayesinde enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu, temiz yanma özelliği ve bol bulunabilirliği, hidrojenin karbonsuz enerji geleceğine geçişte stratejik rol üstlenmesini sağlamaktadır (Etezadi ve diğ., 2025; Karaca ve Dincer, 2020). Dolayısıyla, hidrojenin tarihsel gelişimi hem kimya biliminin gelişimini hem de yenilikçi enerji teknolojileri arayışını yansıtmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Hidrojen Enerjisinin Tarihsel Gelişimi

2.4.1. Hidrojenin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojen (H), evrendeki en basit ve en yaygın elementlerden biridir. Atom numarası 1 ve yaklaşık 1,008 a.b'lük atom kütlesiyle dikkat çeken hidrojen, enerji taşıyıcısı olarak sahip olduğu özelliklerle enerji dönüşüm süreçlerinde stratejik bir rol üstlenmektedir. Protium (^1H), döteryum (^2H) ve trityum (^3H) olmak üzere üç ana izotopu bulunan hidrojen, genellikle iki atomlu H_2 molekülü formunda doğada bulunur. Bu molekül yapısı, yüksek bağ ayrılma enerjisi ile kararlı bir yapı sunmaktadır (Zohuri ve Zohuri, 2019).

Kuantum mekaniği perspektifinden, hidrojenin H_2 formu orto ve para olmak üzere iki farklı spin konfigürasyonunda bulunabilir ve bu formlar sıcaklık koşullarına bağlı olarak birbirine dönüşebilir (Herschlag ve Pinney, 2018; Minaev ve Aagren, 1995; van Kampen, 2014). Standart sıcaklık ve basınç koşullarında hidrojen, renksiz, kokusuz ve tatsız bir gaz olup, düşük yoğunluğu ve kaynama noktası ile fiziksel olarak hafif bir elementtir (Bera ve Kumar, 2024; Kobayashi ve diğ., 2022; Onwe ve diğ., 2020). Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de sunulmaktadır. İyonlaştığında mor renkte parlayan hidrojen, gaz halinde renksizdir (Zohuri ve Zohuri, 2019).

Çizelge 2.2. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Zohuri ve Zohuri, 2019)

Özellik	Değer
STP'deki fazı	Gaz
Renk	Renksiz
Yoğunluk	0,08988 g/L (0°C, 101,325 kPa)
Erime noktası	14,01 K, -259,14°C (-423,45 °F)
Kaynama noktası	20,28 K, -252,87°C
Üçlü nokta	13,8033 K (-259°C), 7,042 kPa
Kritik nokta	32,97 K, 1.293 Mpa
Füzyon ısısı	(H_2) 0,117 kJ /mol
Buharlaşma ısısı	(H_2) 0,904 kJ /mol
Mol ısı kapasitesi	(H_2) 28,836 J/ mol K
Temel enerji seviyesi	$2\text{S}_{1/2}$
İyonlaşma potansiyeli	13,5984 eV
Özgül ısı	14,304 J/g K
Oksidasyon durumları	1, -1
Elektronegatiflik	2,20 (Pauling ölçeği)
İyonlaşma enerjisi	1.si: 1312,0 kJ mol ⁻¹
Kovalent yarıçap	31 ± 5 pm
Van der Waals yarıçapı	120 pm
Kristal yapısı	Hekzagonal
Isıl iletkenlik	0,1805 W/m K

2.5. Hidrojenin depolama ve taşıma teknolojileri

Hidrojen enerji sistemleri, sürdürülebilir ve karbonsuz bir enerji yapısına geçiş sürecinde temel bileşenlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Ancak bu teknolojilerin etkin ve yaygın bir biçimde uygulanabilmesi, yüksek verimliliğe sahip, güvenli ve ölçeklenebilir depolama ile taşıma yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır.

2.5.1. Fiziksel depolama yöntemleri

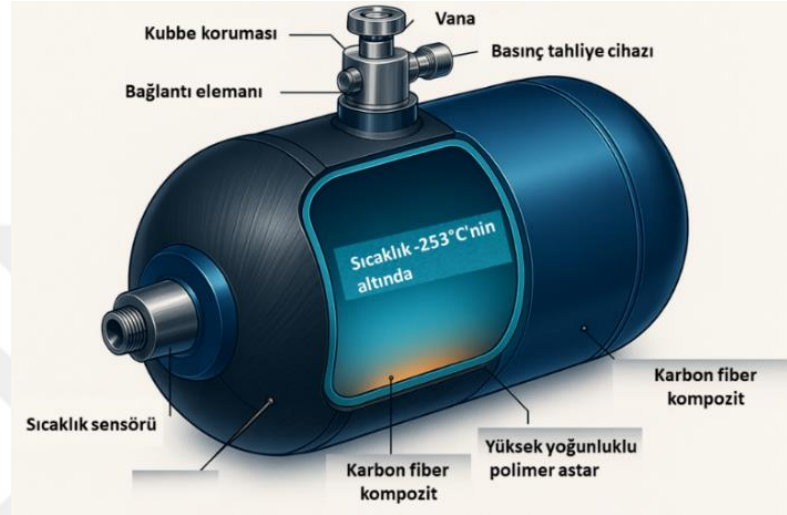
Bu çerçevede, fiziksel depolama yöntemleri arasında sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen, sıvılaştırılmış hidrojen (LH₂) ve kriyo-sıkıştırılmış hidrojen olmak üzere üç temel yaklaşım öne çıkmaktadır. Bu yöntemler, hidrojenin hacmini azaltarak depolama ve taşıma süreçlerinin daha verimli hale getirilmesini amaçlamakta olup, her bir yöntemin teknik avantajları ve zorlukları bulunmaktadır.

Sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolama: Hidrojen, genellikle 350–700 bar aralığında yüksek basınç altında, karbon fiber kompozit veya metal astarlı tanklarda depolanmaktadır. Bu yöntemde kütsel enerji yoğunluğu yüksek olmasına rağmen hacimsel enerji yoğunluğu sıvı yakıtlara kıyasla düşüktür. Ayrıca, hidrojen gevrekleşmesi ve yüksek basınç altında sızıntı riskleri nedeniyle gelişmiş tank malzemeleri, mühendislik standartları ve sürekli izleme sistemleri zorunlu hale gelmiştir (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013; Ghorbani ve diğ., 2023). Bu yöntem, özellikle gelişmiş düzenleyici çerçevelere sahip ülkelerde yakıt hücreli araçlar ve dolun altyapılarında yaygın kullanılmaktadır (Şekil. 2.10) (Xie ve diğ., 2024).



Şekil. 2.10: LH₂ tanklarının yapısı (Xie ve diğ., 2024)

Sıvılaştırılmış hidrojen (LH₂) depolama: Hidrojenin -253°C 'de sıvılaştırılarak kriyojenik tanklarda depolanması, yüksek kütleli enerji yoğunluğu sayesinde uzun mesafeli taşıma ve merkezi depolama sistemleri için avantaj sağlamaktadır. Ancak sıvılaştırma işlemi yüksek enerji tüketmekte, sürekli kaynama kayıpları yaşanmakta ve yalıtım maliyetleri artmaktadır (Şekil. 2.11) (Ma ve diğ., 2024). Buna rağmen, büyük ölçekli uygulamalarda LH₂ halen en verimli çözümlerden biri olarak görülmektedir.



Şekil 2.11. Sıvılaştırılmış hidrojen (LH₂) depolama yöntemi (Ma ve diğ., 2024).

Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen depolama: Bu yöntem, sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojen depolamanın dezavantajlarını azaltmayı amaçlamaktadır. Vakum yalıtımlı, yansıtıcı katmanlara sahip basınçlı tanklarda hidrojen hem düşük sıcaklıkta hem de yüksek basınçta tutulur. 240 bar ve 20 K'de 87 g/L hacimsel kapasiteye ulaşmasıyla geleneksel yöntemlere kıyasla üstünlük göstermektedir (Aceves ve diğ., 2010; Ghorbani ve diğ., 2023). Ayrıca enerji tüketimi açısından hidrojenin tamamen sıvılaştırılmasına göre avantajlıdır.

Fiziksel yöntemlerin sınırlılıkları, düşük hacimsel yoğunluk, güvenlik riskleri ve maliyetli altyapı gereksinimleri ile öne çıkmaktadır. Bu durum, daha güvenli, yoğun ve esnek alternatif çözümlere olan ihtiyacı artırmaktadır.

Çizelge 2.3, fiziksel hidrojen depolama yöntemlerini, temel prensiplerini, avantaj ve dezavantajlarını özetlemekte olup hidrojenin pratik kullanıma uygun hale getirilmesinde uygulanan sıkıştırılmış, sıvılaştırılmış ve kriyo-sıkıştırılmış depolama tekniklerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır.

Çizelge 2.3. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri ve özellikleri

Depolama Yöntemi	Temel Prensip	Depolama Koşulları	Avantajlar	Dezavantajlar
Sıkıştırılmış Gaz Halinde Hidrojen	Hidrojenin yüksek basınç altında depolanması	350–700 bar’a dayanıklı tanklar (çoğunlukla karbon fiber kompozit ve metal astar)	Gravimetrik enerji yoğunluğu yüksek, döngüsel yüke dayanıklı	Hacimsel yoğunluk düşük, yüksek basınç sızıntı ve güvenlik riski
Sıvılaştırılmış Hidrojen (LH₂)	Hidrojenin kriyojenik olarak sıvılaştırılması	Çok düşük sıcaklık (≈ 20 K), çok katmanlı izolasyonlu tanklar	Ağırlık bazlı enerji yoğunluğu yüksek, büyük ölçekli depolama için verimli	Hacimsel yoğunluk benzine göre düşük, sürekli kaynama kaybı
Kriyo-Sıkıştırılmış Hidrojen	Sıvılaştırılmış ve yüksek basınçta depolama, tip III basınç kapları	240 bar, 20 K, vakumlu yalıtım ve yansıtıcı katmanlar	Yüksek hacimsel kapasite, enerji tüketimi düşük, gizli ısı payı az	Karmaşık sistem, özel tasarım gerektirir

2.5.2. Geleneksel fiziksel hidrojen depolamanın sınırlılıkları

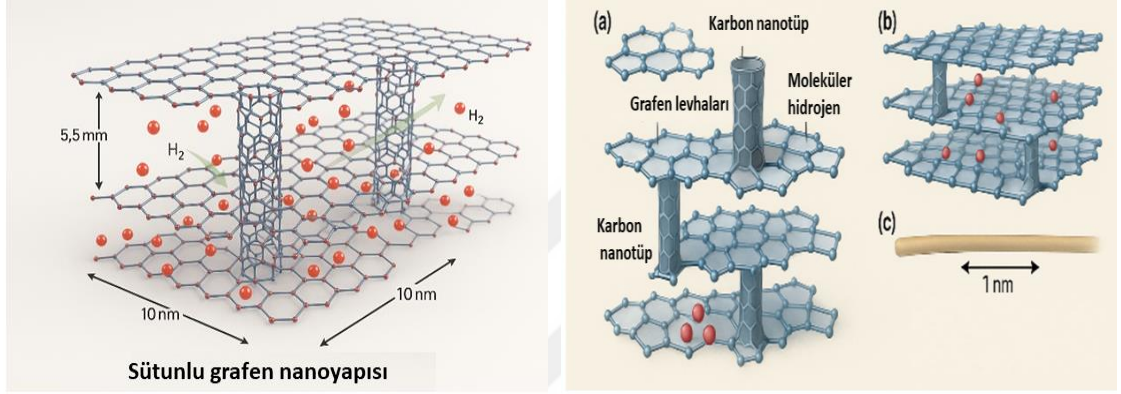
Sıkıştırılmış gaz ve kriyojenik sıvı depolama gibi geleneksel fiziksel hidrojen depolama yöntemleri, çeşitli kritik sınırlamalara sahiptir. Bunların başında, düşük hacimsel enerji yoğunluğu sebebiyle büyük ve ağır depolama kaplarının gerekliliği ile, hidrojenin tutulabilmesi için gerekli yüksek basınç veya son derece düşük sıcaklıkların oluşturduğu önemli güvenlik riskleri gelmektedir. Ayrıca, güvenli kullanım, taşıma için gerekli altyapı gereksinimleri oldukça yüksek olup, bu durum hem taşınabilir hem de sabit uygulamalarda yaygın kullanımı engellemektedir. Bu zorluklar, daha yüksek enerji yoğunluğu, geliştirilmiş güvenlik ve daha esnek sistem entegrasyonu sunabilecek alternatif depolama stratejilerinin araştırılmasını teşvik etmektedir (Sathe ve diğ., 2023; Singh ve diğ., 2023).

2.5.3. Malzeme tabanlı hidrojen depolama yöntemleri

Fiziksel depolamanın sınırlamalarını aşmak için malzeme tabanlı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, daha yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu, güvenli koşullar ve pratik sistem entegrasyonu sağlamayı hedeflemektedir. Genel olarak fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve metal hidrür tabanlı depolama öne çıkmaktadır.

Fizisorpsiyon yöntemleri: Bu yöntemlerde aktif karbon, metal-organik iskeletler (MOF), kovalent organik iskeletler (COF), gözenekli polimerler, zeolitler ve doğal mineraller kullanılmaktadır. Örneğin aktif karbon, geniş yüzey alanı ile %5–7 seviyesinde

hidrojen depolayabilmektedir; ancak oda sıcaklığında performansı sınırlıdır (Sethia ve Sayari, 2016). MOF'lar ise ayarlanabilir gözenek yapıları sayesinde 77 K'de %11,5'e kadar kapasiteye ulaşabilmektedir. COF'lar ve polimerler kimyasal ayarlanabilirliği ile umut vaat ederken; zeolitler ve doğal mineraller kimyasal kararlılıklarıyla öne çıkmaktadır (Wu ve diğ., 2012; Daliran ve diğ., 2022) grafenin iki boyutlu yapısı, hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiklerini kolaylaştırmakla birlikte, oda sıcaklığında pratik depolama hâlen mümkün olamamaktadır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Üç boyutlu a) Sütunlu grafen . (b) Hidrojen/sütunlu grafen (Wu ve diğ., 2012)

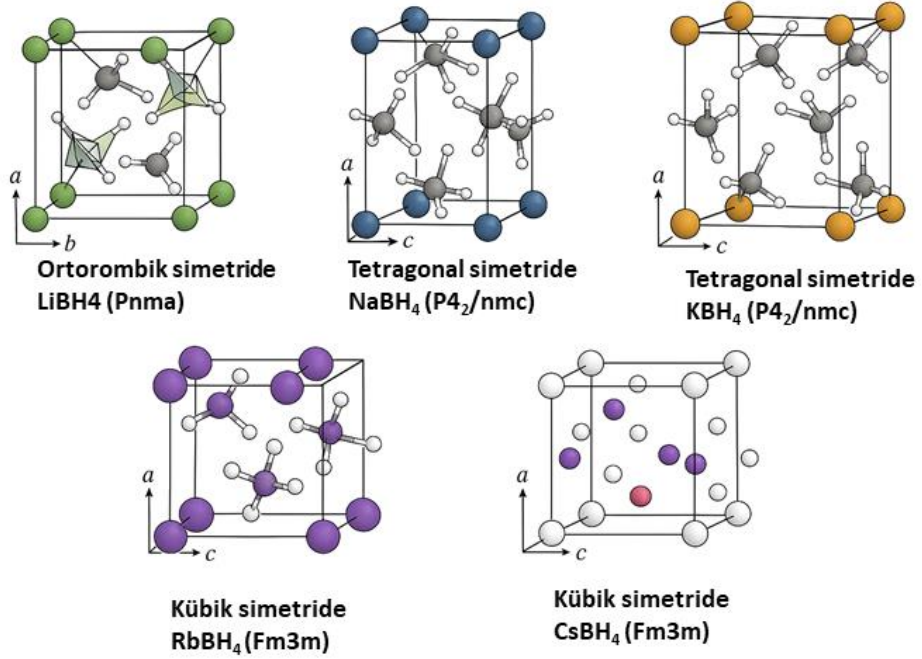
Metal hidrürler: Hidrojenin katı fazda güvenli depolanmasını sağlamaktadır. İnterstitiyel hidrürler (LaNi₅, TiFe), hafif metal hidrürler (MgH₂, AlH₃), kompleks hidrürler (NaAlH₄, borhidrürler) ve nanoyapılı hidrürler olmak üzere farklı sınıfları bulunmaktadır. Bu malzemeler yüksek hacimsel enerji yoğunluğu, güvenlik ve döngüsel kararlılık sunarken; yüksek sıcaklık gereksinimi ve yavaş kinetik gibi sınırlılıklarla sahiptir (Cortina ve diğ., 2024; Larpruenrudee ve diğ., 2025; Wang ve diğ., 2025; Kojima ve diğ., 2009; Chao ve Klebanoff, 2012).

2.5.4. Borhidrür tabanlı hidrojen depolama yöntemleri

Borhidrürler (M(BH₄)_n, n = 1 veya 2; M = Li, Na, K, Be vb.), alkali ya da toprak alkali metal katyonlarının tetrahedral [BH₄]⁻ anyonları ile koordine olduğu yapılardan oluşmakta ve farklı kristal fazlarda bulunabilmektedir. Dört hidrojen atomu içeren [BH₄]⁻ birimi, bu bileşiklerin yüksek hidrojen içeriğinin temelini oluşturmaktadır. LiBH₄, NaBH₄ ve KBH₄ sırasıyla %18,5, %10,8 ve %7,5 düzeyinde gravimetrik hidrojen kapasitesi sunmaktadır (Zhang ve diğ., 2023).

Alkali metal borhidrürlerde, sıcaklık ve kation boyutuna bağlı olarak zengin bir yapısal faz çeşitliliği gözlenmektedir. Deneysel ve hesaplamalı çalışmalar, LiBH_4 'ün düşük sıcaklıklarda görece rijit $[\text{BH}_4]^-$ tetrahedral birimleri ve sınırlı yönelimsel düzensizlik ile karakterize edilen ortorombik temel faz yapısını (Pnma) benimsediğini göstermektedir. Buna karşın NaBH_4 ve KBH_4 , kısmi anyon yeniden yönelim serbestliği ve daha yüksek kation-anyon simetri uyumu ile ilişkili tetragonal bir yapı (uzay grubu $\text{P4}_2/\text{nmc}$) içerisinde kristalleşmektedir.

Daha ağır analoglar olan RbBH_4 ve CsBH_4 ise geniş sıcaklık aralıklarında termodinamik olarak kararlı, düzensiz yüzey merkezli kübik ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) yapıyı tercih etmektedir. Bu kübik faz, $[\text{BH}_4]^-$ birimlerinin dinamik yeniden yönelimi nedeniyle hidrojen bölgelerinde kısmi doluluk sergilemekte olup, $\text{P4}_2/\text{nmc}$, $\text{P4}\bar{3}\text{m}$ ve $\text{F4}\bar{3}\text{m}$ gibi yüksek simetriye sahip model yapılarla üst üste binen bir kristalografi olarak yorumlanabilmektedir (Şekil 2.13) (Babanova ve diğ., 2010; Zhao ve diğ., 2020).



Şekil 2.13. Farklı alkali metal borhidrürlerin kristal yapı tipleri (Babanova ve diğ., 2010)

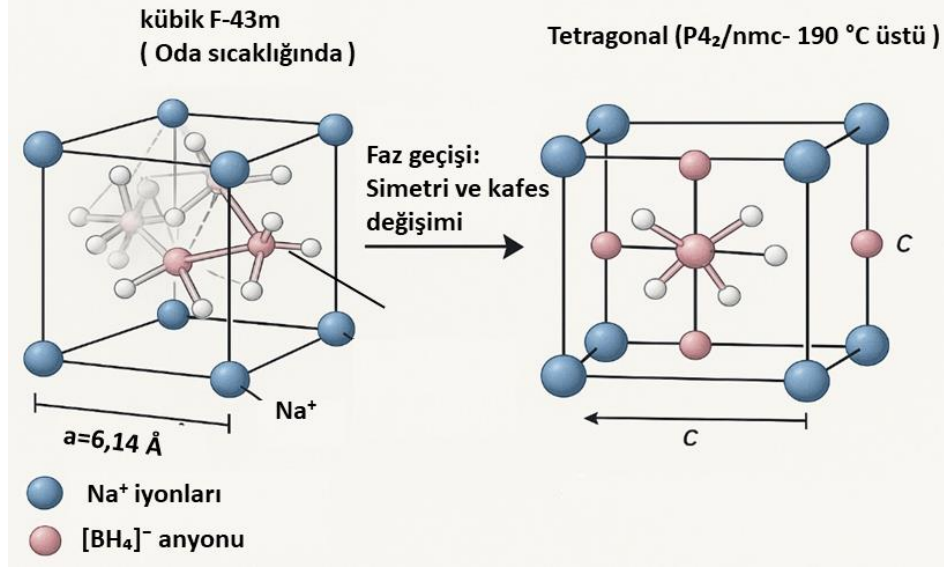
Çizelge 2.4'da termal enerji depolama amacıyla incelenen bazı kompleks hidrürler sunulmaktadır. β teorik H_2 kapasitesini, ΔH dehidrojenasyon reaksiyon entalpisini, TEK termal enerji kapasitesini ifade etmektedir.

Çizelge 2.4. Termal enerji depolama için bazı kompleks hidrürler (He ve diğ., 2019).

Malzemeler	β (ağ %)	ΔH (kJ/ mol H ₂)	TEK. (kJ/ kg)	Sıcaklık (°C)
Mg ₂ FeH ₆	5,47	77,4	2116	300–566
Mg ₂ NiH ₄	3,62	64,6	1169	253–523
Na ₂ Mg ₂ FeH ₈	5,93	94,5	2800	280–475
Na ₂ Mg ₂ RuH ₈	4,44	125,0	2775	325–500
Na ₃ AlH ₆	2,96	47,6	704	100–280
NaAlH ₄	3,73	38,4	716	40–211
LiNa ₂ AlH ₆	3,52	55,0	968	135–315
NaK ₂ AlH ₆	2,25	98,0	1102	380–600
KAlH ₄ LiCl	2,69	37,6	505	11–396
LiBH ₄	13,88	71,7	4975	320–690
NaBH ₄	10,66	97,9	5218	470–700
2LiBH ₄ MgH ₂	11,54	48,3	2787	205–467
2LiBH ₄ CaH ₂	11,70	60,7	3550	350–500
LiNH ₂ LiH	6,45	64,5	2080	175–375
Mg (NH ₂) ₂ 2LiH	5,60	44,0	1232	140–330

Sodyum borhidrür (NaBH₄), yüksek hidrojen içeriği ve çok yönlü reaktivitesi nedeniyle hidrojen depolama araştırmalarında önemli bir bileşik olarak öne çıkmaktadır. İlk kez 1940’lı yıllarda Schlesinger ve Brown tarafından kimyasal indirgeme ajanları üzerine yürütülen çalışmalar kapsamında sentezlenen NaBH₄, başlangıçta organik kimyada karbonil bileşiklerinin indirgenmesi amacıyla geliştirilmiş ve seçiciliği ile ılımlı reaksiyon koşulları sayesinde farmasötik ve kimyasal sentezlerde yaygın bir reaktif olarak kullanılmaya başlanmıştır.

NaBH₄, ortam koşullarında kübik F-43m (No. 216) uzay grubunda kristalleşir ve birim hücre parametresi yaklaşık $a = 6,14 \text{ Å}$ ’dır. [BH₄]⁻ anyonu, katı halde dinamik dönme düzensizliği sergileyen tetrahedral bir geometridir. Bu durum, bileşiğin termodinamik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Isıtıldığında, NaBH₄ yaklaşık 190 °C’nin üzerinde tetragonal (P4₂/nmc) yapıya faz geçişi göstermektedir. Bu geçiş, simetri ve kafes parametrelerinde değişimlerle birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklığa bağlı bu faz davranışı, hidrojen salınım mekanizmalarının anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir (Şekil 2.14) (Paterakis ve diğ., 2017).



Şekil 2.14. NaBH₄'ün kristal yapısı (Martelli ve diğ., 2010).

Sodyum borhidrür (NaBH₄), kimyasal hidrojen depolama ortamı olarak uygunluğunu ortaya koyan bir dizi fizikokimyasal özelliğe sahiptir. %10,8 düzeyindeki yüksek teorik hidrojen içeriği ile hidrojen açısından en zengin kimyasal hidrürlerden biri olarak öne çıkmaktadır (Tang ve diğ., 2025). 1,07 g/cm³ yoğunluğu, orta seviyede bir hacimsel hidrojen yoğunluğu sağlayarak kompakt depolama yapılandırmalarına imkan tanımaktadır. Termal açıdan, yaklaşık 400°C'ye kadar kararlılığını korumakta ve böylece ortam koşullarında erken bozunma riski olmaksızın güvenli kullanıp ve depolanma bilmektedir (Christian ve Aguey-Zinsou, 2012; Felderhoff ve diğ., 2007). Özellikle asidik veya nötr koşullarda su ile verdiği reaksiyon, pH, sıcaklık ve iyonik güç gibi parametrelere oldukça duyarlı ekzotermik bir hidroliz süreciyle hızlı hidrojen salınımını mümkün kılmaktadır (Chin ve diğ., 2025).

Negatif hidroliz entalpisi ($\Delta H < 0$), uygun bir katalizör varlığında hidrojenin kendiliğinden açığa çıkmasını kolaylaştırmaktadır. NaBH₄, suda (~550 g/L) ve çeşitli polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olmakla birlikte, higroskopik özellik göstermesi nedeniyle bozunmanın önlenmesi için nemden arındırılmış koşullarda depolanması gerekmektedir (Chin ve diğ., 2025; Cloutier ve diğ., 2007; Suda ve diğ., 2001).

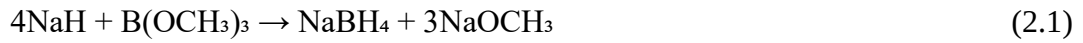
Buna karşılık, kuru ve inert atmosferlerde süresiz raf ömrünü koruyabilmekte ve uzun vadeli kullanım açısından önemli lojistik avantajlar sağlamaktadır (Çizelge 2.5) (Kaya, 2024).

Çizelge 2. 5. NaBH₄'ün hidrojen depolama ortamı olarak fizikokimyasal özellikleri

Özellik	NaBH ₄ (Sodyum Borhidrür) İçin Durum
Teorik hidrojen içeriği	%10,8 (yüksek, en zengin kimyasal hidrürlerden biri)
Yoğunluk	1,07 g/cm ³ (orta düzeyde hacimsel hidrojen yoğunluğu, kompakt depolama olanağı)
Termal kararlılık	~400°C'ye kadar kararlı, ortam koşullarında güvenli depolama
Hidroliz davranışı	Asidik/nötr koşullarda su ile ekzotermik reaksiyon ; pH, sıcaklık ve iyonik güce duyarlı hızlı hidrojen salınımı
Hidroliz entalpisi	$\Delta H < 0$ (uygun katalizör varlığında kendiliğinden hidrojen açığa çıkışı)
Çözünürlük	Suda yüksek çözünürlük (~550 g/L) ve çeşitli polar çözücülerde çözünür
Higroskopiklik	Nemli ortamlarda bozunur → nemden arındırılmış depolama gerekli
Raf ömrü	Kuru ve inert atmosferde süresiz raf ömrü, lojistik açıdan avantajlı
Sınırlayıcı faktör	Su ve sistem bileşenlerinin ek kütlesi → etkin kütle hidrojen kapasitesini azaltır

NaBH₄ üretim yöntemlerinden biri olan Brown–Schlesinger Prosesi, 1940'lı yıllarda geliştirilmiş olup günümüzde de sodyum borhidrür üretiminde baskın endüstriyel yöntem olarak uygulanmaktadır (Santos ve Sequeira, 2011).

Ticari ölçekte ekonomik açıdan uygulanabilir bir alternatif henüz geliştirilmemiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı, yüksek ürün verimi ve ölçeklenebilirliği sayesinde ilaç endüstrisi, kağıt hamuru ağartma ve kimyasal sentez gibi alanlarda geniş bir kullanım alanına sahip olmasıdır. Prosesin temel aşaması, trimetil boratın [B(OCH₃)₃], 225–275°C sıcaklık aralığında sodyum hidrür (NaH) ile indirgenerek NaBH₄ ve yan ürün olarak sodyum metoksit (NaOCH₃) oluşturmasıdır (Eşitlik 2.1) (Schlesinger ve diğ., 1953):



Endüstriyel ölçekte NaBH₄ üretiminde en yaygın kullanılan yöntem, genellikle Şekil 2.15'de şematik olarak gösterilen yedi aşamadan oluşan Brown-Schlesinger prosesi olarak bilinmektedir (Liu ve Chen, 2015).



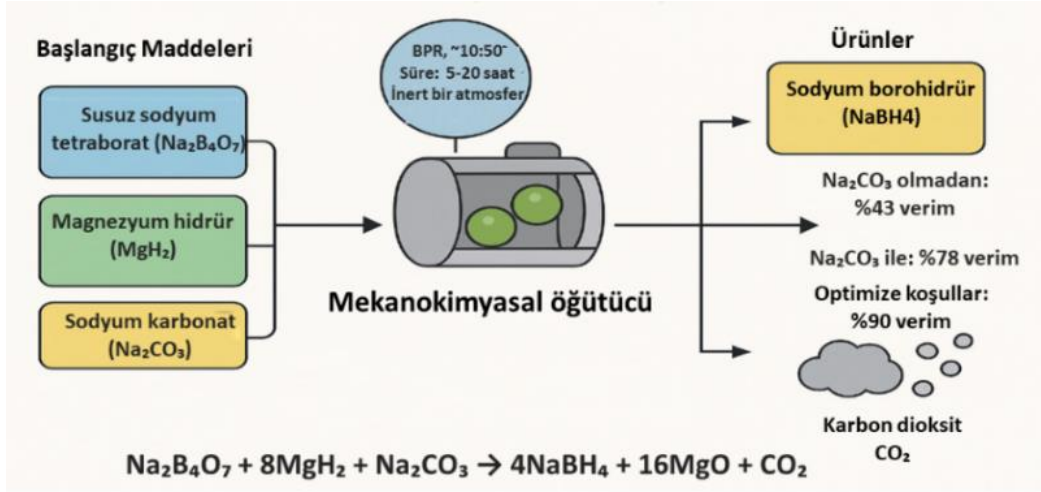
Şekil 2.15. NaBH₄ sentezi için Brown-Schlesinger prosesi (Liu ve Chen,2015)

NaBH₄ üretiminde alternatif yaklaşımlardan biri de bilyalı öğütmeye dayalı mekanokimyasal sentezdir. Mekanokimyasal sentez, özellikle yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi, NaBH₄ üretiminde geleneksel termal yöntemlere umut vadeden bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Katı hâlde gerçekleştirilen bu yöntem, ortam sıcaklığı ve basıncında NaBH₄ oluşumunu mümkün kılarak enerji ve maliyet açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.

Sentezde, susuz sodyum tetraborat (Na₂B₄O₇) magnezyum hidrür (MgH₂) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) ile reaksiyona sokulmakta, böylece Na₂CO₃ katkısı sayesinde verim %43'ten %78'e yükseltilebilmektedir (Eşitlik 2.2) (Muir, 2013):



Reaksiyon çözücü kullanılmadan, hidroliz ve oksidasyon risklerini önlemek için inert atmosfer (Ar veya N₂) altında yürütülmektedir. Yüksek enerjili planet bilyalı veya titreşimli öğütücülerle gerçekleştirilen süreçte, bilya-toz oranı, öğütme süresi ve indirgeme ajanı miktarı gibi parametreler verim üzerinde belirleyici olmaktadır. Son çalışmalar, optimize edilmiş koşullarda %90'a varan NaBH₄ verimlerine ulaşıldığını göstermektedir (Şekil 2.16) (Nuñez ve diğ., 2025).



Şekil 2.16. Bilyalı öğütme ile mekanokimyasal sodyum borhidrür sentezi

Potasyum borhidrür (KBH_4), ortam koşullarında beyaz kristal yapılı bir katı olup, potasyum katyonları (K^+) ve borhidrür anyonlarından (BH_4^-) oluşmakta ve yapısal olarak diğer alkali metal borhidrürlere benzemektedir. Ortam basıncında genellikle yüzey merkezli kübik (face-centered cubic, $\text{Fm}3\text{m}$) kristal yapısında bulunmakta, ancak sıcaklık ve basınç koşullarına bağlı olarak ortorombik ve tetragonal formlara geri dönüşümlü faz geçişleri göstermektedir (Şekil 2.17) (Kumar ve diğ., 2008).

KBH_4 , yaklaşık %7,4 oranında kütleli hidrojen içeriğine sahip olup, bu özelliği sayesinde termal bozunma veya hidroliz yoluyla hidrojen depolama malzemesi olarak değerlendirilmektedir (Kılınc ve Sahin, 2020). Oda sıcaklığında termal olarak kararlı olmakla birlikte, yaklaşık 200°C 'nin üzerinde hidrojen salmaya başlamakta ve diğer borhidrürlere ötektik karışımlar halinde kullanıldığında daha düşük sıcaklıklarda dahi etkin biçimde bozunabilmektedir (Roedern ve diğ., 2015).

KBH_4 , suda çözünmemekte ve sulu ortamda ekzotermik reaksiyonla hidrojen gazı açığa çıkarmakta olup, bu özellik katalitik hidrojen üretim sistemlerinde kullanılmaktadır (Xue ve diğ., 2023). Bunun yanı sıra, KBH_4 yüksek higroskopik özellikler göstermekte ve hidrolizi sırasında daha az ısı açığa çıkarmaktadır. Bu durum, reaktör tasarımı ve katalizör dayanıklılığı açısından önemli bir rol oynamaktadır (Akkus, 2022).



Şekil 2.17. KBH₄'ün yapısı (Nickels, 2010)

Tüm bu özellikler, KBH₄'ün hidrojen enerjisi, kataliz ve elektrokimyasal uygulamalar alanlarında çok yönlü işlevselliğini vurgulamaktadır. KBH₄'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.6 verilmiştir.

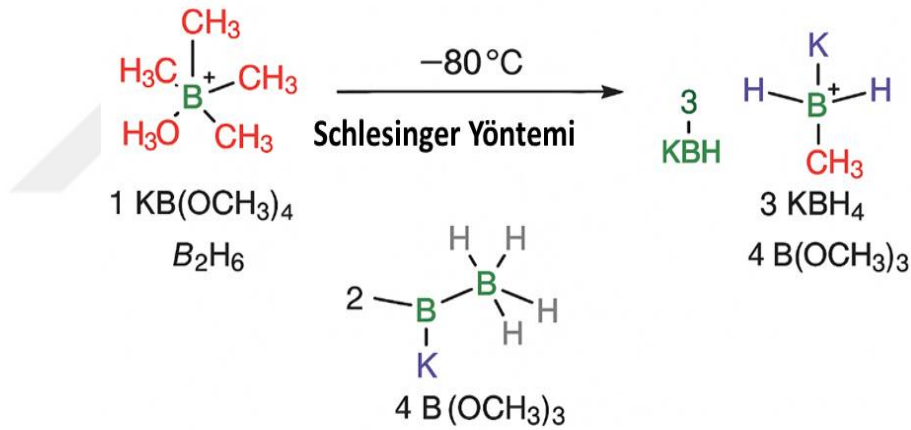
Çizelge 2.6: KBH₄'nin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin özeti

Özellik	Açıklama / Değer	Önemi
Formül	KBH ₄	Temel tanımlayıcı
Renk ve Görünüm	Beyaz kristal katı	Saf olup katı halde işlenebilir
Kristal Yapı	Kübik (Fm3m); yüksek basınçta veya düşük sıcaklıkta ortorombik/tetragonal	Faz kararlılığını ve termal geçişleri etkiler
Hidrojen İçeriği	~%7,4	Orta düzeyde kütleli hidrojen yoğunluğu sağlar
Termal Kararlılık	Oda sıcaklığında kararlı; ~200°C'nin üzerinde bozunur	Ortam koşullarında katı halde depolamayı mümkün kılar
Çözünürlük	Suda çözünür; hidrojen açığa çıkarak reaksiyona girer	Hidroliz tabanlı H ₂ üretimi için temel özelliktir
Erime Davranışı	LiBH ₄ ile ötektik karışımlar oluşturur (ör. 102–105°C erime aralığı)	Karışımlarda daha düşük sıcaklıkta hidrojen salımını mümkün kılar
İndirgeme Gücü	Güçlü indirgeme ajanı; nanoparçacık sentezi ve organik indirgemelerde kullanılır	Geniş kimyasal reaktivite sağlar
İyonik İletkenlik	BH ₄ ⁻ yeniden yönelim etkinleşme enerjisi: 0,126–0,151 eV	Katı hal iyonik uygulamalar için önemlidir
Faz Geçişleri	Termal/basınç uyarımı ile geri dönüşümlü katı–katı geçişler	Termal çevrim kararlılığı açısından önem taşır

KBH₄ sentezinde kullanılan en eski yöntemlerden biri, 1953 yılında Schlesinger ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen Schlesinger Yöntemidir. Bu öncü çalışmada potasyum borhidrür (KBH₄), diboranın (B₂H₆) -80°C’de potasyum tetrametoksiborat [KB(OCH₃)₄] ile düşük sıcaklıkta gerçekleştirdiği reaksiyon sonucunda elde edilmiştir.

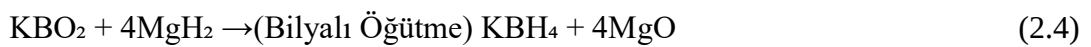


Eşitlik 2.3’te verilen KBH₄ sentezi, NaBH₄ üretiminden belirgin bir farkla ayrılmaktadır: Sodyum metoksit diboran ile kolaylıkla reaksiyona girerek NaBH₄ oluşturabilirken, potasyum metoksit, aynı dönüşümü gerçekleştirememektedir. Bu durum, alkali metal katyonunun reaktivite üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymakta ve KBH₄ kimyasındaki sonraki gelişmelere temel teşkil etmektedir (Şekil 2.18) (Nickels, 2010).



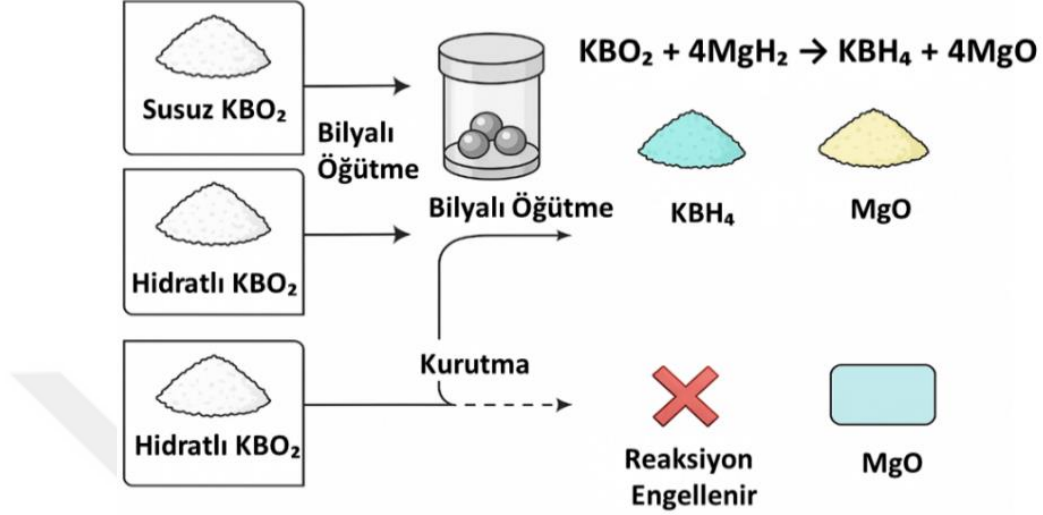
Şekil 2.18. Schlesinger yöntemi ile KBH₄ sentezi

KBH₄ sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise mekanokimyasal hidrür indirgeme yöntemidir. Çözücüsüz bir alternatif olarak geliştirilen bu yaklaşımda, potasyum metaborat (KBO₂), magnezyum hidrür (MgH₂) gibi metal hidrürlerle yüksek enerjili bilyalı öğütme altında mekanokimyasal olarak indirgenmektedir. Reaksiyon, mekanik darbenin etkisiyle başlamakta ve Eşitlik 2.4’te verildiği şekilde ilerlemektedir.



Li ve ark. (2003), kuru KBO₂ kullanıldığında ve reaksiyonu ilerletmek amacıyla fazla MgH₂ varlığında yöntemin uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Buna karşılık,

hidratlı formlar (örneğin $\text{KBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) reaksiyonu tamamen engellemekte, bu da öncül maddenin kurutulmasının kritik önemini ortaya koymaktadır (Li ve diğ., 2003). Mekanokimyasal Hidrür İndirgeme Yöntemi ile KBH_4 sentezi şekil 2.19 verildiği gibidir.



Şekil 2.19. Mekanokimyasal hidrür indirgeme yöntemi ile KBH_4 sentezi

2.5.5. NaBH_4 ve KBH_4 'ün hidroliz ve metanoliz mekanizmaları

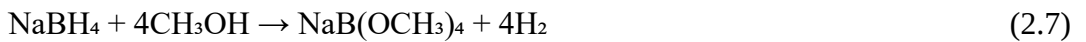
Hidroliz, borhidrür anyonlarının (BH_4^-) su ile tepkimesini ifade etmekte olup, genellikle asitler veya metal tuzları tarafından katalizlenmektedir. NaBH_4 için genel stokiyometrik reaksiyon Eşitlik 2.5 ve KBH_4 için Eşitlik 2.6'da verildiği gibi tanımlanmaktadır (Fernandes ve diğ., 2010; Huynh ve diğ., 2013):



KBH_4 için benzer reaksiyon gerçekleşmektedir:



Metanoliz ise su yerine metanolün kullanılmasıyla gerçekleşmekte ve sonuçta tetrametoksiboratların oluşumuna yol açmaktadır (Eşitlik 2.7- 2.8):



NaBH_4 , teorik olarak yaklaşık %10,8 kütesel hidrojen kapasitesine sahip olup, bu özelliğiyle yüksek potansiyelli bir kimyasal hidrojen taşıyıcıdır. Ancak, NaBH_4 'ün

hidrolizi doğası gereği oldukça yavaş ilerlemektedir. Katalizör kullanılmadığında, ortam koşullarında reaksiyon yalnızca %7–8 oranında tamamlanabilmektedir (Abdelhamid, 2021).

NaBH_4 çözeltileri kendiliğinden bozunmayı önlemek amacıyla genellikle NaOH ilavesiyle stabilize edilmektedir. Dolayısıyla, katalitik hızlandırma NaBH_4 'ün pratik kullanımında kaçınılmazdır. Literatürde özellikle şu vurgu yapılmaktadır: “ NaBH_4 'ün kendiliğinden hidrolizi yavaşır ve sonunda durabilir... Bu nedenle, yüksek oranda katalizöre ihtiyaç vardır” (Demirci ve Miele, 2014).

Başka bir ifadeyle, NaBH_4 'ün hidrojen potansiyelinin gerçek uygulamalarda (ör. yakıt pilleri ve taşınabilir enerji sistemleri) kullanılabilmesi, yalnızca etkin katalizörler aracılığıyla mümkündür. Bu durum, hem pratik hidrojen salım hızlarının sağlanması hem de talep üzerine hidrojen üretiminin gerçekleştirilebilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

2.6. Borhidrür sistemlerinde Kullanılan Katalizörler

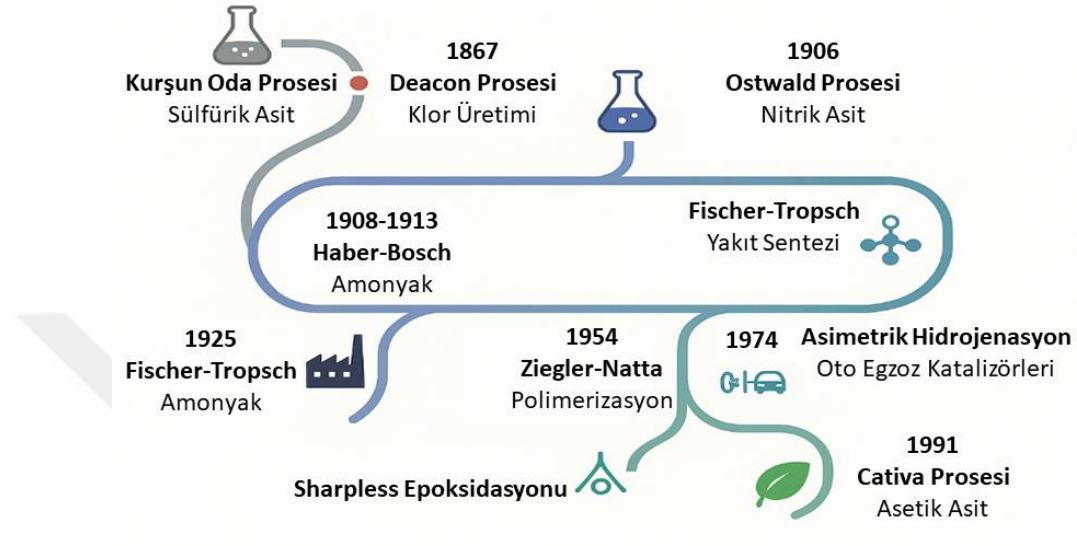
Kataliz, çok küçük miktarlarda bulunan ve reaksiyon sonunda tüketilmeyen katalizörler aracılığıyla kimyasal reaksiyonların hızının artırılması sürecidir. Katalizörler, genellikle daha düşük aktivasyon enerjisine sahip alternatif bir reaksiyon yolu sunarak reaktanların daha hızlı ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır (Melian-Cabrera, 2021). Bu sayede, reaksiyonların verimliliği ve kontrol edilebilirliği artmaktadır. Ayrıca, tersinir reaksiyonlarda katalizörler ileri ve geri yönlü süreçleri eşit şekilde hızlandırarak denge konumunu değiştirmez, ancak dengeye ulaşma süresini kısaltmaktadır (Roduner, 2014). Dolayısıyla katalizörler yalnızca reaksiyon hızını değil, sistemin genel kinetik davranışını da doğrudan etkilemektedir.

Kataliz biliminin temelleri 19. yüzyılda atılmıştır. “Kataliz” terimi 1835 yılında Jöns Jakob Berzelius tarafından ortaya konmuş, 1894'te Wilhelm Ostwald tarafından daha kesin bir tanımla bilimsel literatüre kazandırılmıştır. Ostwald'ın çalışmaları, katalizörlerin reaksiyon hızını değiştirdiğini fakat dengeyi etkilemediğini vurgulamış ve ona 1909 Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmıştır (Ertl ve Freund, 1999).

Endüstride katalizin ilk uygulamaları sülfürik asit üretiminde (kurşun oda prosesi, temas prosesi) ve klor üretiminde (Deacon prosesi) görülmüştür. 20. yüzyılın başlarında Ostwald'ın nitrik asit sentezi ve Sabatier'in hidrojenasyon çalışmaları ile Haber–Bosch süreci katalizin temel taşlarını oluşturmuştur. 1950'lerden itibaren Ziegler–Natta

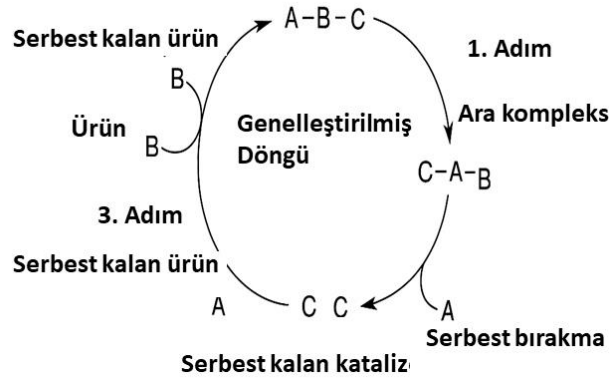
katalizörleri, olefin metatezi ve asimetrik kataliz gibi yöntemler “katalizin altın çağı” olarak tanımlanmıştır.

Günümüzde ise kataliz, yeşil kimya ve sürdürülebilirlik ekseninde ilerlemekte, Cativa prosesi gibi çevre dostu yöntemlerle gelişimini sürdürmektedir (Şekil 2.20) (Bancroft, 1933;. Hagen, 2015).



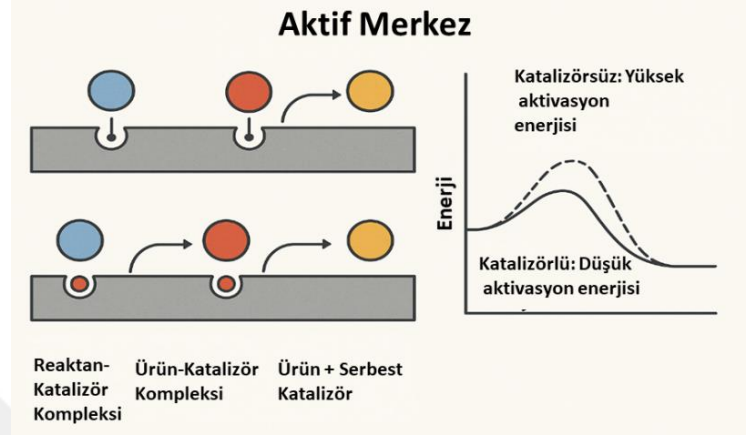
Şekil 2.20. Katalitik Bilimin Tarihsel Temelleri

Katalitik süreçler, genellikle katalitik döngü kavramıyla açıklanmaktadır. Bu döngüde katalizör (C), substrat (A-B) ile etkileşerek ara kompleks (C-A-B) oluşturmaktadır. Bu kompleksin parçalanmasıyla ürünlerden biri (B) serbest kalmakta, diğer ara tür (C-A) oluşur ve ardından kalan parça ayrılarak katalizör (C) yeniden oluşmaktadır. Böylece katalizör, reaksiyonun sürekli devam etmesini sağlamaktadır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Genel kataliz döngüsü (Behr ve Neubert, 2012)

Katı katalizörlerde ise, yüzeyin tamamında aynı katalitik aktivite gözlenmemekte; yalnızca aktif merkezler veya aktif bölgeler olarak adlandırılan özel konumlarda reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Şekil 2.22).

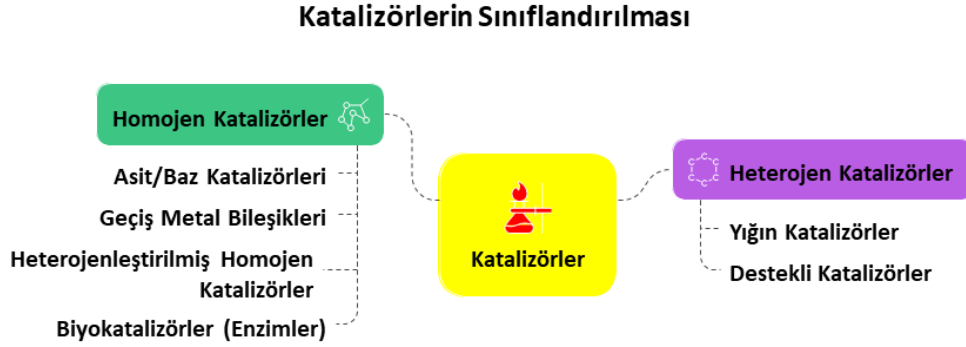


Şekil 2.22. Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon enerji eğrileri (Avcı ve Önsan, 2024)

Bu bölgelerde reaktan molekülleri önce katalizöre bağlanarak bir reaktan–katalizör kompleksi oluşturmakta, ardından bu kompleks ürün–katalizör kompleksine dönüşmektedir. Son aşamada ise ürün serbest bırakılmaktadır. Böylece katalizör yüzeyinde tekrarlayan bir süreç meydana gelmektedir. Katalizör bulunmadığında reaksiyon, daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren ve dolayısıyla daha yavaş ilerleyen bir yol üzerinden gerçekleşirken; katalizör varlığında aktivasyon enerjisi düşmekte, alternatif bir mekanizma devreye girmekte ve reaksiyon hızlanmaktadır (Avcı ve Önsan, 2024).

2.6.1. Kataliz türleri: sınıflandırma, mekanizmalar ve uygulamalar

Katalizörler; yapıları, kimyasal bileşimleri, kullanım alanları ve fiziksel durumları gibi çeşitli ölçütler temelinde sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalardan biri, katalizörün faaliyet gösterdiği fiziksel faza dayanmaktadır. Bu yaklaşıma göre katalizörler, katı fazda etkili olan heterojen katalizörler ile reaktanlarla aynı fazda bulunan homojen katalizörler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Ayrıca, katı destekler üzerine tutturulmuş homojen katalizörler de ara bir sınıfı temsil etmekte olup, genellikle destekli katalizörler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.23) (Abdelhamid, 2021).



Şekil 2.23. Katalizörlerin sınıflandırılması (Abdelhamid, 2021)

Homojen kataliz, katalizör ile reaktanların aynı fazda bulunduğu ve en yaygın olarak çözelti fazında gerçekleşen katalitik süreçleri ifade etmektedir (Van Leeuwen, 2004). Faz birliği, moleküller arası yakın etkileşimlerin gerçekleşmesini kolaylaştırmakta ve iyi tanımlanmış katalitik ara türlerin oluşumuna imkan tanımaktadır. Bu özellik homojen katalizi, mekanizmalarının açıklanması açısından daha anlaşılır kılmakta ve süreçlerin rasyonel tasarımına imkan vermektedir.

Homojen kataliz, günümüzde büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda nispeten sınırlı bir paya sahip olmakla birlikte, son yıllarda stratejik önemi sağladığı yüksek seçicilik düzeyi, spektroskopik teknikler aracılığıyla tepkimenin gerçek zamanlı izlenebilmesi ve katalizör yapısındaki ligand değişimi sayesinde elde edilen yapısal esneklik sunması sebebiyle önemli ölçüde artmıştır.

Endüstriyel ölçekte daha dar bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, homojen kataliz teknolojik açıdan önemli pek çok dönüşüme imkan tanımaktadır. Bu dönüşümler arasında hidrojenasyon, oksidasyon, oligomerizasyon, polimerizasyon, karbonilasyon, hidroformilasyon ve çeşitli karbon monoksit katılma tepkimeleri yer almaktadır. Ayrıca, hidrosiyantasyon, izomerizasyon, hidrosililasyon ve olefin metatezi gibi süreçlerde de önemli rol oynamakta olup, özellikle eczacılık alanında öncül bileşenlerin üretiminde kayda değer katkılar sağlamaktadır (Páez, 2024).

Heterojen kataliz ise, katalizör ile tepkimeye giren maddelerin farklı fazlarda bulunduğu katalitik süreçleri ifade etmektedir. Genellikle katalizör katı fazda, tepkimeye giren maddeler ise gaz veya sıvı fazda yer almaktadır. Bu faz farkı, katalizör ile reaktanların çoğunlukla aynı fazda bulunduğu homojen katalizden temel olarak ayrılmaktadır (Schlögl ve Niemantsverdriet, 2013). Faz ayrımı, katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı açısından önemli kolaylıklar sağlaması sebebiyle, heterojen kataliz birçok büyük ölçekli endüstriyel ve çevresel süreçte temel bir rol üstlenmektedir.

Heterojen katalizin mekanizması, adsorpsiyon süreçleri ve aktif merkezler ile yüzey olayları olmak üzere iki temel prensip çerçevesinde incelemektedir.

Adsorpsiyon açısından, heterojen kataliz temel olarak katalizör yüzeyinde gerçekleşen bir dizi ardışık adıma dayanmaktadır. Süreç, reaktan moleküllerin katalizörün aktif merkezlerine adsorpsiyonu ile başlamaktadır. Bu ilk etkileşim, ya zayıf van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ya da adsorbat ile yüzey atomları arasında güçlü kimyasal bağların oluştuğu kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) yoluyla meydana gelmektedir. Özellikle kemisorpsiyon, katalitik döngünün gerçekleşebilmesi için kritik bir aşama olup, yüzey reaksiyonlarının aktivasyon enerjisini belirleyerek reaksiyon hızı ve seçiciliğini doğrudan etkilemektedir (Ertl, 2001; Králík, 2014; Vogt ve Weckhuysen, 2022).

Aktif merkezler ve yüzey olayları açısından ise, heterojen katalizde katı katalizör yüzeyinin tamamı eşit derecede aktif değildir. Bunun yerine, esas katalitik aktiviteden sorumlu sınırlı sayıdaki özel bölgeler, yani aktif merkezler, reaksiyonun gerçekleştiği noktalarlardır. Bu kavram ilk olarak Hugh Stott Taylor tarafından ortaya konmuş olup, katalizör yüzeyinin yalnızca küçük bir bölümünün katalitik süreçte etkin rol oynadığını göstermektedir (Feliczak-Guzik ve diğ., 2024).

Çizelge 2.7’de gösterildiği üzere, homojen ve heterojen katalizörler çeşitli açılardan farklılık göstermektedir. Homojen katalizörler yüksek seçicilik ve ılımlı koşullarda çalışabilme avantajı sunarken, düşük derişim, sınırlı uygulama alanı ve geri dönüşümsüz aktivite kaybı gibi dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık heterojen katalizörler yüksek derişim, geniş uygulama alanı ve yüzey merkezli etkinlikleriyle öne çıkmakta; ancak difüzyon sınırlamaları, görece yüksek sıcaklık gereksinimi ve yüzey zehirlenmesi gibi kısıtlarla karşılaşmaktadır.

Çizelge 2.7. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırması (Hagen, 2015)

Etkinlik	Homojen	Heterojen
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Derişim	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon problemleri	Pratikte yok	mevcut (kütle transfer kontrollü reaksiyon)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50–200°C)	Şiddetli (genellikle >250°C)
Uygulama alanı	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürünlerle geri dönüşümsüz reaksiyon (kümeleşme) ; zehirlenme	Metal kristalitlerin sinterlenmesi ; zehirlenme

2.6.2. NaBH_4 hidrolizinde katalizör geliştirme eğilimleri

NaBH_4 hidrolizi için katalizör geliştirme çalışmaları son yıllarda yoğunlaşmış olup, üç ana eğilim öne çıkmaktadır.

Destek Malzemeleri: Karbon bazlı destekler (aktif karbon, CNT, grafen), metal oksitler (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) ve MOF/COF yapıları, katalizörlerin dağılımını ve kararlılığını artırarak daha yüksek aktif merkez yoğunluğu ve verim sağlamaktadır. Manyetik destekler ise reaksiyon sonrası kolay ayırıştırma avantajı sunmaktadır (Dragan, 2022).

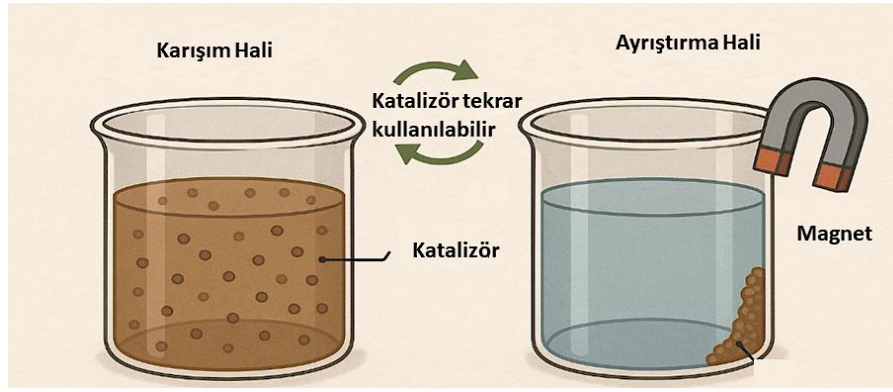
Bimetalik ve Multimetalik Sistemler: Çekirdek–kabuk yapılı veya alaşım formundaki bimetalik katalizörler (ör. Pt/Co, Ru/Ni, Ni–Fe), tek metal katalizörlere göre daha yüksek aktivite, sinerjik etki ve oksidasyona karşı direnç göstermektedir. Bu yaklaşım, hem reaktiviteyi hem de dayanıklılığı artırmaktadır (Ozerova ve diğ., 2022)

Yeşil Sentez ve Maliyet Etkinliği: Çevre dostu sentez yöntemleri (bitki özleri, mikrodalga/ultrasonik süreçler) ve yaygın elementlerin (özellikle Co bazlı) tercih edilmesi, hem maliyetleri düşürmekte hem de ölçeklenebilirliği kolaylaştırmaktadır. değerli metallerin azaltılması veya yerine yüksek aktiviteli metallerin kullanılması, bu alandaki öncelikli hedeflerden biridir (Abdussalam-Mohammed ve diğ., 2020).

2.6.3. NaBH_4 hidrolizi için manyetik nanokatalizörler

Katalizör tasarımıındaki son gelişmeler, NaBH_4 hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde manyetik olarak geri kazanılabilir katalizörleri ön plana çıkarmıştır. Bu sistemlerde, manyetik Fe_3O_4 çekirdekleri katalitik aktif bölgelerle birleştirilerek, reaksiyon sonrası katalizörün harici bir mıknatıs yardımıyla kolayca ayrılması ve yeniden kullanılabilmesi mümkün olmaktadır (Tandon ve diğ., 2021).

Genellikle Fe_3O_4 çekirdekleri, SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 gibi oksitlerle veya Co, Mo, Cr gibi geçiş metalleriyle kaplanarak çekirdek–kabuk şeklinde tasarlanmaktadır. Bu yaklaşım, yüksek yüzey alanı ve kimyasal ayarlanabilirliği manyetik ayırıştırmanın pratik avantajıyla birleştirmektedir. Fe_3O_4 çoğunlukla doğrudan katalitik bir rol üstlenmese de, aktif metallerin fonksiyonelleştirilebildiği kararlı bir destek olarak işlev görmektedir (Sead ve diğ., 2025). Sonuç olarak, manyetik nanokatalizör, NaBH_4 hidrolizinde yüksek aktivite, kolay geri kazanım ve yeniden kullanılabilirlik sağlayarak geleneksel katalizörlere güçlü bir alternatif sunmaktadır (Şekil 2.24).



Şekil.2.24. Manyetik Katalizörün Ayırma Prensibi (Rossi ve diğ., 2021)

NaBH_4 hidrolizi için geliştirilen manyetik katalizörlerde çekirdek-kabuk yapısı temel bir strateji olarak öne çıkmaktadır. Fe_3O_4 çekirdeği üzerine kaplanan kabuk tabakaları, çekirdeği korumak, aktif merkezler için yüksek yüzey alanlı bir destek sağlamak ve ek katalitik işlevsellik kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu kapsamda farklı kabuk malzemeleri tercih edilmektedir:

SiO_2 (silika): Fe_3O_4 çekirdeğini korozif ortamlardan izole ederek stabilite sağlamakta ve metal türlerinin bağlanmasına imkan tanımaktadır.

CeO_2 (seryum oksit): $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ dönüşümü sayesinde redoks sinerjisi kazandırmakta ve aktif fazları stabilize etmektedir.

Al_2O_3 (alümina): Yüksek termal ve kimyasal kararlılığı ile nanoparçacıkların aglomerasyonunu önlemekte ve destek rolü üstlenmektedir.

CeVO_4 (seryum vanadat): Çok değerlikli redoks özellikleri sayesinde elektron transferi ve oksijen boşlukları sağlayarak katalitik aktiviteye katkıda bulunmaktadır.

Böylece, Fe_3O_4 çekirdeği korozif ortamlardan yalıtılırken katalizörün hem dayanıklılığı hem de etkinliği artırılmaktadır.

2.7. NaBH_4 ve KBH_4 Hidrolizi /Metanolizi ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Hannauer ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, impregnasyon yöntemiyle Ru-TiO_2 ve Co-TiO_2 katalizörleri sentezlenmiş ve NaBH_4 'ün metanolizi ile hidrolizi süreçlerinde değerlendirilmiştir. Metanoliz ve hidroliz reaksiyonları için sırasıyla 20,4 kJ/mol ve 49,4 kJ/mol görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmış, bu koşullarda 644 L/g_{Co} dk seviyesine ulaşan hidrojen üretim hızları elde edilmiştir. Aynı deneysel koşullar altında, Co-TiO_2 katalizörünün Ru-TiO_2 'ye kıyasla daha yüksek performans gösterdiği belirlenmiş; bu durum, değerli metal içeren

katalizörlerin maliyet-etkinlik açısından dezavantajını ve metanol ortamındaki suyun hidrojen salınımı üzerindeki olumsuz etkisini ortaya koymuştur (Hannauer ve diğ., 2010).

Zhang ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan çalışmada, karbon nanoküreler (CNS) üzerine yerleştirilmiş ultra ince bimetalik Pt–Co nanoparçacıklardan oluşan CNSs@Pt_{0.1}Co_{0.9} katalizörü sentezlenmiştir. Çözücü kontrolü ile CNS yüzeyindeki parçacık büyüklüğünün optimize edildiği belirtilmiştir; bu katalizörle 8943 ml H₂ /dk g_M hidrojen üretim hızı (HGR), 280,1 mol H₂/dk mol_{Pt} başlangıç dönüşüm frekansı (TOF) ve 38,0 kJ/mol düşük aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. İzotop izleme yöntemiyle katalitik mekanizma detaylandırılmış ve katalizörün beş döngü sonrasında dahi %100 hidrojen dönüşüm verimliliğini koruyarak yüksek kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik sergilediği gösterilmiştir (Zhang ve diğ., 2021).

Tiri ve arkadaşları (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, bimetalik gümüş–platin (Ag-Pt) nanoparçacıkları sulu propolis özütü ile yeşil sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. TEM, FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edilen nanoparçacıkların, NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde katalitik aktivitesi incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda 1208,57/sa. dönüşüm frekansı (TOF) ve 25,61 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, bu malzemelerin altı farklı bakteriye karşı antimikrobiyal etkileri değerlendirilmiş ve 100 µg/mL konsantrasyonun bakteriyel canlılığı belirgin şekilde azalttığı gösterilmiştir. Bu sonuçlar, Ag-Pt nanoparçacıklarının hem biyolojik hem de enerji uygulamaları açısından işlevsel potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur (Tiri ve diğ., 2022).

Ali ve arkadaşları (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, pamuktan türetilen selüloz mikro lifleri üzerine desteklenmiş gümüş nanoparçacıkları (Ag@CFC) geliştirilmiş ve NaBH₄'ün metanol bazlı ortamda katalitik olarak değerlendirilmiştir. Hidrojen üretim reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 20,11 ± 0,12 kJ/mol olarak ölçülmüş ve 295 K'de 3968 ± 152 ml/dk g düzeyinde hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Kitosan (CH₃) ilavesiyle hidrojen üretim hızının on kat artırıldığı, ancak dört döngü sonrasında katalitik performansın %35 oranında düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, gümüş nanoparçacıkların yüzeyden ayrılmasıyla ilişkilendirilmiş ve yapısal kararlılığın artırılmasının kritik olduğu vurgulanmıştır (Ali ve diğ., 2018).

Wang ve Liu (2021) tarafından yapılan çalışmada, manyetik CoFe_2O_4 üzerine Ru ve Pd nanoparçacıkları yüklenerek Ru/ CoFe_2O_4 ve Pd/ CoFe_2O_4 katalizörleri sentezlenmiş ve NaBH_4 'ün oda sıcaklığındaki hidrolizi için sırasıyla 421,0 ve 348,0 mol $\text{H}_2/\text{mol}_{\text{kat}}$ dk dönüşüm frekansları elde edilmiştir. Manyetik destek sayesinde katalizörlerin geri kazanılabilirliğinin yüksek olduğu ve Ru ile Pd'nin üstün aktivite sergilediği gösterilmiştir (Wang ve Liu, 2021).

Özkar ve Zahmakıran (2005) tarafından yapılan çalışmada, Ru(III) klorürün NaBH_4 ile indirgenmesiyle stabilize edilmiş Ru(0) nanokümleri sentezlenmiş ve NaBH_4 'ün sulu ortamda hidrolizi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen yüksek aktivitenin nanokümlerin geniş yüzey alanına atfedildiği, ayrıca katalizörün iyi bir kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik sunduğu raporlanmıştır (Özkar ve Zahmakıran, 2005).

Hansu ve arkadaşları (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, NaBH_4 'ün alkali çözeltideki hidrolizi için çeşitli Ru-tabanlı katalizörler sentezlenmiş ve %90:10 RuCr katalizörü en yüksek etkinlik gösteren yapı olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 35,024 kJ/mol, reaksiyon derecesi 0,65; sistem enerji verimliliği %24 ve ekserji verimliliği %7 olarak hesaplanmıştır. Çalışma, kontrollü hidrojen üretim sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır (Hansu, 2023).

Huang ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, ISOBAM-104 ile stabilize edilmiş Rh/Ag bimetalik nanoparçacıkları sentezlenmiş ve KBH_4 hidrolizi için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. $\text{Rh}_{80}\text{Ag}_{20}$ kompozisyonunun 6010 mol/ H_2 sa. mol katalizör dönüşüm frekansı ile en yüksek aktiviteyi sergilediği, aktivasyon enerjisinin ise yaklaşık $47,0 \pm 3,9$ kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bimetalik yapıların üstün performansı, Rh ve Ag arasındaki sinerjik elektronik etkileşimlerle açıklanmıştır (Huang ve diğ., 2017).

Loghmani ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada, Co–La–Zr–B nanoparçacıkları argon atmosferinde metal klorür tuzlarının indirgenmesi yoluyla sentezlenmiş ve NaBH_4 hidrolizinde değerlendirildiği raporlanmıştır. Aktivasyon enerjisi 51,24 kJ/mol olarak ölçülmüş, kinetik analizlerde hem NaBH_4 hem de katalizör konsantrasyonlarına birinci dereceden bağımlılık tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu nanoparçacıkların yüksek aktiviteye ve kontrol edilebilirliğe sahip katalizörler olduğu gösterilmiştir (Loghmani ve Shojaei, 2014).

Zhao ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Co–Mo–Pd–B ve Co–Pd–B katalizörleri sentezlenmiş ve amorf Co–Mo–Pd–B yapısının en yüksek hidrojen üretim hızını sergilediği gösterilmiştir. Mo katkısı, aktivasyon enerjisini 64,87 kJ/mol'den 36,36 kJ/mol'e düşürmüş ve bu da Mo ile Pd'nin sinerjik etkilerini ortaya koymuştur. Ayrıca, reaksiyon hızının NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonlarından bağımsız olduğu tespit edilmiştir (Zhao ve diğ., 2012).

Wang ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, ZIF-8 şablonlu sentez yöntemiyle değerli metal içermeyen, iyi dağılmış Ni nanoparçacıkları hazırlanmış ve amonyak–boran hidrolizi için değerlendirildiği bildirilmiştir. Oda sıcaklığında 85,7 mol $\text{H}_2/\text{mol}_{\text{kat}}$ dk dönüşüm frekansı elde edilmiş, hız belirleyici basamağın su molekülündeki O–H bağının oksidatif katılması olduğu kinetik izotop etkisi çalışmalarıyla doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, MOF şablonlamanın etkili katalizör tasarımı için umut vadettiği gösterilmiştir (Wang ve diğ., 2017).

Chang ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada, Co–Ce–B katalizörleri farklı destek malzemeleri üzerine yüklenmiş ve NaBH_4 'ün etanol–su karışımındaki alkoliz ve hidroliz reaksiyonlarında değerlendirilmiştir. TiO_2 destekli yapıların en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği, ATC destekli sistemlerin ise çoklu döngülerde yüksek kararlılık sunduğu belirlenmiştir. ATC destekli katalizör için aktivasyon enerjisi 29,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Chang ve diğ., 2014).

Huang ve arkadaşları (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yüzey pasivasyonu problemini aşmak amacıyla çiçek benzeri MoS_2 küreleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve Mg ile birlikte bilyalı öğütme yöntemiyle kompozit yapılar oluşturulmuştur. %10 MoS_2 içeren kompozit, %3,5 NaCl çözeltisi içinde yalnızca 1 dk.da teorik hidrojen veriminin %90,4'üne ulaşmış; bu durum, üç boyutlu MoS_2 yapısının $\text{Mg}(\text{OH})_2$ birikimini engelleyerek reaktiviteyi artırmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca, Mg–%0,2 MoS_2 kompozitinden oluşturulan bir hidrojen jeneratörü ile 2,5 L/dk'lık hidrojen üretimi sağlanmıştır (Huang ve diğ., 2017).

Li ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada, Mg– Mg_2X (Cu, Sn) ötektik alaşımları %3,5 NaCl çözeltisinde değerlendirilmiş; nano-galvanik hücreler oluşturan lamelli yapı sayesinde hidrojen üretim hızında belirgin artış gözlenmiştir. Mg– Mg_2Cu alaşımı, elektrokimyasal potansiyel farkı nedeniyle daha yüksek hidrojen üretimi sağlamıştır. Alaşımlardan elde edilen Cu ve Sn metallerinin geri kazanımı için yöntem

geliştirilmiş, ayrıca her iki sistemin aktivasyon enerjileri de ölçülerek raporlanmıştır (Li ve diğ., 2019).

Şahin ve arkadaşları (2017) tarafından, plazma ile işlenmiş Co–B–P katalizörlerinin NaBH_4 'ün hidrolizindeki etkisi incelenmiştir. Plazma işleminin yüzey kimyası ve morfoloji üzerindeki etkileri karakterize edilmiş; %60 daha yüksek hidrojen üretim hızı ve 12 dk.da tam reaksiyon süresi ile işlenmiş katalizörün verimliliği gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisi 49,11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şahin ve diğ., 2017).

Paksoy ve arkadaşları (2021) tarafından, kristalin Co–Ni esaslı bimetallik bor yapılar sentezlenmiş ve bu yapılar NaBH_4 'ün hidrolizi için test edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı 500 ml H_2 /g dk olarak CoB–Ni₄B₃ içeren kompozitte elde edilmiş, aktivasyon enerjisi 32,7 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Katalizörün beş döngü boyunca kararlılığını koruduğu gösterilmiştir (Paksoy ve diğ., 2021).

Hansu ve Özarslan (2022) tarafından karbon nanotüp (CNT) destekli mono- ve bimetallik Pt–Au katalizörler sentezlenmiş ve NaBH_4 hidrolizi için değerlendirilmiştir. %10 Pt₈₀Au₂₀/CNT kompozitinin en yüksek aktiviteyi sergilediği tespit edilmiş, ancak spesifik HGR ve Ea değerleri raporlanmamıştır. CNT desteğinin elektron iletimine katkı sağladığı ve alaşım etkisiyle performansın arttığı sonucuna varılmıştır (Hansu ve Özarslan, 2022).

Li ve arkadaşları (2024) tarafından hiyerarşik gözenekli karbon mikroküreler (HPCM) sentezlenmiş ve bu yapılar Co–B katalizör parçacıklarını stabilize etmek amacıyla kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 3083,1/ml dk g hidrojen üretim hızı ve 43,3 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiş, beş döngü sonunda katalizörün %91,7 verimle çalışmaya devam ettiği gösterilmiştir (Li ve diğ., 2024).

Şahin ve arkadaşları (2024) tarafından, KBH_4 hidrolizinde kullanılmak üzere karbon küre destekli kobalt (Co) katalizörleri geliştirilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı %10Co/%90CS kompoziti ile 30°C'de 7149,2 ml /dk g olarak elde edilmiş; aktivasyon enerjileri sırasıyla 56,13 ve 57,86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon derecesi 0,26 olarak belirlenmiştir (Şahin, ve diğ., 2024).

Soltani ve Zabihi (2020) tarafından, manyetik aktif karbon (MWAC) destekli bimetallik Co/Ni katalizörler farklı çöktürme yöntemleriyle sentezlenmiş ve NaBH_4

hidrolizinde 30°C’de 740,7 ml/dk g hidrojen üretim hızı ile 40,7 kJ/mol aktivasyon enerjisi raporlanmıştır. Altı döngü boyunca katalizör kararlılığını korumuştur (Soltani ve Zabihi, 2020).

Sun ve arkadaşları (2022) tarafından yapılan çalışmada, Mg-Mg₂Cu ve Mg-Mg₂Sn alaşımlarının %3,5 NaCl çözeltisinde hidrojen üretimi değerlendirilmiş; lamelli yapıların nano-galvanik hücreler oluşturarak reaktiviteyi artırdığı ve Cu alaşımının daha yüksek performans sergilediği gösterilmiştir. Her iki sistem için aktivasyon enerjisi değerleri ölçülmüştür (Sun ve diğ., 2022).

Jia ve arkadaşları (2022) tarafından, grafen oksit (GO) destekli Co–B–P katalizörleri sentezlenmiş ve NaBH₄ hidrolizinde 25°C’de 12087,8 ml/ dk g hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 28,64 kJ/mol olarak belirlenmiş, %88,9 aktivite korunarak 10 döngüde yüksek geri dönüştürülebilirlik sergilenmiştir (Jia ve diğ., 2022).

Çağlar ve arkadaşları (2024) tarafından, kavak talaşından türetilen aktif karbon destekli Co katalizörleri sentezlenmiş ve NaBH₄ metanoliz reaksiyonunda 26,1 L/ dk g düzeyinde maksimum başlangıç hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi sıcaklık bağımlı deneylerle hesaplanmıştır (Caglar ve diğ., 2024).

Saka (2021) tarafından, Chlorella vulgaris mikroalginden elde edilen KOH ile aktive edilmiş karbonun fosforik asit ile modifikasyonu sonucu sentezlenen C–KOH–P katalizörü 10,3 L/ dk g hidrojen üretim hızı ve 27,9 kJ/mol aktivasyon enerjisi göstermiştir. Beş döngü boyunca %100 dönüşümle kararlılığını koruduğu raporlanmıştır (Saka, 2021).

Dönmez ve arkadaşları (2022) tarafından, Al₂O₃ destekli %40 Ni katalizörü sentezlenmiş ve 60°C’de %100 hidrojen verimi ve 364,3 ml/ dk g üretim hızıyla çalıştığı belirlenmiştir. Ayrıca Ru–NiCo/Al₂O₃, NiCo/Al₂O₃ ve Ni/Al₂O₃ katalizörleri karşılaştırılmış; NiCo/Al₂O₃ sistemi, yüksek yüzey alanı ve kararlılığıyla en sürdürülebilir performansı sergilemiştir (Dönmez ve diğ., 2022).

Şahin, ve arkadaşları (2025) tarafından, CeO₂@(Cr–Fe/Co)–B katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve hem NaBH₄ hem de KBH₄ hidrolizinde yüksek performans sergilediği tespit edilmiştir. NaBH₄ için 13,05 L/ dk g_{metal} hidrojen üretim hızı

ve 18,59 kJ/mol aktivasyon enerjisi; KBH_4 için ise 9,06 L/ dk g_{metal} hidrojen üretim hızı ve 30,02 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir (Şahin, ve diğ., 2025).

Keskin ve Ağırtaş (2023) tarafından yürütülen çalışmada, sodyum borhidrür (NaBH_4) hidrolizinden hidrojen üretimi amacıyla, TiO_2 , CeO_2 ve Al_2O_3 gibi farklı destek malzemeleriyle desteklenmiş Co–Mo–B kompozitleri sentezlenmiş ve katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Co–Mo–B@ TiO_2 kompoziti en yüksek performansı sergilemiş ve bu yapı, 30°C’de 19.9 L/dk g_{kat} hidrojen üretim hızına ulaşmıştır. Reaksiyonun 30–50°C aralığında hızlandığı gözlenmiştir; aktivasyon enerjisi 40,10 kJ/mol ve reaksiyon derecesi 0,62 olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, destek malzemesinin katalizör performansında belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymuştur (Keskin ve Ağırtaş, 2023).

Keskin ve arkadaşları (2022) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada, TiO_2 destekli çok bileşenli Ni–Mo–Ru–B katalizörü (TiO_2 @Ni–Mo–Ru–B) sentezlenmiş ve potasyum borhidrür (KBH_4) hidrolizinde kullanılmıştır. Kinetik analiz sonucunda 0,8 reaksiyon derecesi ve 51,80 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. %10 metal/ TiO_2 oranında 30°C’de 2410,28 ml/ dk g_{kat} hidrojen üretim hızı raporlanmıştır; bu da çok bileşenli yapının reaktivite üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymuştur (Keskin ve diğ., 2022).

Şeşe ve Akkus (2025) tarafından yapılan çalışmada, KBH_4 hidrolizi için TiO_2 ince filmler kullanılmış ve farklı ışık koşullarının katalitik etkinlik üzerindeki etkileri araştırılmıştır. UV ışık altında 81400 ml/dk g düzeyinde hidrojen üretim hızı ve %113 verimlilik elde edilmiştir. Görünür ışık ve karanlık koşullarda da yüksek performans gözlenmiştir; bu durum, TiO_2 ince filmlerin fotokatalitik hidrojen üretimi için etkili ve dayanıklı sistemler olduğunu göstermiştir (Şeşe ve Akkus, 2025).

Baytar ve arkadaşları (2023) tarafından, karpuz çekirdeği kabuğu özütü ile yeşil sentez yöntemiyle nikel oksit (NiO) nanoparçacıkları hazırlanmış ve bu parçacıklar NaBH_4 hidrolizinde kullanılmıştır. 70°C’de 660 ml H_2 /dk g_{kat} hidrojen üretim hızı elde edilmiş; aktivasyon enerjisi 39,8 kJ/mol ve reaksiyon derecesi 0,59 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, yeşil sentezli NiO ’nun hidrojen üretiminde potansiyel taşıdığını göstermiştir (Baytar ve diğ., 2023).

Srivastava ve arkadaşları (2024) tarafından yapılan çalışmada, atık yeşil ve siyah çay yapraklarından elde edilen metal içermeyen karbon bazlı katalizörler NaBH_4

etanolizinde kullanılmıştır. Yeşil çay bazlı katalizör 2700 ml/ dk g_{kat} , siyah çay bazlı olan ise 1350 ml/ dk g_{kat} hidrojen üretim hızı göstermiştir. Aktivasyon enerjileri sırasıyla 37 kJ/mol ve 13,14 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal analizler, bu katalizörlerin aynı zamanda enerji depolama işlevi de görebileceğini ortaya koymuştur (Srivastava ve diğ., 2024).

Şahin ve arkadaşları (2024) tarafından, muz kabuğu özütü kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle nikel oksit (NiO) nanoparçacıkları hazırlanmış ve $NaBH_4$ hidrolizinde test edilmiştir. 70°C’de 922,5 ml/ dk g_{kat} hidrojen üretim hızı elde edilmiş, aktivasyon enerjisi Langmuir-Hinshelwood ve n’inci dereceden modellerle sırasıyla 21,29 ve 22,23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, çevre dostu sentez yöntemlerinin işlevsel katalizörler üretmedeki potansiyelini vurgulamaktadır (Şahin, ve diğ., 2024).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında NaBH_4 ve/veya $\text{NaBH}_4/\text{KBH}_4$ 'ün hidrolizi/ metanolizi ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere manyetik nanokatalizörler hazırlanmıştır.

3.1. Materyal

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, kullanan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de kullanılan cihazlar ise Çizelge 3.2'de verildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Formülü	Üretici	Kullanım Alanı
Sodyum borhidrür	NaBH_4	Sigma-Aldrich	Hidrojen üretimi
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	Hidrojen üretimi
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Tekkim	Katalizör hazırlanması
Asetik asit	CH_3COOH	Merck	Katalizör hazırlanması
Etilen glikol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Tekkim	Katalizör hazırlanması
Trisodyum sitrat	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Isolab	Katalizör hazırlanması
Sodyum asetat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	Isolab	Katalizör hazırlanması
De-İyonize Su	H_2O	S.Ü.İlteç	Katalizör hazırlanması
Demir (III) klorür heksahidrat	$(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	Merck	Katalizör hazırlanması
Demir (II) sülfat heptahidrat	$(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	Merck	Katalizör hazırlanması
Kobalt (II) klorür heksahidrat	$(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	Merck	Katalizör hazırlanması
Krom (III) nitrat nanohidrat	$(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	Merck	Katalizör hazırlanması
Tetraetil ortosilikat (TEOS)	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Alfa Aesar	Katalizör hazırlanması
Amonyak	NH_3	Merck	Katalizör hazırlanması
Molibden(V) klorür	MoCl_5	Merck	Katalizör hazırlanması
Amonyum metavanadat	NH_4VO_3	Merck	Katalizör hazırlanması
Serium Asetat Hidrat	$\text{Ce}(\text{AC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Merck	Katalizör hazırlanması

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihaz listesi

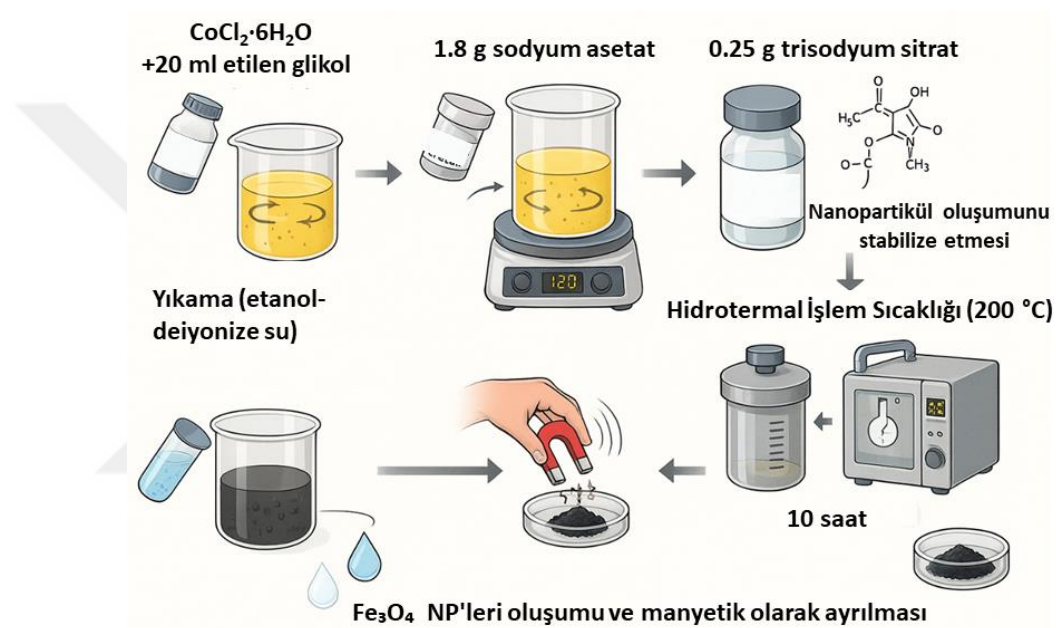
Cihaz Adı	Marka	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözelti karıştırılması
Hassas Terazî	Kern ABJ A201	Tartım işlemleri
Çalkalamalı Su Banyosu	GFL 1083	Hidrojen üretimi
Etüv	Termal	Kurutma işlemleri
pH metre	Mettler Toledo/Seven Multi S47	pH ölçümleri
Tüp Fırın	Magmatherm 1200-10-u8	Yakma işlemleri

Peristaltik Pompa	ISMATEC- IDEX Corporation	Katalizör hazırlanması
Soğutmalı termostat	Thermo scientific – PHONIX II	Katalizör hazırlanması
Ultrasonik Banyo	Isolab–Laborageate GmbH	Katalizör hazırlanması

3.2. Katalizörlerin Hazırlanması

3.2.1. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının sentezi

Fe₃O₄ nanoparçacıkları, literatürde verilen bir prosedürden uyarlanarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir (Şekil 3.1) (Chi ve diğ., 2012).



Şekil 3.1. Hidrotermal yöntemle Fe₃O₄ nanoparçacıklarının sentez sürecinin şematik gösterimi

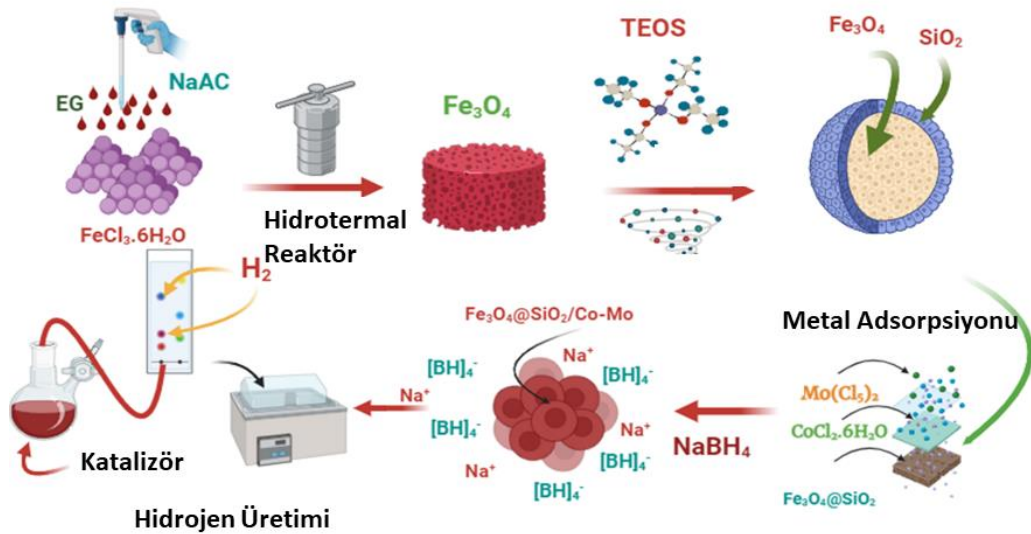
İlk aşamada, 1,08 g demir (II) klorür heksahidrat 20 ml etilen glikol içerisinde çözülmüş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Yaklaşık 30 dk. sonrasında karışım sarı renge dönüşmüştür. Daha sonra 1,8 g sodyum asetat ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde edebilmek amacıyla karışım ek olarak 1sa. süreyle karıştırılmıştır. Çözeltinin stabilize edilmesi için 0,25 g trisodyum sitrat çözeltiye eklenmiştir. Elde edilen bu homojen çözelti hidrotermal reaktöre aktarılmış ve 200°C'de 10 sa. süreyle tutulmuştur. Süreç tamamlandığında oluşan siyah manyetik nanoparçacıklar manyetik alan yardımıyla ayrılmış, etanol ve de-iyonize su karışımı kullanılarak yıkanmıştır. Son aşamada, ürün 50°C'de 12 sa. boyunca vakum altında kurutulmuş ve saf Fe₃O₄ nanoparçacıkları elde edilmiştir.

3.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sentezi için, hazırlanan 0,1 g Fe_3O_4 nanoparçacığı 40 ml etanol, 10 ml de-iyonize su ve 1,2 ml derişik amonyak çözeltisinden oluşan bir karışım içerisinde 1 sa. boyunca ultrasonik işlem uygulanarak dağıtılmıştır. Bu aşamayı takiben 0,35 ml tetraetil ortosilikat (TEOS) çözeltiye damla damla eklenmiştir. 2 sa. süreyle karıştırma işlemi sonrasında parçacıklar toplanmış, de-iyonize su ile yıkanmış ve 60°C 'de 12 sa. süreyle vakum altında kurutulmuştur (Chi ve diğ., 2012).

3.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ karışımına kobalt(II) klorür hekzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve molibden(V) klorür (MoCl_5) ilave edilerek bileşenler arasında yüksek dağılım ve etkileşim sağlamak amacıyla 3 sa. süreyle karıştırılmıştır. Ardından indirgen madde olarak NaBH_4 çözeltiye eklenmiştir. Oluşan siyah toz kalıntısı sırasıyla de-iyonize su, sıcak de-iyonize su ve etanol ile yıkanmıştır. Son ürün, N_2 atmosferi altında 80°C 'de 5 sa. boyunca kurutulmuştur (Şekil 3.2).

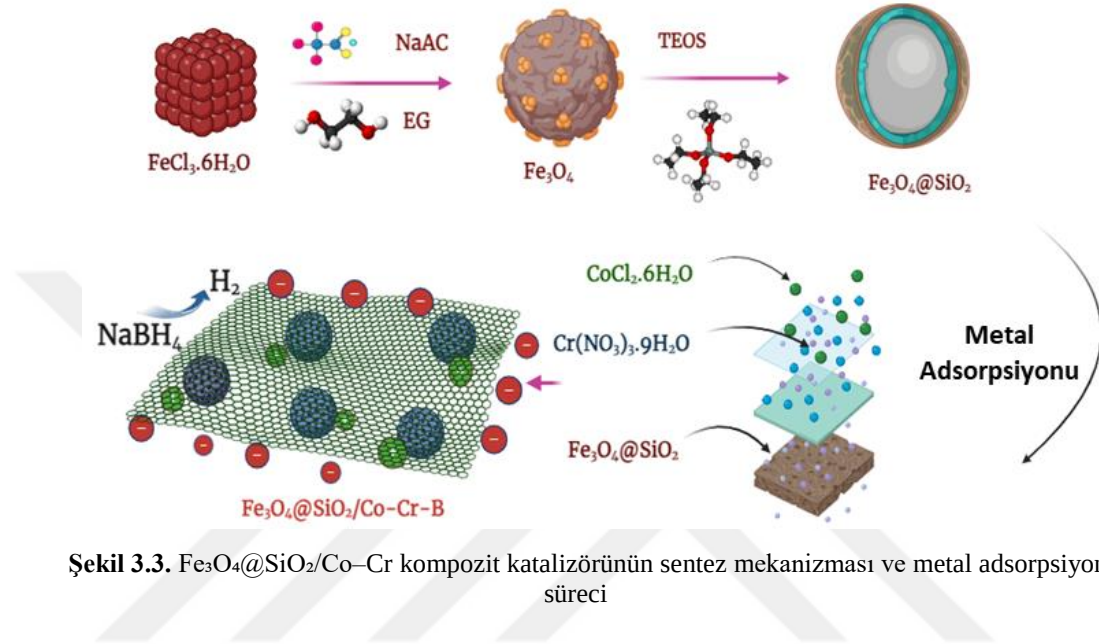


Şekil 3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci

3.2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ katalizörünün sentezi için, kobalt(II) klorür hekzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve krom(III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) içeren sulu çözelti,

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ile şiddetli karıştırma altında işleme alınmıştır. İndirgeme ajanı olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) çözeltiye eklenmiş ve bunun sonucunda $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ çekirdek-kabuk yapıları üzerinde Co-Cr-B nanoparçacıkları oluşmuştur. Elde edilen siyah toz kalıntısı süzölmüş, de-iyonize su, sıcak de-iyonize su ve etanol ile yıkanmış ve ardından N_2 gazı atmosferinde 80°C 'de 5 sa. süreyle kurutulmuştur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci

3.2.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ sentezi

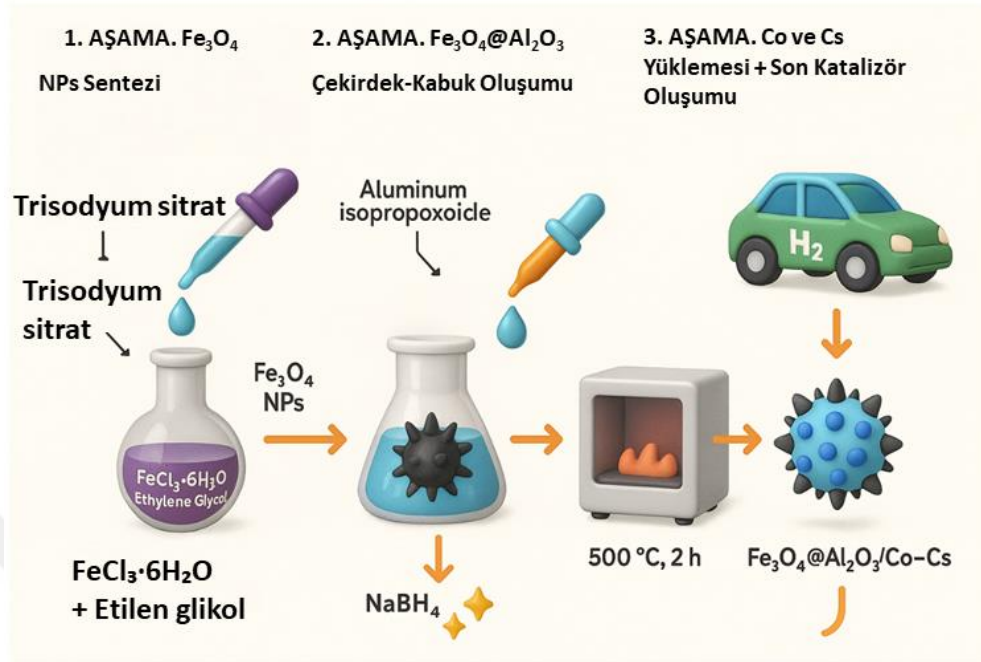
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ çekirdek-kabuk nanonanoparçacığı sono-kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. İlk aşamada, 0,5 g alüminyum izopropoksit 60 ml etanol içerisinde çözöndürölerek berrak bir çözelti hazırlanmıştır. Ayrı bir işlemde, 0,2 g önceden sentezlenmiş Fe_3O_4 nanoparçacıkları 50 ml etanol içerisinde 30 dk. boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur.

Elde edilen süspansiyon alüminyum izopropoksit çözeltisine eklenmiş ve karışım 1 sa. boyunca sürekli sonikasyona tabi tutulmuştur. Ardından, yaklaşık 20 dk. şiddetli karıştırma altında iken, hacimce 1:5 oranında hazırlanmış su-etanol karışımı damla damla ilave edilmiştir. Son ürün mıknaatıs yardımıyla toplanmış, etanol ile yıkanmış, 70°C 'de 16 sa. kurutulmuş ve 500°C 'de 2 sa. kalsine edilmiştir (Ammar ve diğ., 2020).

3.2.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ çözeltisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CsCl eklenmiş ve 3 sa. karıştırılmıştır. Ardından, indirgeme ajanı olarak NaBH_4 eklenmiştir. Oluşan siyah toz vakum filtrasyonu

ile ayrılmış, sırasıyla de-iyonize su, sıcak de-iyonize su ve etanol ile yıkanmıştır (Şekil 3.4).



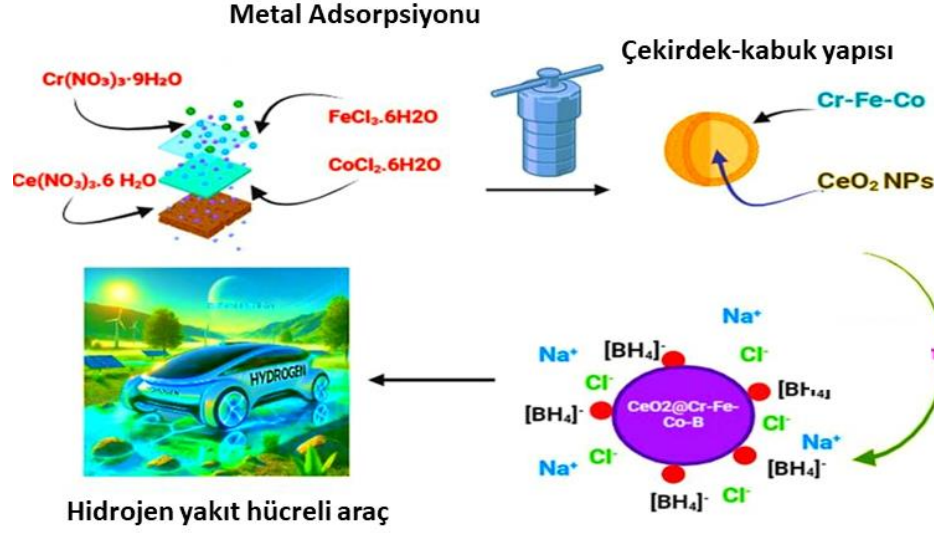
Şekil 3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci

3.2.7. CeO_2 sentezi

CeO_2 nanoparçacıkları, literatürde verilen yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Sahoo ve diğ., 2024). İlk olarak, 44 ml 0,1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 8 ml 6,0 M NaOH çözeltisi beher alınmış ve 30 dk. boyunca şiddetli biçimde karıştırılmıştır. Hidrotermal reaktöre alınan çözelti 150°C 12 sa. süreyle tutulmuştur. Saf CeO_2 tozu, filtrasyon işlemi işleminin ardından etanol ve de-iyonize su ile yıkanmış ve 60°C 'de 12 sa. boyunca kurutulmuştur.

3.2.8. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ sentezi

CeO_2 içeren sulu çözeltiye, gerekli miktarlarda $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Metal iyonlarının CeO_2 yüzeyine etkin adsorpsiyonunu sağlamak amacıyla karışım 3 sa. şiddetli karıştırma altında tutulmuştur. Ardından indirgeme ajanı olarak NaBH_4 eklenmiştir. Oluşan siyah toz, filtrasyon ile ayrılmış, sırasıyla de-iyonize su, sıcak de-iyoniz su ve etanol ile dikkatlice yıkanmıştır. Elde edilen toz 80°C 'de N_2 atmosferi altında 5 sa. kurutulmuştur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci

3.2.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{CeVO}_4)$ sentezi

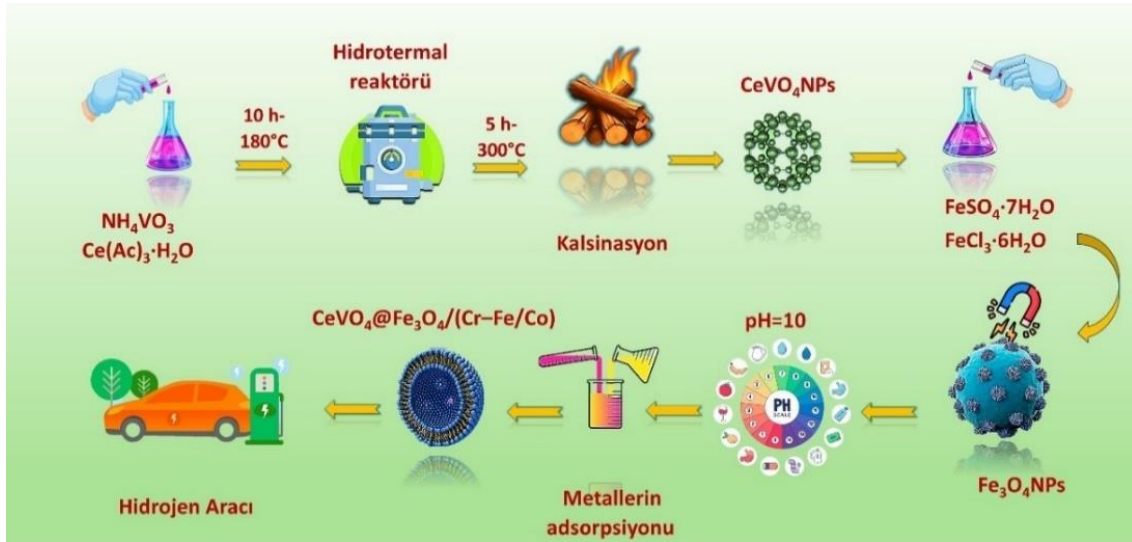
CeVO_4 , bir hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. İlk aşamada, 0,0025 mol NH_4VO_3 , 80°C sıcaklıkta sürekli karıştırma altında de-iyonize suda çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltiye 0,0025 mol $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 5 ml etilen glikol ilave edilmiştir. Bir saatlik karıştırma işleminin ardından, 40 ml hacimli teflon kaplı otoklava aktarılmış ve 180°C 'de 10 sa. boyunca bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutma işlemini takiben çökelek toplanmış, de-iyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Son aşamada, elde edilen katı örnek 300°C 'de tüp fırın içerisinde 5 sa. süreyle kalsine edilmiştir. Bu işlem sonucunda hedef bileşik olan CeVO_4 elde edilmiştir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{CeVO}_4)$ sentezi için öncelikle, 0,36 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0,072 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 ml de-iyonize su içerisinde çözündürülerek Çözelti A hazırlanmıştır. Paralel olarak, 0,2 g CeVO_4 , 20 ml de-iyonize su içerisinde dağıtılarak Çözelti B elde edilmiştir. İki çözelti birleştirilmiş ve 30 dk. boyunca karıştırılmıştır. Ardından, pH değeri 10 oluncaya kadar amonyak çözeltisi damla damla eklenmiştir. Karışım, 50°C 'de su banyosu içerisinde 2 sa. boyunca sürekli karıştırma altında tutulmuştur. Sonrasında süspansiyon santrifüjlenmiş, yıkanmış ve kurutulmuştur (Yang ve diğ., 2020).

3.2.10. $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{CeVO}_4)/(\text{Cr-Fe/Co})$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{CeVO}_4)$ süspansiyonu hazırlanmış ve içerisine stokiyometrik oranlarda $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sırasıyla ilave edilmiştir. Metal iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{CeVO}_4)$ yüzeyine etkin adsorpsiyonunun sağlanabilmesi amacıyla karışım 3 sa.

şiddetli karıştırma altında tutulmuştur. Sonrasında, indirgeme ajanı olarak NaBH_4 eklenmiştir. Ortaya çıkan siyah çökelek vakum filtrasyonu ile ayrılmış, de-iyonize su, sıcak de-iyonize su ve etanol ile yıkanmıştır. Sonrasında ise 80°C 'de N_2 atmosferi altında 5 sa. kurutulmuştur (Şekil 3.6).

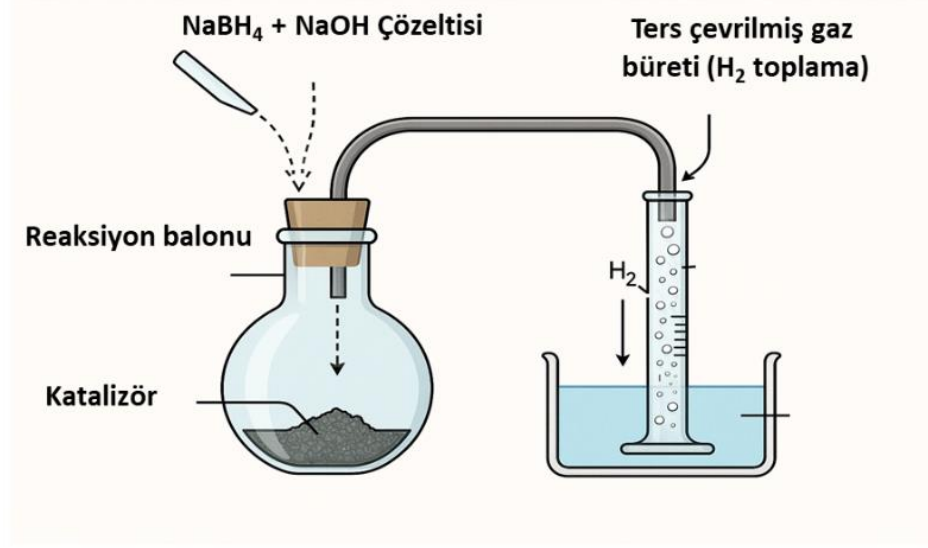


Şekil 3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ kompozit katalizörünün sentez mekanizması ve metal adsorpsiyonu süreci

3.3. Hidrojen Üretim Deneyleri

NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi, sentezlenen manyetik nanokatalizörler yardımıyla incelenmiştir. Çalışma kapsamında; NaOH ve KOH derişimi (%1, 3, 5 ve 7), NaBH_4 ve KBH_4 derişimi (%1, 3, 5 ve 7), katalizör miktarı (25, 50, 75 ve 100 mg) ve işlem sıcaklığı (20 , 30 , 40 ve 50°C) sistematik olarak araştırılmıştır. Deneylerde çözelti hacmi 10 ml olarak sabit tutulmuştur.

Hazırlanan manyetik katalizör reaksiyon balonunun içerisine alınmış ve üzerine çalışacak derişimlerde olmak üzere NaBH_4 ve NaOH içeren çözelti ilave edilmiştir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacmi, su-gaz yer değiştirme prensibi yardımıyla kaydedilmiş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Hidrojen üretim sistemi

Hidrojen Üretim Hızı, katalizör kütlesi ve reaksiyon süresi başına üretilen hidrojen hacmi olarak ifade edilir ve aşağıdaki Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır:

$$\text{Hidrojen Üretim Hızı} = \frac{\text{Üretilen Hidrojen Hacmi (ml)}}{\text{Katalizör Kütlesi (g)} \cdot \text{Reaksiyon Süresi (dk.)}} \quad (3.1)$$

3.4. Kinetik Hesaplamalar

Kinetik hesaplamalar, başta n'inci derece kinetik modeli ve Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli olmak üzere çeşitli modellere göre gerçekleştirilmiştir.

- n'inci Derece Kinetik Modeli

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına dayanarak, sentezlenen katalizörlerin kinetik davranışı değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda, kinetik parametreler n'inci derece kinetik modeli kullanılarak hesaplanmış ve Eşitlik 3.2–3.5 aracılığıyla belirlenmiştir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KnC_A^n \quad (3.2)$$

Burada:

r_A ; Hidrojen üretim hızını (mol /dk), C_A ; Sodyum borhidrür derişimi (mol/L), k ; Sıcaklığa bağlı hız sabitini, n ; NaBH_4 derişimi açısından reaksiyon derecesini ifade etmektedir.

Reaksiyon derecesi (n) değeri, $\ln r$ 'nin $\ln C$ 'ye karşı çizilen grafiğiyle çizilmiş olup, eğim n değerine karşılık gelmektedir. Bu yaklaşım, katalitik hidroliz/metanoliz reaksiyon yolunun mekanistik özelliklerine dair önemli içgörüler sunmaktadır.

Eşitlik (3.2)'ün entegrasyonu ile aşağıdaki ifade elde edilmektedir:

$$-\int_{C_{NaBH_4 0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t dt \quad (3.3)$$

Sonuç olarak:

$$\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1).k.t + \frac{1}{C_{NaBH_4 0}^{n-1}} \quad (n \neq 1) \quad (3.4)$$

$NaBH_4$ hidroliz/metanoliz süreçlerine ait aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius denklemi (Eşitlik 3.5) uygulanarak elde edilmiştir:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Burada;

K; Hız sabitini, A; Arrhenius ön-eksponansiyel faktörünü, E_a ; Aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R; İdeal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T; Çözelti sıcaklığını (K) ifade etmektedir.

- Langmuir–Hinshelwood Kinetik Modeli

Aktivasyon enerjisi, yaygın olarak Langmuir–Hinshelwood modeli (Eşitlik 3.6) aracılığıyla da hesaplanmaktadır:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r.NaBH_4 = -k \frac{K_{ads}C_{NaBH_4}}{1+K_{ads}C_{NaBH_4}} \quad (3.6)$$

Bu eşitliğin entegrasyonu sonucunda aşağıdaki bağıntı elde edilmiştir:

$$\frac{1}{K_{ads}} \cdot \ln \frac{NaBH_{40}}{NaBH_4} + NaBH_{40} - NaBH_4 = -k t \quad (3.7)$$

Bununla birlikte, elde edilen K_{ads} verilerine göre ΔS° ile ΔH_{ads} arasındaki ilişki, Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanabilmekte ve buradan ΔG° değerine ulaşılabilmektedir:

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{1}{T} \quad (3.8)$$

Burada sıcaklığın tersi ($1/T$), adsorpsiyon dengesinin sıcaklıkla değişimini ortaya koymaktadır. Bu yöntemle göre eğim (slope), $-\Delta H_{ads}/R$ 'yi; kesişim noktası (intercept) ise $\Delta S^\circ/R$ 'yi ifade etmektedir.

ΔH_{ads} adsorpsiyon entalpisini (kJ/mol), ΔS° entropi değişimini (J/mol K), ΔG° ise serbest enerji değişimini (kJ/mol) temsil etmektedir. Bu bağlamda, serbest enerji değişimi (kJ/mol) Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{ads} - T \Delta S^\circ \quad (3.9)$$

- TOF (Turnover Frequency - Devir Hızı)

TOF, belirli bir süre içerisinde aktif bölge başına dönüştürülen reaktan molekülü sayısını ifade etmektedir. Genel formu aşağıda verilmiştir (Eşitlik 3.10) (Anantharaj ve diğ., 2021; Gosalvez ve Alberdi-Rodriguez, 2018; Lakhali, ve diğ., 2025):

$$TOF = \frac{n_{mol\ H_2}}{catalyst\ mol\ time\ sa} \quad (3.10)$$

Kristalit boyutu Eşitlik 3.11’de verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Adimule ve diğ., 2022):

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.11)$$

Burada, d; Kristalit boyutu (nm), λ ; X-ışını kaynağının dalga boyunu (0,1541 nm), β ; İlgili kırınım pikinin tam genişliği (FWHM - Full Width at Half Maximum), θ (theta); Kırınım açısının yarısıdır ($^\circ$).

3.4. Karakterizasyon

Katalizörlerin fonksiyonel grupları, Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir (Thermo Scientific Nicolet 380, 4000–400 cm^{-1}). Katalizörlerin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi, Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi ile tayin edilmiştir (Quantachrome Nova 1200). Üretilen katalizörün morfolojisi, Zeiss Sigma 300 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, elementel analizlerin gerçekleştirilmesi için Zeiss Sigma 300 cihazına bağlı Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörün yüzey elektronik durumları, PHI 5000 Versa Probe spektrometresi ile gerçekleştirilen X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) aracılığıyla analiz edilmiştir. Faz saflığının ve kristal yapının belirlenmesi amacıyla Cu K ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak X-Işını Difraksiyonu (XRD, Bruker D8 Advance) uygulanmıştır. Ayrıca, JEOL JEM-1010 Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak, yüksek çözünürlüklü görüntüleme gerçekleştirilmiştir

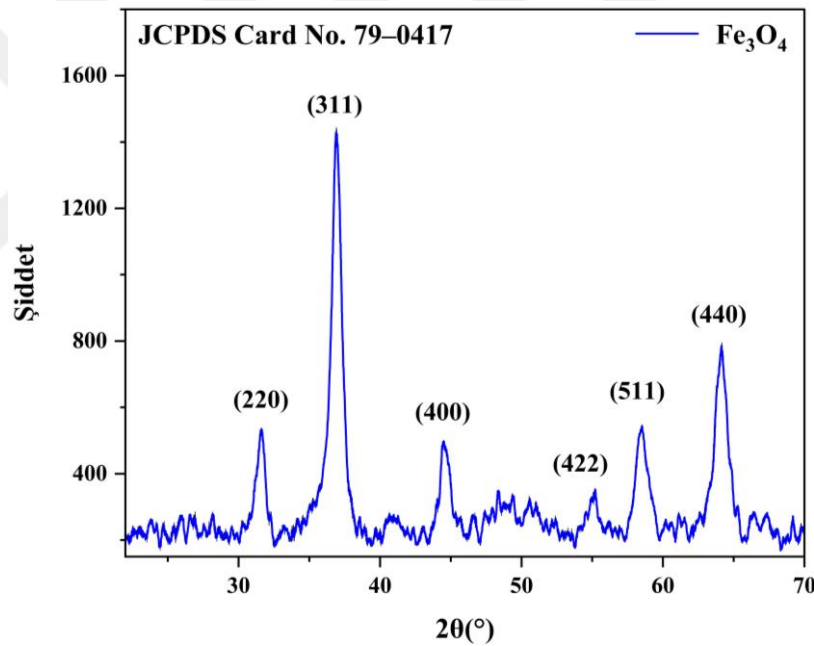
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Fe_3O_4 Manyetik Nanoparçacıklarının NaBH_4 Hidrolizi/Metanolizi Yoluyla Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretiminde Etkin Katalizör Olarak Kullanımı

Elde edilen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının karakterizasyon analizleri, hidrojen deneyleri yapılmadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının X-Işını Kırınımı (XRD) analizi

Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının yapı ve faz saflığını incelemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının XRD deseni

Kırınım desenleri (Şekil 4.1), $2\theta = 30.21^\circ$ (220), 35.57° (311), 43.25° (400), 53.71° (422), 57.21° (511) ve 62.83° (440) değerlerinde belirgin pikler sergilemiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının etkin biçimde elde edildiğini doğrulamakta olup, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi Kart Numarası) Kart No. 65-3107'ye göre standart Fe_3O_4 deseniyle uyum göstermekte ve kübik uzay grubu $\text{Fd}3\text{m}$ 'e indekslenebilmektedir (Li ve diğ., 2023).

Toz haldeki nanoparçacıkların yapısal özelliklerini daha ayrıntılı incelemek amacıyla kafes sabiti, kristalit boyutu ve yarı maksimum genişlik (FWHM) gibi parametreler OriginPro 2025 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Fe₃O₄' manyetik nanoparçacıkların spesifik analizi

2θ(°)	(hkl)	Yoğunluk	FWHM (°)	d (hkl)	a	c	d(nm)	d _{orta} (nm)
31,56	(220)	215,01	0,715	0,283	0,57	0,56	11,53	
36,92	(311)	1113,87	0,939	0,243	0,49	0,48	8,91	
44,59	(400)	211,72	0,779	0,203	0,41	0,40	11,01	10,35
55,06	(422)	72,562	0,701	0,166	0,34	0,33	12,76	
58,50	(511)	304,80	0,979	0,157	0,32	0,31	9,293	
64,11	(440)	590,51	1,089	0,145	0,29	0,29	8,605	

Hesaplanan Fe₃O₄ kafes parametreleri, kristalografik düzlemler boyunca tutarlılık arz etmekte olup a=c değerleri literatürde Fe₃O₄ için verilenler ile uyum içindedir (Antarnusa ve diğ., 2024; Khodadadi ve diğ., 2022).

Çizelge 4.1'de sunulan veriler; (hkl) kristal düzlemleri, a ve c kafes parametreleri ile d_{orta} (ortalama kristalit boyutu) gibi yapısal özellikleri içermektedir. Kristalit boyutu, Eşitlik 3.11 temel alınarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, sentezlenen manyetik Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarına ait ortalama kristalit boyutu yaklaşık 10,35 nm olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak, (311) kristal düzlemi üzerinden yapılan hesaplama, yaklaşık 8,91 nm kristalit boyutu vermiştir.

4.1.2. Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM-EDX) analizi

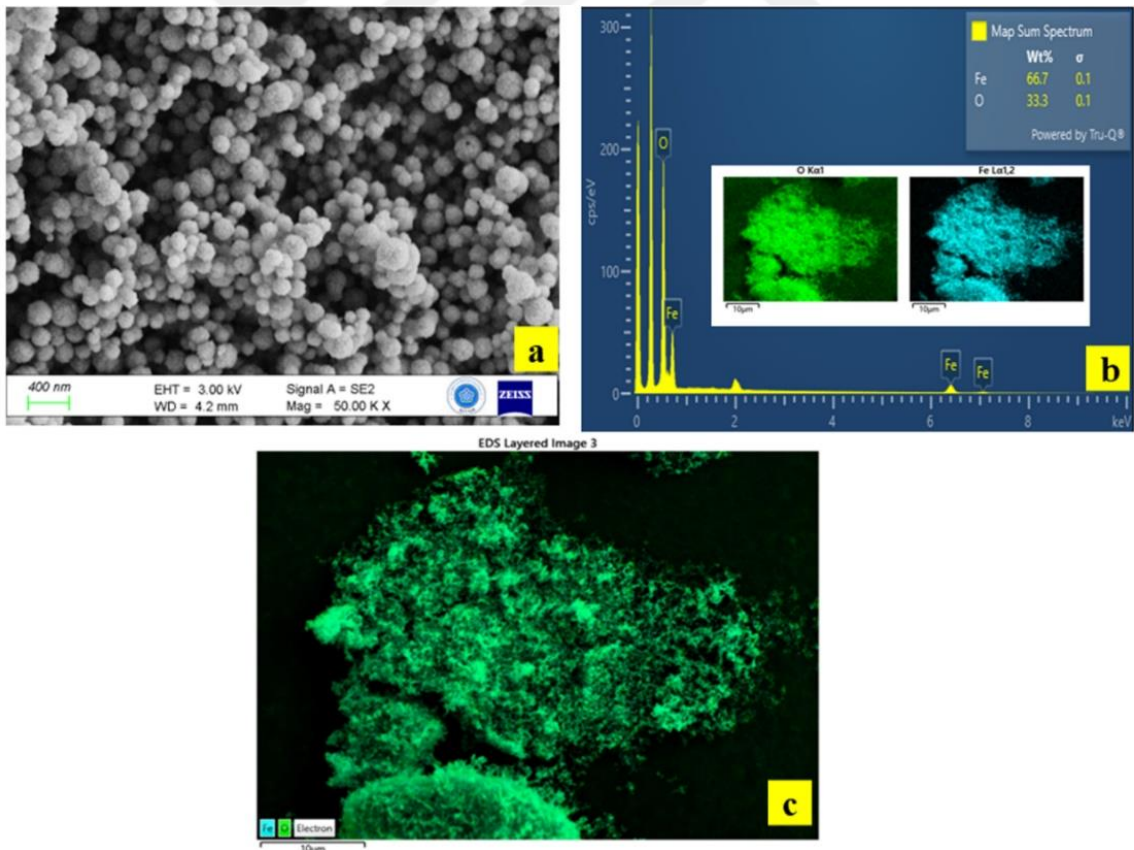
Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının morfolojisi FE-SEM görüntülemesi ile değerlendirilmiş, elementel bileşim ise EDX analiziyle incelenmiştir.

FE-SEM görüntüsünde (Şekil 4.2-a), hazırlanan manyetik katalizörün morfolojik yapısının küresel bir form sergilediği ve parçacık boyut dağılımının 150–250 nm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde de benzer şekilde, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkların küresel morfolojide ve benzer boyut aralıklarında elde edildiği bildirilmiştir (Liu ve diğ., 2017). Ancak, belirgin parçacık aglomerasyonu da tespit edilmiştir. Bu durum, bireysel nanoparçacıklar arasındaki güçlü manyetik etkileşimlerle açıklanabilmektedir (Izgi ve diğ., 2020). Yüksek düzeydeki aglomerasyon, ayrıca

gözeneksiz kristalin bir yapı varlığına işaret etmekte olup önceki çalışmalarla uyum göstermektedir (Kamakshi ve diğ., 2019).

EDX spektrumu (Şekil 4.2-b), nanoparçacıkların Fe (%66,7) ve O (%33,3) elementlerinden oluştuğunu doğrulamaktadır. İlgili EDX haritalaması (Şekil 4.1-c), örnek yüzeyi boyunca Fe ve O'nun uzamsal dağılımını ortaya koyarak katalizör sentezini teyit etmektedir. EDX haritasında Fe yoğun bölgeleri temsil eden parlak yeşil alanlar, Fe açısından zengin Fe_3O_4 yapılarının oluşumunu desteklemektedir. Elementlerin homojen dağılımı yüksek saflığa işaret etmesine karşın, belirli bölgelerde gözlenen kümelenmeler, nanoskopik malzemelerin yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanan tipik aglomerasyon olgusu ile ilişkilendirilmektedir.

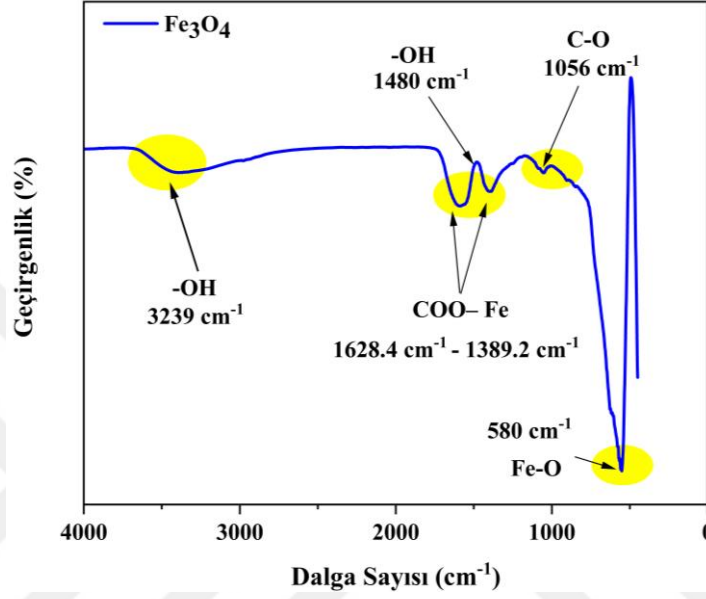
Bununla birlikte, EDX analizi sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının stokiometrik bütünlüğünü ve yapısal homojenliğini doğrulamaktadır. Bu bulgular, sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının kataliz, hidrojen üretimi ve manyetik teknoloji gibi çeşitli uygulamalar için potansiyelini vurgulamaktadır.



Şekil 4.2. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının (a) FE-SEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu, (c) EDX haritası

4.1.3. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi

Hazırlanan katalizörlerdeki fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.3'te verilen FTIR spektrumu, malzemenin kimyasal yapısına dair önemli bilgiler sunan çeşitli karakteristik pikleri ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. Sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının FTIR spektrumu

Yaklaşık 580 cm^{-1} Dalga sayısı aralığındaki pikler pik, Fe–O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiş olup Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının varlığını doğrulamaktadır (Chakroborty ve diğ., 2024; Vargas ve diğ., 2019). 1056 cm^{-1} 'deki belirgin pik C–O gerilme titreşimlerine işaret ederken, $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler adsorbe olmuş su moleküllerinin (–OH) deformasyon titreşimlerine atfedilmektedir (Kılınç ve Şahin, 2024). Ayrıca, $1628,4\text{ cm}^{-1}$ ve $1389,2\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pikler COO^- –Fe bağıını işaret etmektedir. Bu pikler, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar yüzeyindeki OH^- gruplarının sodyum sitratın karboksilat anyonu ile reaksiyona girerek sodyum sitratın başarıyla Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına bağlandığını göstermektedir (Hong ve diğ., 2008). Son olarak, 3239 cm^{-1} 'deki pik, katalizör yapısındaki hidroksil gruplarına işaret eden O–H gerilme titreşimlerinin varlığını doğrulamaktadır (Kalantari ve diğ., 2021; Küçük ve Biçici, 2024). Bu kapsamlı FTIR analizi, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının fonksiyonelleştirildiğini doğrulamakta ve sentez sürecinde elde edilen kimyasal modifikasyonlara dair temel bilgiler sağlamaktadır.

4.1.4. Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının Brunauer–Emmett–Teller analizi

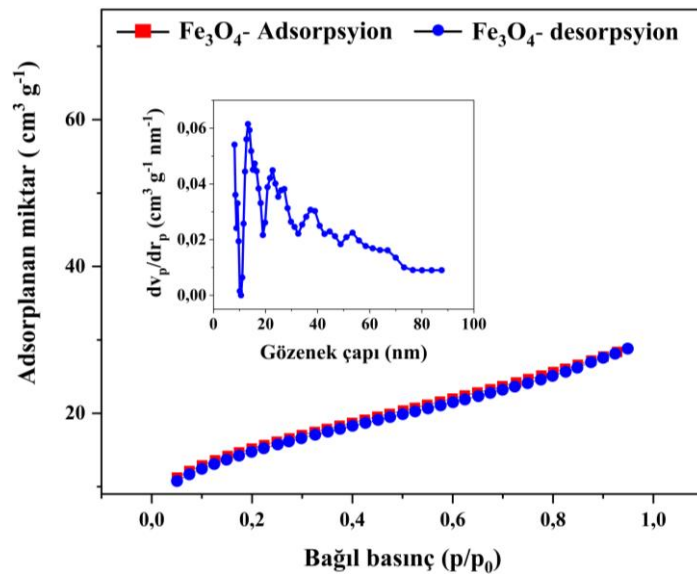
Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi, hazırlanan Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının yüzey alanı ve gözenek özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, Fe₃O₄ nanoparçacığı, 0,06 cm³ g⁻¹ gözenek hacmine ve 37,17 m²/g yüzey alanına sahiptir.

Çizelge 4.2. Hazırlanan Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarına ait BET sonuçları

Yüzey Özellikler (DFT)	Fe ₃ O ₄
Yüzey alanı (m ² /g)	37,17
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,06
Gözenek çapı (nm)	13,24

Fiziksel özelliklerin daha ayrıntılı incelenebilmesi için düşük sıcaklıklarda N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi analiz edilmiştir (Şekil 4.4). IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre izoterm, mezogözenekli malzemelere özgü olan tip IVa histerezis döngüsünü sergilemektedir. Bununla birlikte, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının gözenek çapı 13,24 nm olarak ölçülmüştür.

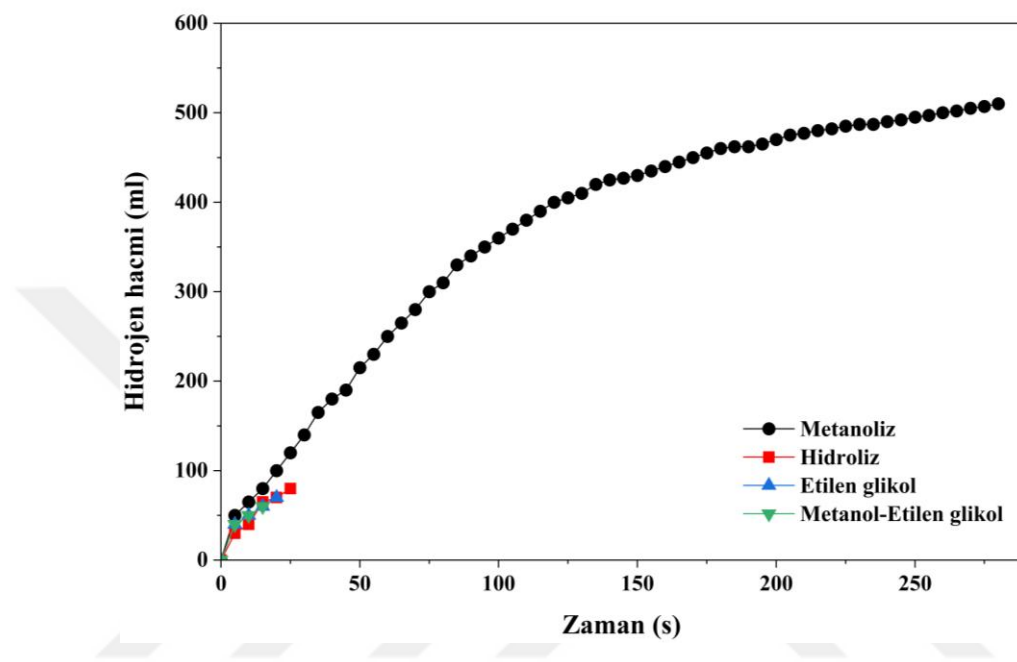
Bu bulgular, mezogözenekli malzemelerin karakteristik özellikleri ile uyum göstermekte olup sentezlenen Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının katalizör ve ileri malzeme uygulamaları için uygunluğunu doğrulamaktadır (Deivayanai ve diğ., 2025).



Şekil 4.4. Fe₃O₄ manyetik nanoparçacığının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri

4.1.5. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün arlığında NaBH_4 Hidroliz/ Metanoliz / Etilen glikol /Metanol–etilen glikol reaksiyonlarının incelenmesi

Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları, NaBH_4 'ün hidroliz, metanoliz, etilen glikol ve metanol–etilen glikol karışımı gibi farklı çözücü ortamlarında gerçekleşen reaksiyonlarda farklı katalitik performans sergilemiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. F_3O_4 katalizörü varlığında farklı ortamlarda Fe_3O_4 nanoparçacığının hidrojen hacmindeki değişimi

Şekil 4.5'ten görüldüğü üzere, metanoliz ortamında $2721,9 \text{ ml/g}_{\text{kat}} \text{ dk.}$ değerinde HGR elde edilmiştir. Bu yüksek performansın, metanol ortamındaki belirgin reaktiviteden; çözelti dielektrik sabitinden, veya düşük viskozitesinden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. Çözücü olarak etilen glikolün kullanıldığı deneysel çalışmalarda hidrojen eldesi gerçekleşmemiştir. Bu durumun etilen glikolün yüksek viskozitesinden kaynaklı düşük proton hareketliliği ve buna bağlı kütle transferinin sınırlandırılmış olmasından ortaya çıktığı değerlendirilmektedir (Saka, 2024; Yunchao ve diğ., 2013).

Ayrıca, hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının sulu ortamda gerçekleşen hidrojen eldesi deneylerinde herhangi bir katalitik aktivite göstermediği de belirlenmiştir. Bu durumun, suyun yüksek polaritesi ve BH_4^- iyonunun nanoparçacık yüzeyiyle etkileşiminin sınırlı olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Çözücü olarak metanol–etilen glikol karışımı kullanıldığı durumda da belirgin bir katalitik aktivite elde edilememiş olup bu durumun etilen glikol kaynaklı yukarıda sayılan sebeplerden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının katalitik aktivitesinin incelendiği deneysel çalışmalar metanol ortamında gerçekleştirilmiş olup işlem üzerine etkisi olduğu değerlendirilen parametrelere ait sonuçlar aşağıda verildiği gibidir.

4.1.6. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 metanolizine etkisi

NaOH derişiminin NaBH_4 metanolizi üzerindeki etkisi, 100 mg Fe_3O_4 manyetik katalizör, %1,5 NaBH_4 ve 30°C işlem sıcaklığında incelenmiştir. Sonuçlar, NaOH varlığının hidrojen üretimini olumsuz etkilediğini ve yalnızca minimum düzeyde hidrojen salınımı (30–40 ml) gerçekleştiğini göstermiştir.

Bu sonuç, NaOH'ın kobalt katkılı katalizörlerin (CEP_{kat}) hidrojen üretim hızını önemli ölçüde azalttığını bildiren literatürdeki çalışmalarla uyumludur. Hidrojen salınımındaki azalma, katalizör yüzeyinde rekabetçi adsorpsiyona bağlanmaktadır. Bu durumun, OH^- iyonlarının BH_4^- iyonlarından daha kolay yüzeye adsorbe olmasından, BH_4^- iyonlarının aktif merkezlerle etkileşiminin engellemesinden ve böylece reaksiyon hızının düşmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Altınsoy, 2023; Şahin, ve diğ., 2025)

Bu sebeple, sonraki deneyler hidrojen üretimini optimize etmek amacıyla NaOH kullanılmadan gerçekleştirilmiştir.

4.1.7. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaBH_4 derişiminin NaBH_4 metanolizine etkisi

NaBH_4 derişiminin metanoliz sürecine etkisi, 30°C işlem sıcaklığı ve 100 mg katalizör kütlesi varlığında incelenmiştir. NaBH_4 derişimi %1,5 ile %10 arasında değiştirilmiştir. %5, %7 ve %10 NaBH_4 derişimleri için teorik hidrojen gazı miktarı elde edilememiştir. Bu durum katalizör yüzeyinde oluşan yan ürün çökelmeleri sebebiyle katalitik aktiviteyi engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmanın sonraki aşamaları, 100 mg katalizör varlığında ve %1,5 NaBH_4 derişimi dikkata alınarak gerçekleştirilmiştir.

Fe_3O_4 nanoparçacığı katalizörü üzerinde gerçekleşen NaBH_4 metanolizi, Şekil 4.6 ile Eşitlik 2.14–2.18'de tanımlanan adımlarla gerçekleşmektedir.

Adım	Tepkime	
1	$NaBH_4(k) \rightleftharpoons Na^+_{(s)} + BH_4^-_{(s)}$	(2.14)
2	$H^+_{(s)} + BH_4^-_{(s)} \rightleftharpoons BH_3(k) + H_{2(g)}$	(2.15)
3	$BH_3(k) + 3CH_3OH_{(s)} \rightleftharpoons B(CH_3)_3(s) + 3H_{2(g)}$	(2.16)
4	$B(CH_3)_3(s) + 3CH_3OH_{(s)} \rightleftharpoons B(3CH_3OH)^-_{4(s)} + H^+_{(s)}$	(2.17)
5	$4B(CH_3O)^-_{4(s)} + 2H^+_{(s)} + 7H_2O_{(s)} \rightleftharpoons B_4O_7^{2-}_{(s)} + 16CH_3OH_{(s)}$	(2.18)

Süreç, sunulan mekanizma doğrultusunda kademeli olarak ilerlemektedir:

1. Adım; BH_4^- iyonlarının metanol içerisinde Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının yüzeyine adsorpsiyonu ile başlamakta, burada elektron transferi sonucunda negatif yüklü hidrojen hidrür (H^-) oluşmakta ve ardından Fe–H bağı meydana gelmektedir.
2. Adım; metanol (CH_3OH) demir yüzeyine adsorbe olarak reaktif bir kompleks oluşturmaktadır.
3. Adım; demire bağlı hidrojen (Fe–H), metanol molekülünden gelen protonlanmış hidrojen (H^+) ile reaksiyona girerek bir mol hidrojen gazı (H_2) oluşturmakta, bu sırada metoksit grubu (CH_3O^-) bor atomuna bağlanarak BH_3OCH_3 bileşiğini oluşturmaktadır. Bu süreç, metoksit grubunun elektron çiftini bor atomunun boş orbitaline vermesi ile gerçekleşen bir B–O koordinasyon bağı oluşumuna dayanmaktadır.
4. Adım; reaksiyonun benzer bir yol boyunca devam ederek nihai bileşik $NaB(OCH_3)_4$ 'ün oluşumu ve dört hidrojen gazı (H_2) molekülünün açığa çıkmasıyla sonuçlanmaktadır.
5. Adım; $NaB(OCH_3)_4$ 'ün demirden ayrılmasıyla katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler yeniden kazanılmaktadır (P. Dai ve diğ., 2021; Saka ve Balbay, 2022).

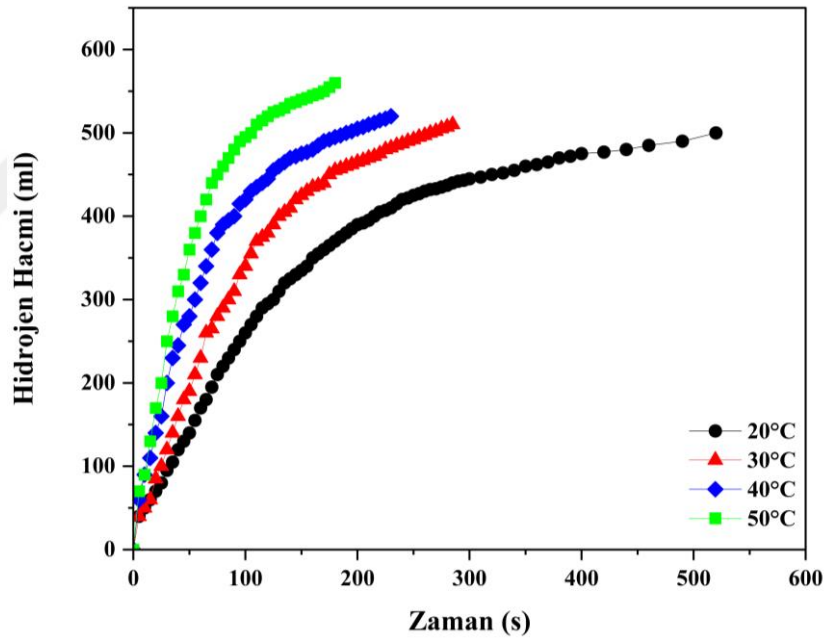


Şekil 4.6. Sentezlenen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları için önerilen hidrojen üretim mekanizması

4.1.8. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında sıcaklığın NaBH_4 metanolizine etkisi

NaBH_4 metanoliz reaksiyonunda sıcaklığın etkisi, %1,5 NaBH_4 ve 100 mg katalizör kullanılarak 20–50°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. HGR, 20°C’de 1865,4 ml/ g_{kat} dk.’den 50°C’de 5694 ml/ g_{kat} dk. değerine yükselmiştir (Şekil 4.7). Bu eğilim, ısı ile tetiklenen kimyasal reaksiyonların beklenen davranışı ile tutarlıdır.

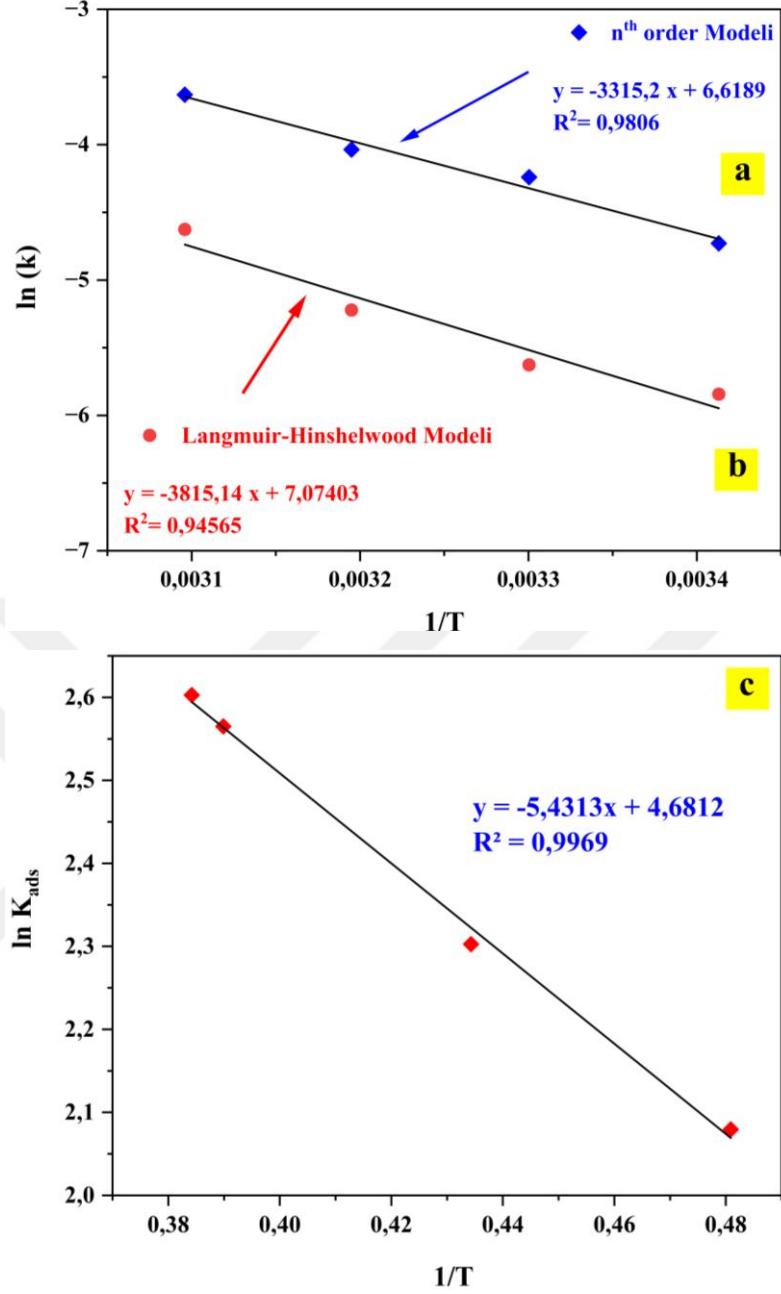
HGR’nin sıcaklıkla artışı, öncelikle yükselen sıcaklıklarda moleküllerin hızlarının artmasına ve dolayısıyla reaktan molekülleri arasındaki çarpışma sıklığının yükselmesine bağlanmaktadır. İkinci olarak, yüksek sıcaklıklar, ara ürünlerin kinetik kararlılığını aşmak için gerekli enerjiyi sağlamakta; böylelikle çözücü içi geçişi kolaylaştırarak reaksiyonu hızlandırmaktadır (Ceyhan ve diğ., 2020; Fangaj ve Ceyhan, 2020; Karakaya ve diğ., 2024; Ramya ve diğ., 2013).



Şekil 4.7. F_3O_4 katalizörü varlığında sıcaklıkla hidrojen hacmindeki değişim (1,5% NaBH_4 , 100 mg katalizör)

- Kinetik ve termodinamik analiz bulguları

Deneysel verileri kinetik analizi , n’inci mertebe kinetik modeli ve Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. F_3O_4 katalizörü varlığında NaBH_4 metanolizine ilişkin $(1/T)$ ile $\ln(k)$ arasındaki ilişki: a) n 'inci dereceden ve b) Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli için c) NaBH_4 metanolizi için $\ln(K_{\text{ads}})$ ile $(1/T)$ arasındaki değişim

Şekil 4.8-a'da $1/T$ ile $\ln k$ grafiğinde doğrunun eğiminden n 'inci derece kinetik modeline ait aktivasyon enerjisi (E_a) 27,54 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.5). Benzer şekilde, Şekil 4.8-b'de verilen $1/T$ ile $\ln k$ grafiğinde doğrunun eğiminden Langmuir–Hinshelwood kinetik modeline ait aktivasyon enerjisi (E_a) 31,70 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.7). Şekil 4.8-c'de verilen $\ln K_{\text{ads}}$ - $1/T$ değişimine doğrunun eğiminden Eşitlik 3.8 yardımıyla standart entropi değişimi (ΔS°) $38,90 \pm 0,01$ J/mol K ve adsorpsiyon entalpisi değişimi (ΔH_{ads}) $45,13 \pm 0,01$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

Standart serbest enerji değişimi (ΔG°) değeri ise Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanmış olup, ilgili sonuçlar Çizelge 4.3'te sunulmuştur.

Çizelge 4. 3. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığın varlığında NaBH_4 metanolizine ait termodinamik parametreler

T	K_{ads}	ΔG° (J/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH_{ads} (kJ/mol)
20°C	13,5	-11352,57		
30°C	13	-11741,57	38,90± 0,01	45,13 ± 0,01
40°C	10	-12130,57		
50°C	8	-12519,57		

Hazırlanan manyetik Fe_3O_4 katalizörü için TOF değeri temel alınarak 30°C'de 604,84 mol $\text{H}_2/\text{mol}_{\text{kat}}$ sa. olarak hesaplanmıştır. Aynı deneysel koşullar altında HGR değeri 2721,9 ml/ g_{kat} dk bulunmuştur. Çizelge 4.4, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının katalitik performansını literatürde rapor edilmiş diğer katalizörlerle karşılaştırmaktadır. Çalışmamızın bulguları, dikkate değer bir aktivasyon enerjisinin (E_a) ve kayda değer derecede yüksek bir hidrojen HGR'nin elde edilmiş olduğunu ortaya koymuştur.

Çizelge 4.4. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının katalitik performansının literatürde verilen diğer katalizörlerle karşılaştırılması

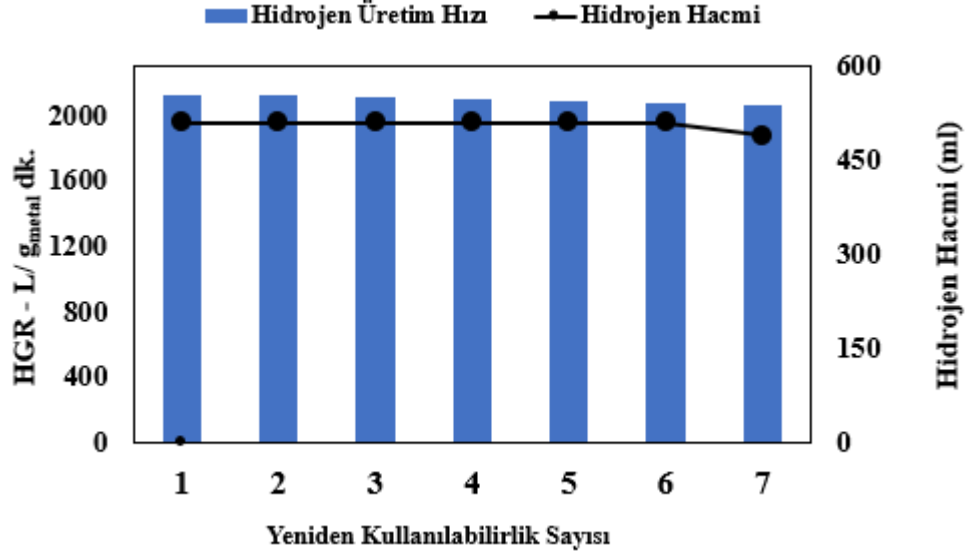
Katalizör	Deney koşulları	HGR (ml / g dk)	E_a (kJ/mol)	Kaynak
CoNi/ Fe_3O_4 /GO	15 mg, %3,5 NaBH_4	8200	21,45	(Mirshafiee ve ark,2024)
Co–Cu–B	%15NaOH,%2,5 NaBH_4	270	40,53	(Şahin ve diğ., 2021)
Fe–Ni/MMT	10ml, 100 mg NaBH_4	2480	17,22	(Chikate ve diğ., 2020)
Ru-Fe/GO	%1 NaOH, %10 NaBH_4	473	59,33	(Zhang ve diğ., 2020)
Fe-B NPs	%1 NaOH, %15 NaBH_4	5487	7,02	(Ocon ve diğ., 2013)
Fe_3O_4 NPs	100 mg, %10 NaBH_4	2721,9	27,18	Bu Çalışma

4.1.9. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık katalizörünün varlığında NaBH_4 metanolizinde yeniden kullanılabilirliği

Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının yeniden kullanılabilirliği 100 mg katalizör, %1,5 NaBH_4 ve 30°C deney koşullarında incelenmiştir.

Her deney sonrası katalizör üzerinde kalabilecek artık yan ürünleri gidermek için sırasıyla etanol ve de-iyonize su ile yıkama işlemi sonrasında ise N_2 atmosferinde 80°C'de kurutma işlemi uygulanmıştır.

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığı altı döngü boyunca yüksek verimliliğini koruyarak kararlı bir HGR sergilemiştir. Özellikle, ilk döngüde 2125,86 ml/ g_{kat} dk. olan HGR değeri, altıncı döngüde yalnızca 2070,0 ml/ g_{kat} dk. değerine düşmüştür. Bu son derece sınırlı azalma, katalizörün dayanıklılığını ve yeniden kullanılabilirliğini açık bir şekilde göstermektedir.



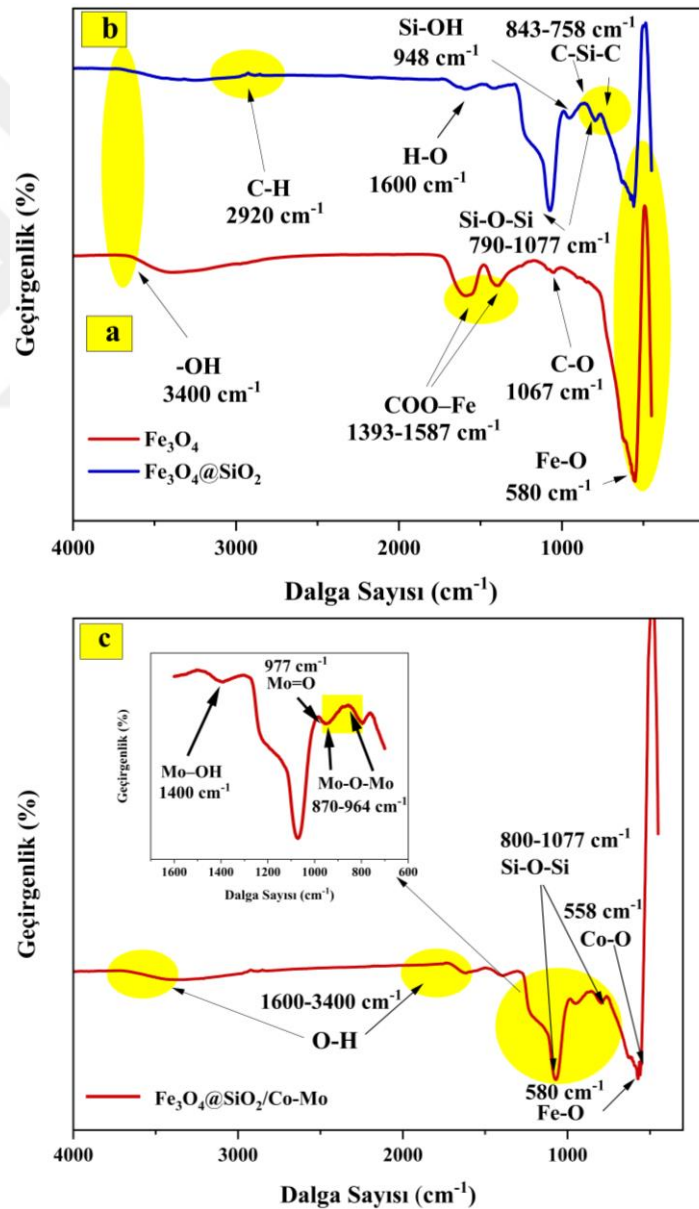
Şekil 4.9. F_3O_4 katalizörü varlığında NaBH_4 metanolizinde Fe_3O_4 nanoparçacığının yeniden kullanılabilirliği (%1,5 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30 C)

4.2. NaBH_4 ve KBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi*

Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörün karakterizasyon analizleri, hidrojen deneyleri yapılmadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün fonksiyonel grupları, FTIR analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin FTIR spektrum

*Lakhali H, Ceyhan AA, Şahin Ö. Novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo-B}$ core-shell magnetic nanocatalyst: A reusable system for high-performance hydrogen evolution in borohydride hydrolysis. Inorganic Chemistry Communications, 2025:114406. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114406>

Şekil 4.10-a'da Fe_3O_4 'ün FTIR spektrumu gösterilmektedir. Fe_3O_4 içindeki Fe–O bağlarının titreşimi 580 cm^{-1} 'de gözlemlenen bir pik ile temsil edilmiştir (Gano ve diğ., 2024). Buna ek olarak, yaklaşık 1067 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik C-O gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir (Vijayan ve diğ., 2024).

11393 cm^{-1} ve 1587 cm^{-1} 'de gözlemlenen COO–Fe pikler, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının yüzeyindeki hidroksit gruplarının sodyum sitrat karboksilat anyonu ile reaksiyona girerek sodyum sitratın manyetik nanoparçacıklarının yüzeyine etkin biçimde bağlandığını ortaya koymaktadır (Hong ve diğ., 2008). Yaklaşık 3400 cm^{-1} 'deki pik ise adsorbe olmuş suyun bükülme titreşimi ve H-O-H gerilme modlarına atfedilmektedir (Sadek ve diğ., 2024).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanokompozitin FTIR spektrumu Şekil 4.10-b'de verildiği gibidir. Yaklaşık 578 cm^{-1} 'deki geniş pik Fe_3O_4 içindeki Fe-O bağı temsil etmektedir (Asadbegi ve diğ., 2020). Ayrıca, tipik pikler olan 843 cm^{-1} ve 758 cm^{-1} C-Si-C gerilme titreşimlerini işaret etmektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ spektrumunda 948 cm^{-1} 'deki dalga sayısındaki pik Si-OH gerilmesinin varlığına işaret etmektedir. 790 cm^{-1} ve 1077 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler ise SiO_2 içindeki simetrik Si-O-Si gerilme titreşim bağlarını doğrulamaktadır (Kutluay ve diğ., 2022; Partyka ve diğ., 2014).

Yaklaşık 1600 cm^{-1} dalga sayısındaki pik O-H bükülme ve gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Son olarak, 2920 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-H bağlarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Falek ve diğ., 2024). Yaklaşık 3400 cm^{-1} 'deki pik H-O-H gerilme modları ile adsorbe suyun bükülme titreşimine atfedilmektedir (Sadek ve diğ., 2024).

Şekil 4.10-c'de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin FTIR spektrumunda, yaklaşık 558 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Co-O gerilmesinin varlığını işaret etmektedir (Elfadl ve diğ., 2023; Fouad ve diğ., 2011).

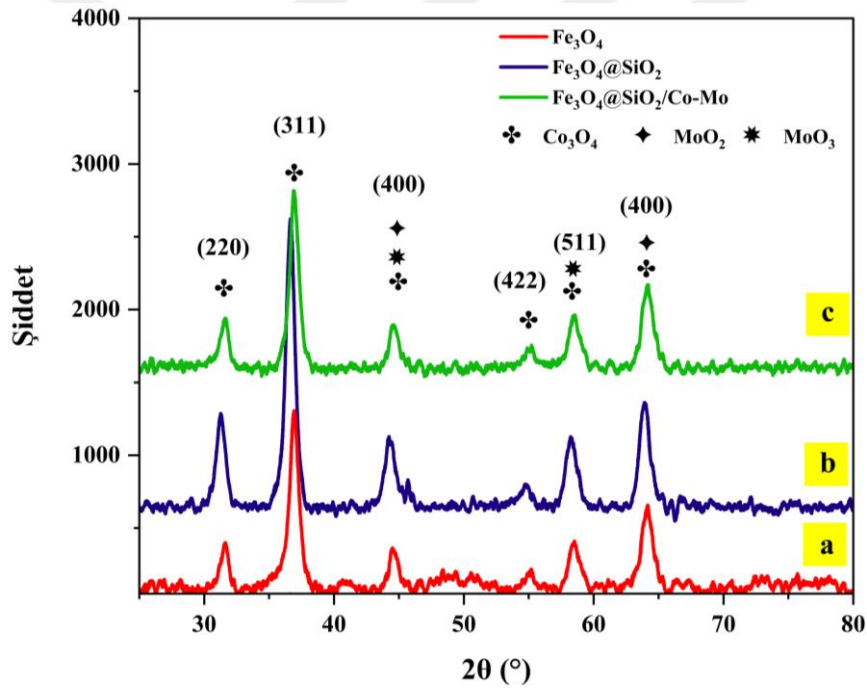
Ayrıca, Fe_3O_4 içindeki Fe–O bağı 580 cm^{-1} 'deki geniş pik ile doğrulanmıştır (Asadbegi ve diğ., 2020; Fayazi ve diğ., 2022). Yaklaşık 1077 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'deki keskin pikler, sırasıyla asimetrik ve simetrik SiO_2 (Si-O-Si) pikleri ile ilişkilendirilmiştir (Maheswari ve Muralidharan, 2017).

Bununla birlikte, 870 cm^{-1} ve 964 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler Mo-O-Mo bağının simetrik titreşimlerini göstermekte, buna karşılık yaklaşık 977 cm^{-1} 'de

gözlemlenen pik ise Mo=O bağına karşılık gelmekte ve ortorombik tabakalı MoO₃ fazına özgü karakteristik bir özelliği temsil etmektedir (Dong ve Dunn, 1998; Peng ve diğ., 2011). Mo–OH bağ deformasyonunun titreşimi 1400 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen pik ile gösterilmektedir (Dong ve Dunn, 1998). Yaklaşık 1600 cm⁻¹ ve 3400 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pikler sırasıyla H–O–H’nin bükülme ve gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Falek ve diğ., 2024; Sadek ve diğ., 2024).

4.2.2. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi

Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanokompoziti ile Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün kristal yapıları ve faz saflıkları XRD analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄@SiO₂, c) Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo’nin XRD kırınım deseni

Şekil 4.11-a’da verilen Fe₃O₄’ün XRD deseninde, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkları sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.2^\circ, 53.6^\circ, 57.1^\circ$ ve 63.0° dalga sayısı pikleri ile temsil edilmektedir.

Bu sonuçlar JCPDS Kart No. (79–0417) standart desenleriyle uyumludur ve Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının başarılı sentezini göstermektedir (Thomas ve diğ., 2020).

Şekil 4.11-b’de verilen Fe₃O₄@SiO₂’nin XRD deseninde, Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarına ait pikler yine $2\theta = 30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.2^\circ, 53.6^\circ, 57.1^\circ$ ve 63.0°

değerlerinde gözlemlenmektedir. Ayrıca, bu pikler sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir.

Ancak, Fe_3O_4 dışında belirgin kırınım piki gözlemlenmemesi, SiO_2 'nin amorf durumda olduğunu işaret etmekte olup bu sonuç literatür ile uyumludur (Kheradmandfard ve diğ., 2024; Shinde ve diğ., 2024).

Bununla birlikte, Fe_3O_4 'ün SiO_2 ile kaplanması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ deseninde pikin genişlemesine yol açmış, bu durum ultrasonik etki altında Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının dağılması sebebiyle kristal boyutunda azalma olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, SiO_2 ile kaplama Fe_3O_4 kristallerinin aglomerasyonunu da engellemektedir (Liu ve diğ., 2020).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin XRD deseninde (Şekil 4.11-c), Co_3O_4 yapısına ait pikler $2\theta = 31.34^\circ, 36.93^\circ, 44.92^\circ, 55.79^\circ, 59.51^\circ$ ve 65.40° değerlerinde Fe_3O_4 pikleriyle çakışmakta olup JCPDS 42-1467 ile uyumludur (Arathi ve diğ., 2024; Wang ve diğ., 2024).

Yaklaşık $2\theta = 44^\circ$ ve 55° 'teki pikler MoO_2 'ye (ICSD 080830), $2\theta = 44^\circ$ ve 59° 'daki pikler ise PDF Kart No. 35-0609'a göre MoO_3 'e karşılık gelmektedir (Rojas ve diğ., 2018; Wu ve diğ., 2017; Xie ve diğ., 2025).

4.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM/EDX analizi

Katalizör morfolojisi FE-SEM analizi ile incelenmiş, ayrıca katalizör içerisindeki elementlerin dağılımına ilişkin kapsamlı veriler elde etmek için EDX analizi ile yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin atomik veya nanometre ölçeğinde iç yapısının yüksek çözünürlüklü görüntülenmesi için ise Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır.

Şekil 4.12-a'da verilen Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının FE-SEM görüntüsünden, yaklaşık 100–200 nm arasında değişen boyutlara sahip küresel parçacıkların varlığı görülmektedir. Üzüm salkımına andıran yapının doğal manyetik özelliğinden dolayı Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığının aglomerasyon eğiliminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

EDX verileri (Şekil 4.12-b) Fe ve O yüzdelerinin sırasıyla %66,7 ve %33,3 olduğunu doğrulayarak Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının başarılı sentezini kanıtlamaktadır.

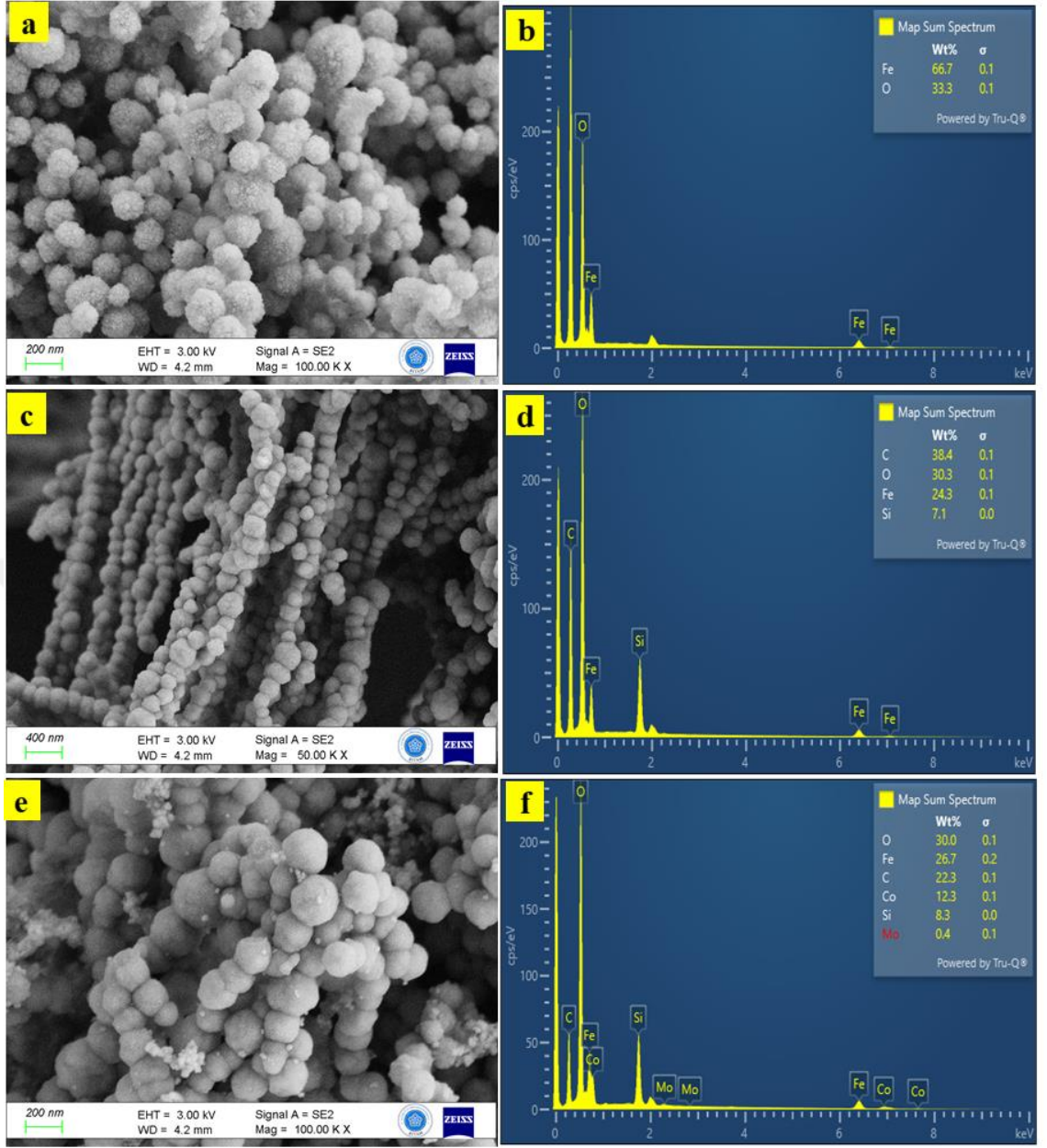
Şekil 4.12-c’de verilen FE-SEM görüntüsünde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanokompozitlerin yaklaşık 100–200 nm boyut aralığında homojen dağılım gösterdiği ve çoğunlukla küresel yapı olduğu görülmektedir (Roto ve diğ., 2016).

FE-SEM görüntüsünden SiO_2 kaplamasının Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının aglomerasyon eğiliminin azalttığı da görülmektedir.

Şekil 4.12-d’de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanokompozitine ait EDX analizinde, yapının %38,4 C, %30,3 O, %24,3 Fe ve %7,1 Si’den oluştuğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.12-e’de gösterilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait FE-SEM görüntüsü, hazırlanan yapının üzüm salkımına benzer ve küresel bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu tür morfolojinin, NaBH_4 ve KBH_4 hidroliz reaksiyonlarında katalitik aktiviteyi artıracığı düşünülmektedir. Literatürde de benzer yapılara sahip katalizörlere rastlanmaktadır (Elfadl ve diğ., 2023).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ ’ye ait EDX spektrumu (Şekil 4.12-f) incelendiğinde, elementel bileşimin %30,0 O, %26,7 Fe, %22,3 C, %8,3 Si, %1,3 Co ve %0,4 Mo olduğu belirlenmiştir.



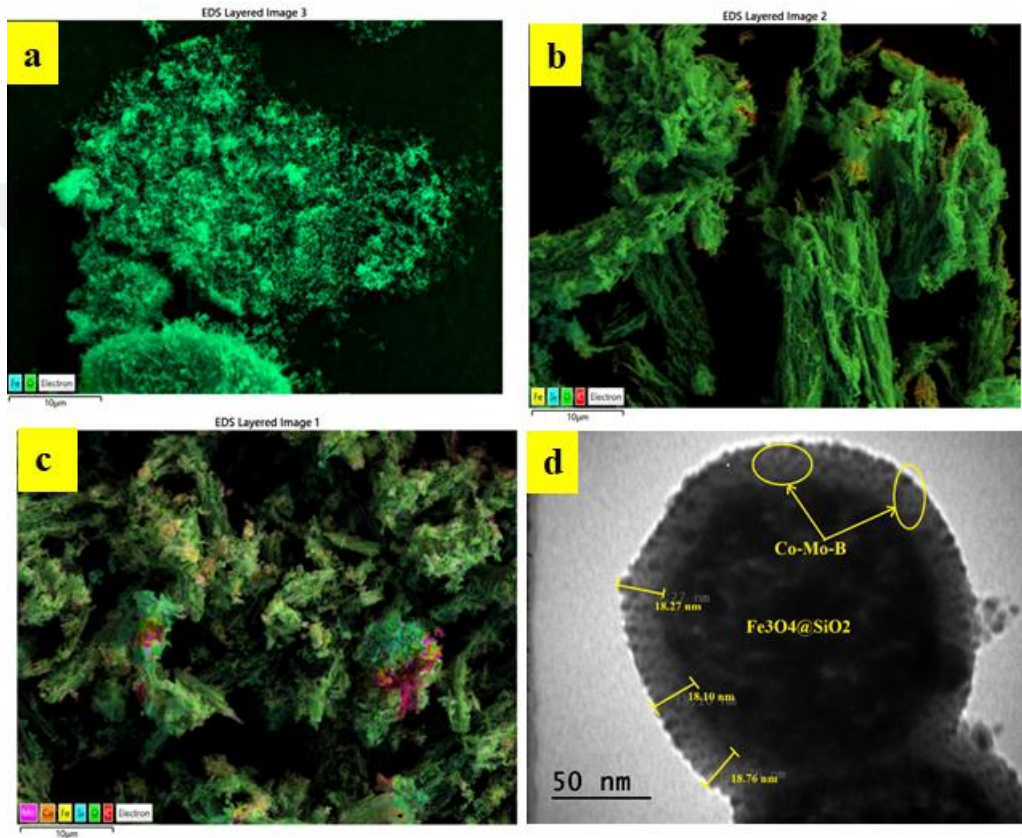
Şekil 4.12. a-b) Fe_3O_4 , c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, e-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

EDX analizi ile elde edilen elementel haritalar, sentezlenen katalizör içerisindeki elementlerin bölgesel dağılımını görselleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 4.13-a'da sunulan Fe_3O_4 'e ait EDX haritası, demirin (Fe) analiz edilen alanda güçlü ve sürekli şekilde bulunduğunu, oksijenin (O) de benzer bir dağılım gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.13-b'de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ EDX harita görüntüsünde ise Fe, O, Si ve C elementlerinin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$

Mo'nin EDX harita görüntüsünde (Şekil 4.13-c), çekirdekte Fe ve O, kabukta Si ve O, katalizörde ise Co ve Mo'nun dağılımı daha ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.

Şekil 4.13-d'de verilen TEM görüntüsünde ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin çekirdek-kabuk yapısı ve küresel formu görülmekte olup, bu durum FE-SEM görüntüsü ile uyumludur. Çekirdek, Fe_3O_4 'ten oluşmakta ve etrafı Fe_3O_4 'ün aglomerasyonunu engelleyen homojen bir SiO_2 kabuğu ile çevrilmiştir. Co-Mo kaplaması ise SiO_2 üzerinde yaklaşık 18–20 nm kalınlığında ek bir tabaka olarak görülmektedir.



Şekil 4.13. a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin EDX haritalama görüntüleri, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ 'nin TEM görüntüsü

4.2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün X-Işını Floresans (XRF) analizi

XRF analizi, hazırlanan katalizörlerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Çizelge 4.5'da görüldüğü üzere, Fe_3O_4 , SiO_2 , Co ve Mo içerikleri sırasıyla % 43,3, %23,5, %15,7 ve %0,73 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların oldukça yüksek doğrulukta olduğu ve katalizörün başarıyla sentezlendiğini teyit ettiği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, Fe_3O_4 'ün yüksek ağırlıkça yüzdesi, sentezlenen katalizörün çekirdeğini oluşturan ana bileşen olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün XRF sonuçları

% Fe ₃ O ₄	% SiO ₂	% Co	% Mo
43,3	23,5	15,7	0,73

4.2.5. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi

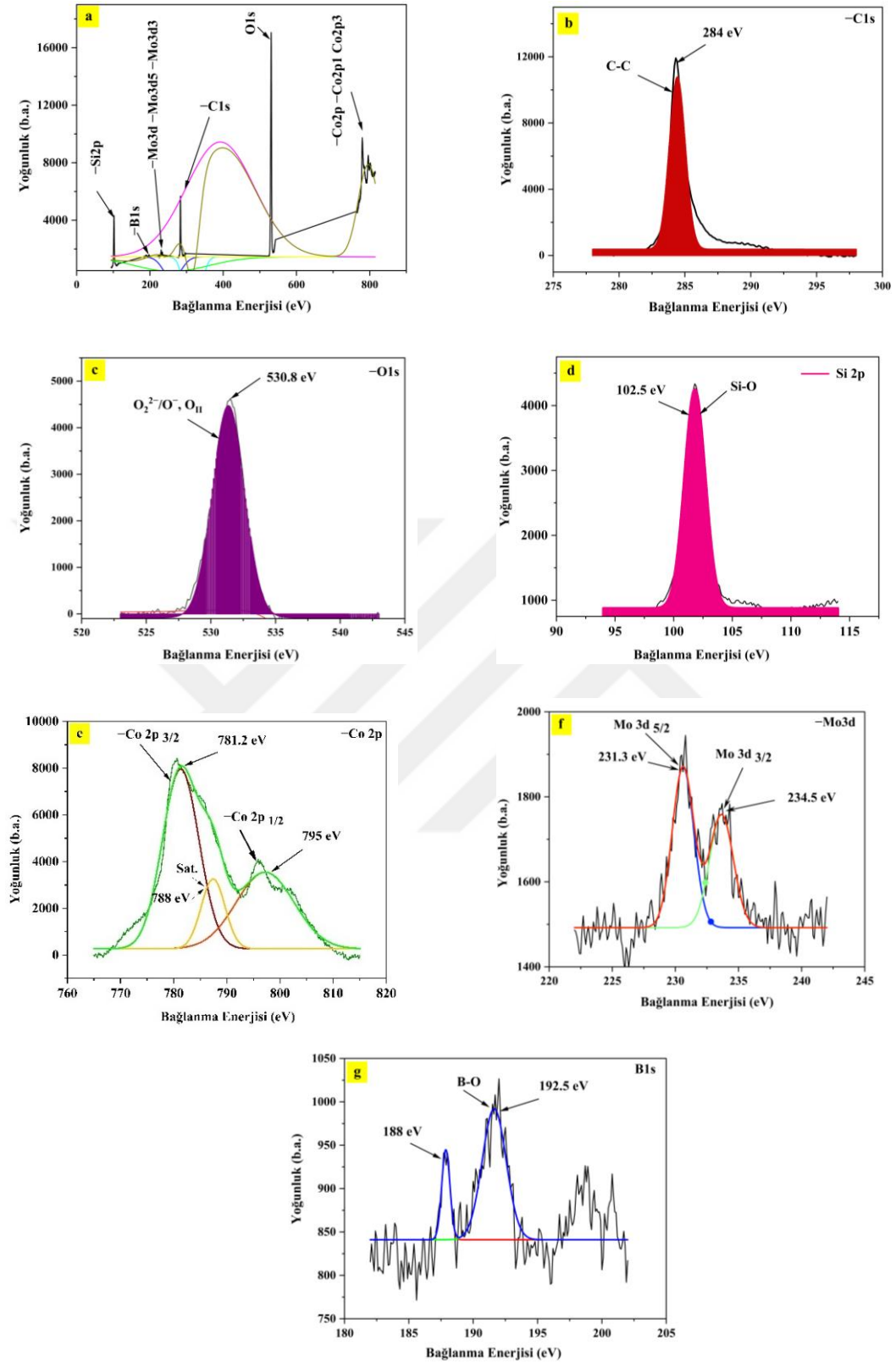
XPS analizi, hazırlanan manyetik nanokatalizörün yüzey elektronik durumlarını ve kimyasal bileşimini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 4.14-a’da, sentezlenen katalizörün genel XPS spektrumu verilmekte olup, spektrumda C, O, Si, Co, Mo ve B elementler görülmektedir. XPS analizi sonuçları EDX sonuçları ile uyum içerisinde.

Katalizöre ait C 1s pikinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu Şekil 4.14-b’de sunulmuştur. Spektrumda 284 eV civarında gözlemlenen sinyal, sp²-C-C bağlarına karşılık gelmektedir. Bu bağ türü, yapıda muhtemel demir karbür kaynaklı karbon katkısına işaret etmektedir (Sreekanth ve diğ., 2024). Şekil 4.14-c’de gösterilen O 1s spektrumları, üç farklı oksijen türünün varlığını ortaya koymaktadır:

- (α) 529 $\pm$ 0,5 eV: örgü oksijen iyonları (O²⁻, O_I),
- (β) 531,0 $\pm$ 0,5 eV: peroksit türleri (O₂²⁻/O⁻, O_II),
- (γ) 532,6 $\pm$ 0,5 eV: süperoksit türleri (O₂⁻, O_III).

Ancak, analiz edilen katalizörde O 1s pikinin daha yüksek bağlanma enerjisi aralığında (yaklaşık 530–532 eV) konumlandığı belirlenmiştir. Bu durum, SiO₂ gibi metal oksit yüzeylerinde gerçekleşen oksijen adsorpsiyonuna atfedilmektedir (Liang ve diğ., 2013). Şekil 4.14-d’de sunulan Si 2p spektrumunun sonucu, 102,5 eV civarında ortaya çıkan alt pikler Si–O bağlarını temsil etmektedir (Ahmed ve diğ., 2013).

Co 2p spektrumuna ait yüksek çözünürlüklü veriler Şekil 4.14-e’de sunulmuştur. Co 2p_{3/2} (yaklaşık 786–788 eV civarında uydu pikine sahip) ve Co 2p_{1/2}’nin bağlanma enerjileri sırasıyla yaklaşık 781,2 eV ve 795,0 eV olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 779,8 eV ve 795,3 eV’deki pikler Co³⁺ iyonlarının varlığını doğrulamaktadır (Yadav ve diğ., 2023). Mo 3d spektrumu Şekil 4.14-f’de verilmiş olup, 231,3 eV’de gözlemlenen 3d_{5/2} ve 234,5 eV’deki 3d_{3/2} pikleri Mo⁵⁺ oksidasyon durumuna karşılık gelmektedir (Dai ve diğ., 2013). Şekil 4.14-g’de verilen B 1s spektrumu, 188 eV ve 192,5 eV bağlanma enerjilerinde iki pik göstermektedir. Bu pikler, B–O bağlarına atfedilmekte ve borun oksijenle etkileşimli yapısını ortaya koymaktadır (Cvejn ve diğ., 2024; Su ve diğ., 2016).



Şekil 4.14. a) Hazırlanan $Fe_3O_4@SiO_2/Co-Mo$ manyetik nanokompozit katalizörün XPS spektrumu, b) C 1s, c) O 1s, d) Si 2p, e) Co 2p, f) Mo 3d, g) B 1s

4.2.6. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi

BET analizi, hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Çizelge 4.6’da verilen sonuçlar, numunelerin önemli yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo nanoparçacıklarının BET sonuçları

Yüzey özellikleri	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Co-Mo
Yüzey alanı (m ² /g)	53,38	27,08	33,89
Gözenek çapı (nm)	13,24	13,85	8,07

Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı hesaplamalara göre, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo örneklerinin yüzey alanları sırasıyla 53,38, 27,08 ve 33,89 m²/g; toplam gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,06, 0,02 ve 0,09 cm³/g olarak belirlenmiştir.

Fe₃O₄ numunesinin yüzey alanının, Fe₃O₄@SiO₂'ye kıyasla daha yüksek bulunmasının, SiO₂ kaplamasının Fe₃O₄ yüzeyine bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ece ve diğ., 2020). Beklendiği üzere, Fe₃O₄@SiO₂'nin Co-Mo ile kaplanmasının ardından da yüzey alanında bir azalma söz konusudur. Bu sonucun Co ve Mo metallerinin Fe₃O₄@SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu sonrasında yüzey alanının düşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Ece ve diğ., 2020; M.Ece ve diğ., 2021).

Fiziksel özelliklerin analizi genellikle düşük sıcaklıklarda N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak yapılmaktadır.

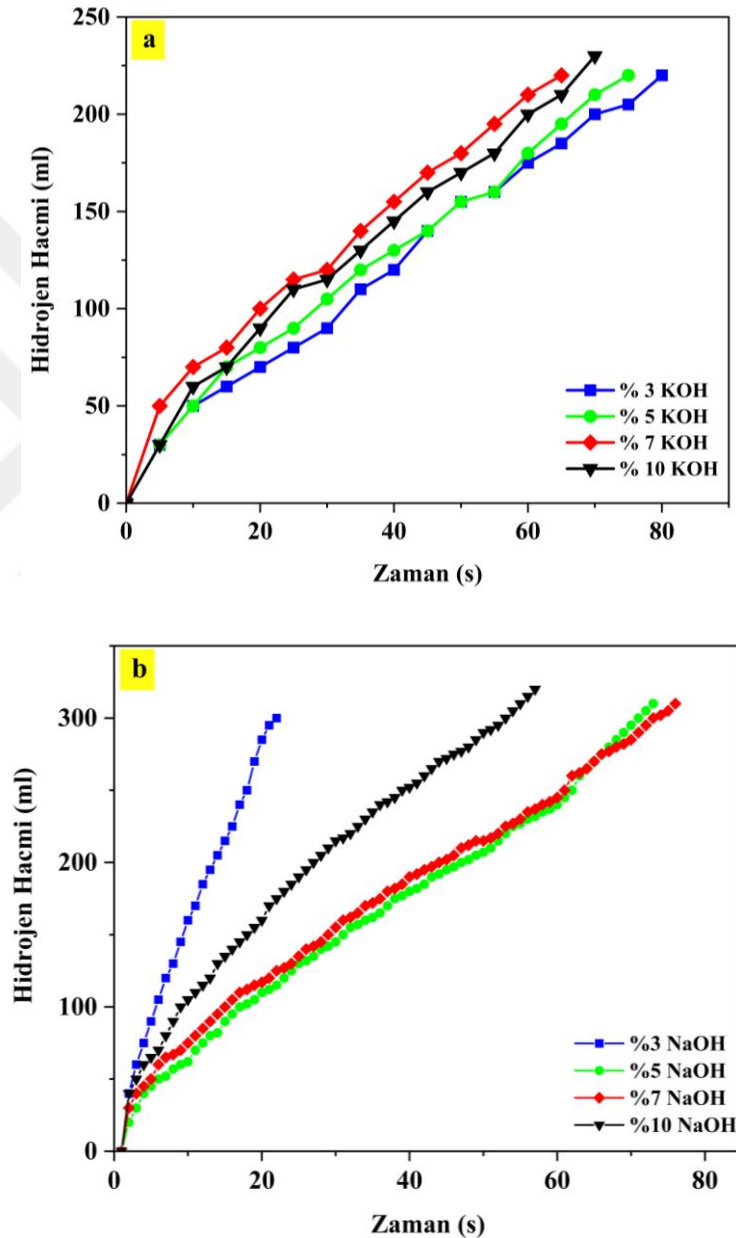
Gözenek çapları, IUPAC’a göre üç kategoriye ayrılmaktadır: makrogözenekler (d > 50 nm), mezogözenekler (2 nm < d < 50 nm) ve mikrogözenekler (d < 2 nm). Çizelge 4.7’de sunulan verilere göre, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo örnekleri için ortalama gözenek çapları sırasıyla 13,24 nm, 13,85 nm ve 8,07 nm olarak belirlenmiştir.

Bu değerler, tüm örneklerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermekte ve literatürde bildirilen benzer malzeme sistemleri ile yüksek düzeyde uyumluluk sergilemektedir (Onat ve diğ., 2023).

4.2.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında MBH_4 (M = Na, K) hidroliz reaksiyonunda parametrelerin etkileri

4.2.7.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında MOH derişimlerinin MBH_4 (M = Na, K) hidrolizi üzerine etkisi

Bu çalışmada, MOH (M = Na, K)'nin HGR üzerindeki katalitik etkileri araştırılmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) B) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) KOH ve NaOH derişimlerinin hidrojen hacmi üzerine etkisi

Kontrollü koşullar altında gerçekleştirilen deneylerle, KOH ve NaOH derişimlerinin katalizör varlığındaki etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Deneylerde %1 KBH₄ derişimi kullanılmış ve KOH'un etkisi %3, %5, %7 ve %10 derişimlerinde araştırılmıştır. Tüm reaksiyonlar sabit 30°C sıcaklıkta ve 100 mg katalizör kullanılarak yürütülmüştür. Karşılaştırma amacıyla, %1 NaBH₄ derişimi ile %1 NaOH'un katalitik aktivitesi aynı koşullar altında değerlendirilmiştir. Hidrojen üretim verimliliği, HGR ölçümleri ile nicel olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.15-a'da sunulan verilere göre, KOH derişimindeki artışın katalitik performansı önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. %3 KOH derişimi için 11,7 L/ g_{metal} dk. HGR elde edilirken KOH derişimi %7'ye çıkarılmasıyla HGR değeri 14,9 L/ g_{metal} dk değerine ulaşmıştır. %10 KOH derişiminde HGR'de hafif bir azalma söz konusu olup 13,8 L / g_{metal} dk seviyesine gerilemiştir.

Şekil 4.15-b'de HGR'nin NaOH derişimi ile ters orantılı değişim gösterdiği görülmektedir. NaOH derişiminin %3'ten %10'a artırılması, HGR'nin 16,4 L/ g_{metal} dk'den 8,0 L/ g_{metal} dk'ye düşmesine neden olmuştur. KOH'un KBH₄ hidrolizi üzerine belirlenen etkisi ile NaOH'un NaBH₄ hidrolizin üzerine belirlenen etkisi literatür ile uyum içerisinde (Onat ve diğ., 2023).

Elde edilen sonuçlar, düşük KOH ve NaOH derişimlerinde HGR'nin daha yüksek gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, düşük alkali derişimlerde OH⁻ iyonlarının katalizör yüzeyinde suyun O-H bağlarının kırılmasını kolaylaştırarak reaksiyon kinetiğini hızlandırmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşın, daha yüksek derişimlerde OH⁻ iyonlarının aşırı artışı, çözeltinin viskozitesini artırmakta; bu da reaktanların katalizör yüzeyiyle etkileşimini sınırlayarak difüzyon hızının düşmesine ve dolayısıyla HGR'nin azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, düşük alkali derişimlerinde BH_x(OH)_{4-x} türlerinin oluşumu teşvik edilmekte olup, bu türler hidrojen salımını desteklemektedir (Ding ve diğ., 2021; Onat ve diğ., 2023).

4.2.7.2. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında Co-Mo oranının MBH₄ (M=Na, K) hidrolizi üzerine etkisi

Co-Mo metal oranının katalitik aktivite üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla farklı Co-Mo yüklemelerine sahip Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörleri sentezlenmiştir. Fe₃O₄@SiO₂ üzerine sırasıyla %5, %10, %15 ve %20 Co-Mo içeriği ile dört farklı katalizör hazırlanmıştır. Mo'nun optimum mol fraksiyonu, χ_{Mo}

= $\text{Mo}/(\text{Co} + \text{Mo})$ formülü ile tanımlanmış ve literatürde belirtilen değerlere uygun olarak %5 seviyesinde sabitlenmiştir (Patel ve diğ., 2010). Hidroliz reaksiyonları, %1 KBH_4 çözeltisi ve 100 mg katalizör kullanılarak 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.16’te sunulan verilere göre, Co–Mo oranının %5’ten %15’e yükseltilmesi, hidrojen üretim hızında belirgin bir artışa yol açmıştır. HGR değeri , %5 (Co–Mo) içeriğinde 6,9 L/ g_{metal} dk.’iken %15 Co-Mo içeriğinde 8,5 L/ g_{metal} dk.’ye ulaşmıştır. Ancak, Co–Mo içeriğinin %20’ye çıkarılması durumunda HGR değeri 7,9 L/ g_{metal} dk. düşerek katalitik aktivitede azalma gözlenmiştir.

Bu düşüş, literatürde de belirtildiği üzere, çeşitli nedenlerle açıklanabilir:

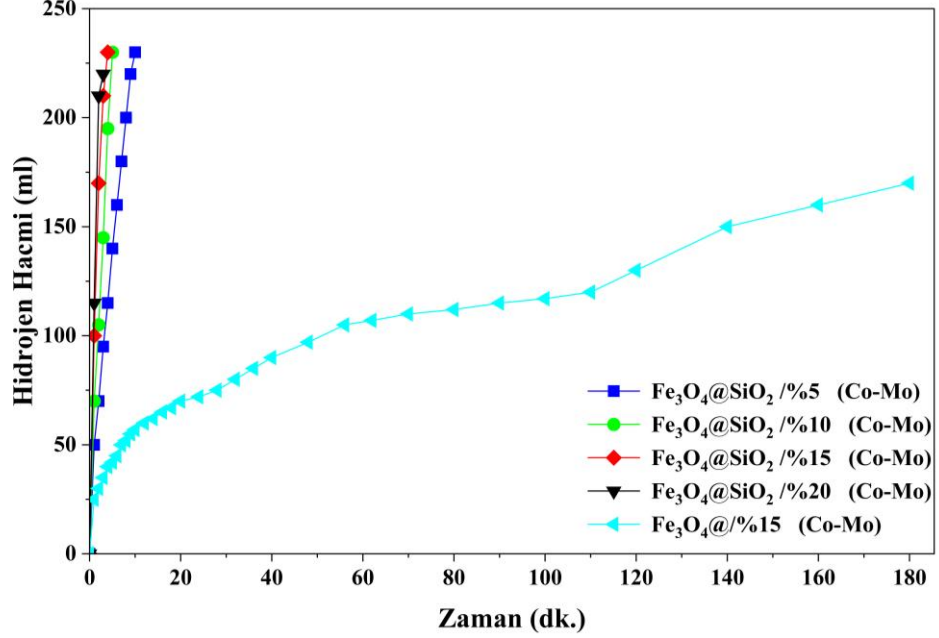
Katalizör yüzeyinde aktif merkezin yeterli olmaması veya dağılımın homojen olmaması. Yüzeydeki aktif merkezlerin belirli bölgelerde yoğunlaşarak homojen dağılmaması, yapının aglomere bir görünüm sergilemesine neden olmaktadır (Altınsoy ve Ceyhan., 2023).

Bu bulgular her ne kadar CoO/CaO sistemine ait olsa da, benzer mekanizmaların Co–Mo sisteminde de geçerli olabileceği ve bu durumun aktif bölgelerin sürekliliğini ve erişilebilirliğini sınırlandırabileceği değerlendirilmektedir.

Bunun yanı sıra, Co–Mo katalizörlerinin B veya Pd gibi elementlerle birlikte kullanılması durumunda, özgün nanoyapıların ve artan yüzey alanlarının etkisiyle hidrojen üretiminde önemli artışlar elde edilmektedir. Özellikle, Co–Mo katalizörlerinin “karahindiba benzeri” nanoyapıları ve Co ile Mo arasındaki sinerjik etkileşimler sayesinde yüksek hidrojen üretim hızları ve düşük aktivasyon enerjileri gösterdiği literatürde bildirilmektedir (Wei ve diğ., 2017).

Ayrıca, Ke ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Co–Mo sisteminde elektronca zenginleşmiş Co merkezlerinin NaBH_4 ayrışmasını hızlandırdığını ileri sürmüştür. Aynı zamanda MoO_3 varlığının da su moleküllerinin ayrışmasını ifade etmişlerdir (Ke ve diğ.,2015). Buna ek olarak, oksit formundaki Mo’nun, Co–B parçacıklarının aglomerasyonunu önleyen atomik bir bariyer işlevi görerek, katalitik aktivite açısından kritik öneme sahip daha geniş ve etkin yüzey alanlarının korunmasına yardımcı olduğu da belirtilmiştir (Fernandes ve diğ., 2013; Fernandes ve diğ., 2012).

Bu çalışma kapsamında, KBH_4 ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonları için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\%15$ (Co–Mo) manyetik nanokompozit katalizör oranının yeterli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Mo) ikili metalik karışımı gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde (%3 KOH, %1 KBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) Hidrojen hacmi - zaman değişimi

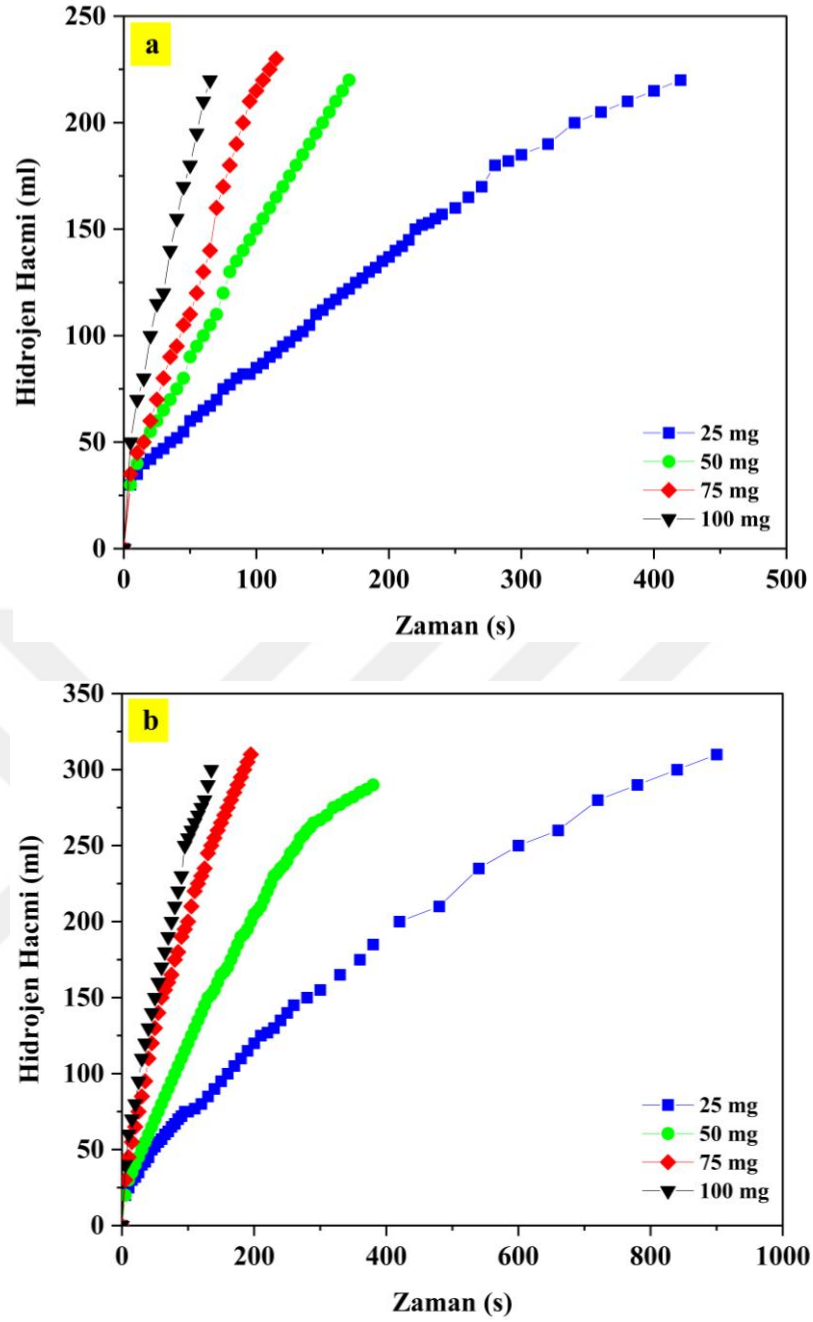
4.2.7.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında katalizör miktarının MBH_4 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) hidrolizi üzerine etkisi

Katalizör miktarının KBH_4 ve NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonlarındaki etkisini incelemek amacıyla, sabit deneysel koşullar altında çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir.

KBH_4 hidrolizi için reaksiyonlar, %3 KOH ve %1 KBH_4 içeren çözelti ortamında, 30°C sabit sıcaklıkta ve sırasıyla 25, 50, 75 ve 100 mg katalizör kullanılarak yürütülmüştür.

Benzer şekilde, NaBH_4 hidrolizi de %7 NaOH ve %1 NaBH_4 içeriğinde, aynı sıcaklık ve katalizör miktarlarıyla test edilmiştir.

KBH_4 hidrolizine ilişkin elde edilen verilere göre (Şekil 4-a), katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a çıkarılması, reaksiyon süresini belirgin şekilde kısaltmış ve HGR $10,3 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $14,8 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'e yükselmiştir.



Şekil 4.17. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH , 30°C) b) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH , 30°C) katalizör miktarına bağlı hidrojen hacmi değişimi

Katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a artırılmasıyla, HGR 10,5 L/ g_{metal} dk'den 16,0 L/ g_{metal} dk'e yükselmiştir. Bu artışın, artan katalizör yüklemesiyle birlikte yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının artması ve bu merkezlerin homojen şekilde dağılması sayesinde gerçekleştiği bildirilmektedir (Ding ve diğ., 2021).

Literatürde, NiFe_2O_4 ve nikel nanoparçacıkları gibi küresel yapıya sahip sistemlerin, optimize yüzey alanları sayesinde daha yüksek katalitik aktivite ve kararlılık

sağladığı bildirilmiştir. Bu performans artışı, aktif merkezlerin homojen dağılımıyla doğrudan ilişkilmiş ve NaBH_4 ile daha verimli etkileşim sağlanmasına imkan sunduğu belirtilmiştir.

Ayrıca, Co–Ni–Fe–P alaşımları ve Ru/C katalizörleri gibi küresel morfolojiye sahip sistemlerin, yüksek hidrojen üretim hızları sergilediği ve bunun etkin kütle ve ısı transferi özellikleri sunduğu belirtilmektedir (Yang ve diğ., 2023; Zhihua ve diğ., 2017; Zou ve diğ., 2011).

FE-SEM analizlerinden (Şekil 4.12) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü, küresel morfolojiye sahip olduğu dikkat alındığında literatürde etkiye benzer bir etkiden dolayı HGR'deki artışta rol oynadığı düşünülmektedir.

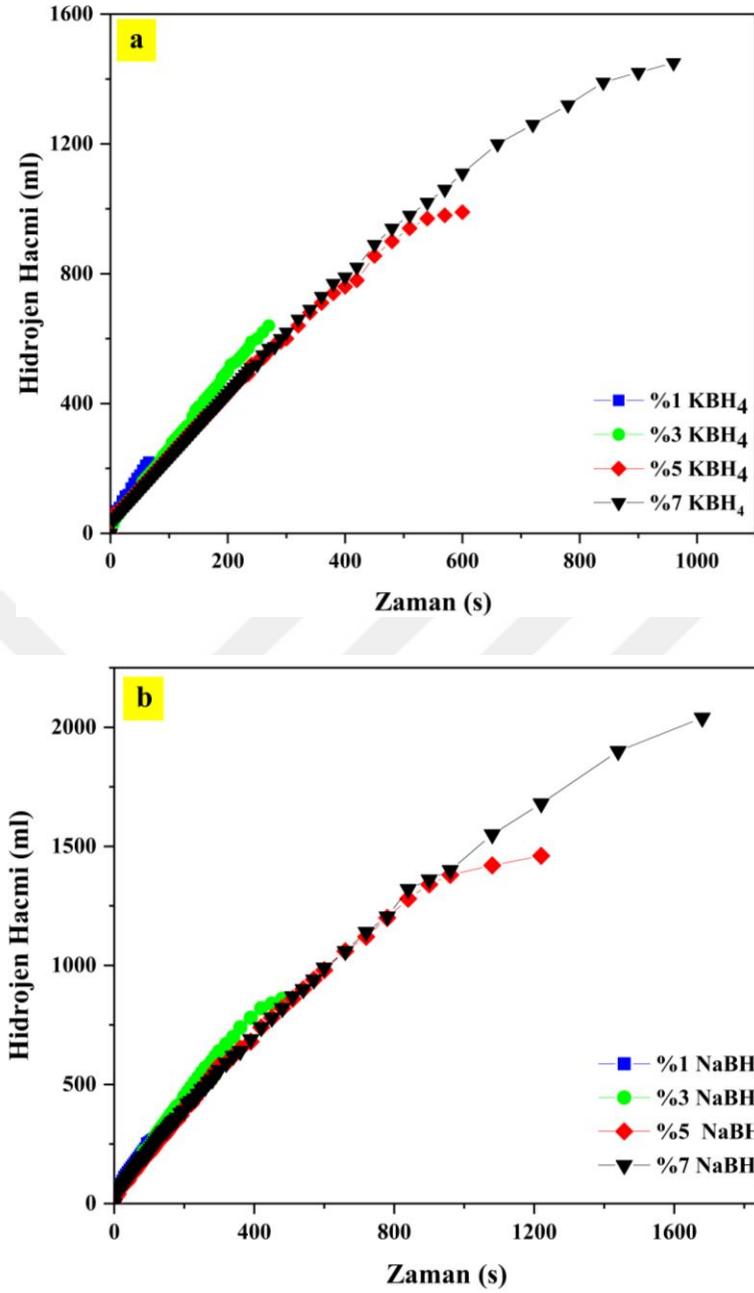
4.2.7.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında KBH_4 ve NaBH_4 'ün MBH_4 (M=Na, K) hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Bu bölümde, KBH_4 ve NaBH_4 'ün farklı derişimlerinin hidroliz reaksiyonları üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

KBH_4 hidrolizi, 30°C sabit sıcaklıkta, %3 KOH ve 100 mg katalizör varlığında; %1, %3, %5 ve %7 KBH_4 derişimleri için incelenmiştir. Aynı şekilde, NaBH_4 hidrolizi de %7 NaOH ve 100 mg katalizör kullanılarak, aynı derişim aralığında ve sabit 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Literatürde belirtildiği üzere, NaBH_4 teorik olarak KBH_4 'e kıyasla daha fazla hidrojen üretme potansiyeline sahiptir. Bu oran NaBH_4 için %10,8, KBH_4 için ise %8,9'dur (Laversenne ve diğ., 2008). Bu nedenle, deneysel olarak elde edilen hidrojen hacmi NaBH_4 sisteminde daha yüksek bulunmuştur.

NaBH_4 hidrolizinde (Şekil 4.18-a), %1'den %7'ye kadar derişim artışı, HGR'nin 14,2 L/ g_{metal} dk.'den 7,8 L/ g_{metal} dk'e düşmesine neden olmuştur. Benzer şekilde, KBH_4 için (Şekil 4.18-b) HGR, 16,4 L/ g_{metal} dk.'den 9,3 L/ g_{metal} dk.'e gerilemiştir.



Şekil 4.18. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Mo manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH₄ hidrolizi için (100 mg katalizör, %3 KOH, 30°C) b) NaBH₄ hidrolizi için (100 mg katalizör, %7 NaOH, 30°C)

Bu azalmanın;

- Yüksek BH₄⁻ derişimlerinde çözeltinin viskozitesinin artmasından ve iyonların katalizör yüzeyine ulaşmasında yaşanan difüzyon kısıtlamalarından,
- Artan NaBH₄/KBH₄ derişimle birlikte oluşan yan ürünlerin (NaBO₂ ve KBO₂) miktarının artması sonucu bu yan ürünlerin katalizör yüzeyine adsorplanarak aktif bölgeleri bloke etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ceyhan ve diğ., 2020; Jeong ve diğ., 2005; Saka ve Balbay, 2018).

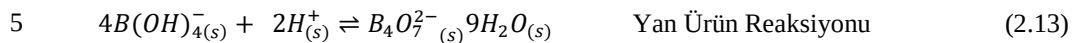
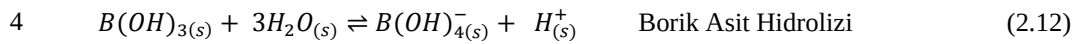
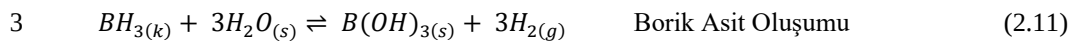
Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere, sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün NaBH_4 ve KBH_4 hidroliz reaksiyonlarındaki katalitik performansı, teorik ve deneysel hidrojen kapasiteleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. NaBH_4 için %1–%7 derişim aralığında reaksiyon verimi %99,84 ile %97,29 arasında değişirken; KBH_4 için bu oran %95,25 ile %99,09 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar, sentezlenen katalizörün her iki sistemde de yüksek hidrojen üretim verimliliği sağladığını ve pratik uygulamalar için uygun bir aday olduğunu göstermektedir.

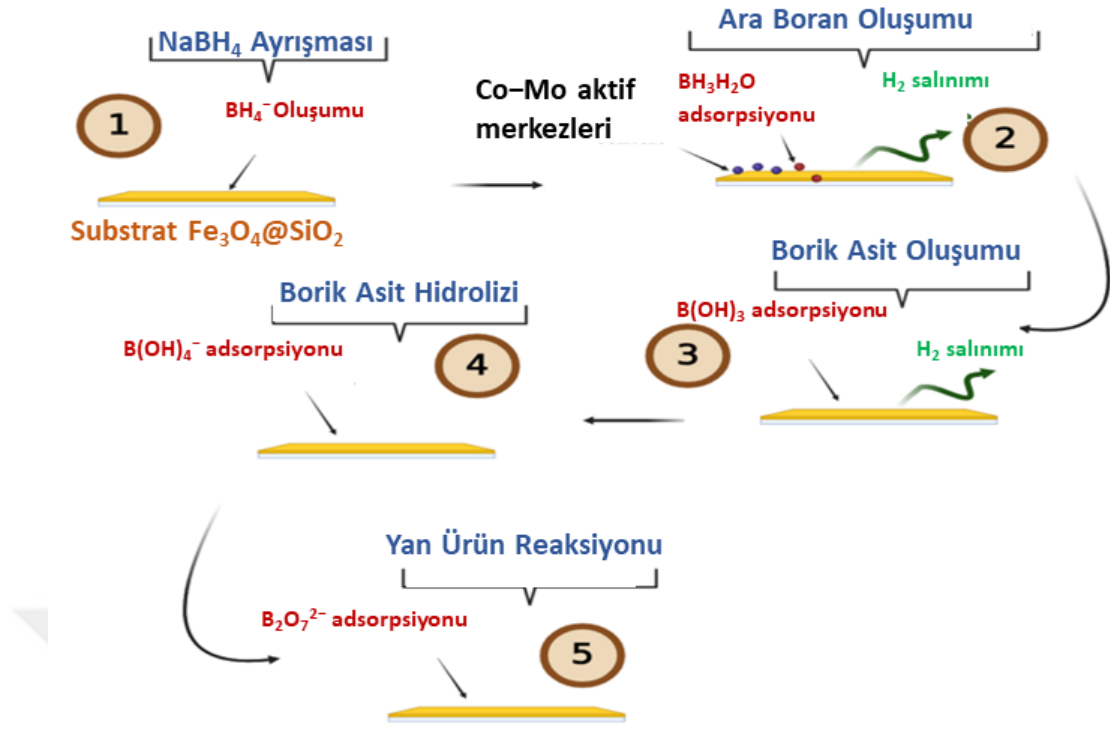
Çizelge 4.7. NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi için teorik ve deneysel H_2 kapasiteleri

%NaBH ₄	NaBH ₄ derişimi (mol)			%KBH ₄	KBH ₄ derişimi (mol)		
	Teorik	Deneysel	Verim (%)		Teorik	Deneysel	Verim (%)
%1	0,010574	0,010505	99,34	%1	0,007416	0,007064	95,25
%3	0,031721	0,031152	98,21	%3	0,022247	0,021734	97,69
%5	0,052868	0,051537	97,29	%5	0,037078	0,035861	96,72
%7	0,074015	0,073895	99,84	%7	0,051437	0,051910	99,09

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüksek katalitik aktivitesinin, Co-Mo aktif fazı ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ destek yapısı arasındaki sinerjik etkileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ke ve diğ., 2015).

Bazik ortamda gerçekleşen hidroliz reaksiyonu çok aşamalı bir mekanizmaya sahiptir. İlk adımda NaBH_4 ’ün ayrışması gerçekleşirken, bunu takip eden ikinci ve üçüncü adımlar hidrojen gazı salımına neden olmaktadır. Dördüncü aşamada ise tetrahidroksibor anyonu ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) oluşmaktadır. Bazik koşullarda, ikinci adım ortamda bulunan H^+ iyonlarının sınırlı olması nedeniyle hız sınırlayıcı adım olarak değerlendirilmektedir. Reaksiyonun ilerleyen basamaklarında ise özellikle beşinci adımda $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ’ün tetraborat iyonlarına ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) dönüşümü sırasında proton tüketimi gerçekleşmekte, bu da ortamın pH seviyesinde artışa yol açmaktadır. Reaksiyon süresince gözlenen alkalinite artışı, bu çok basamaklı mekanizma ile açıklanabilmektedir (Şekil 4.19; Eşitlik 2.9–2.13).





Şekil 4.19. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü için önerilen Hidrojen üretim mekanizması

4.2.7.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında sıcaklığın MBH_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 ve KBH_4 'ün hidroliz reaksiyonlarına sıcaklık etkisini değerlendirmek amacıyla kontrollü deneyler gerçekleştirilmiştir. KBH_4 hidrolizi, %1 KBH_4 ve %3 KOH içeren çözelti ortamında, 100 mg katalizör kullanılarak 20°C , 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıklarda yürütülmüştür.

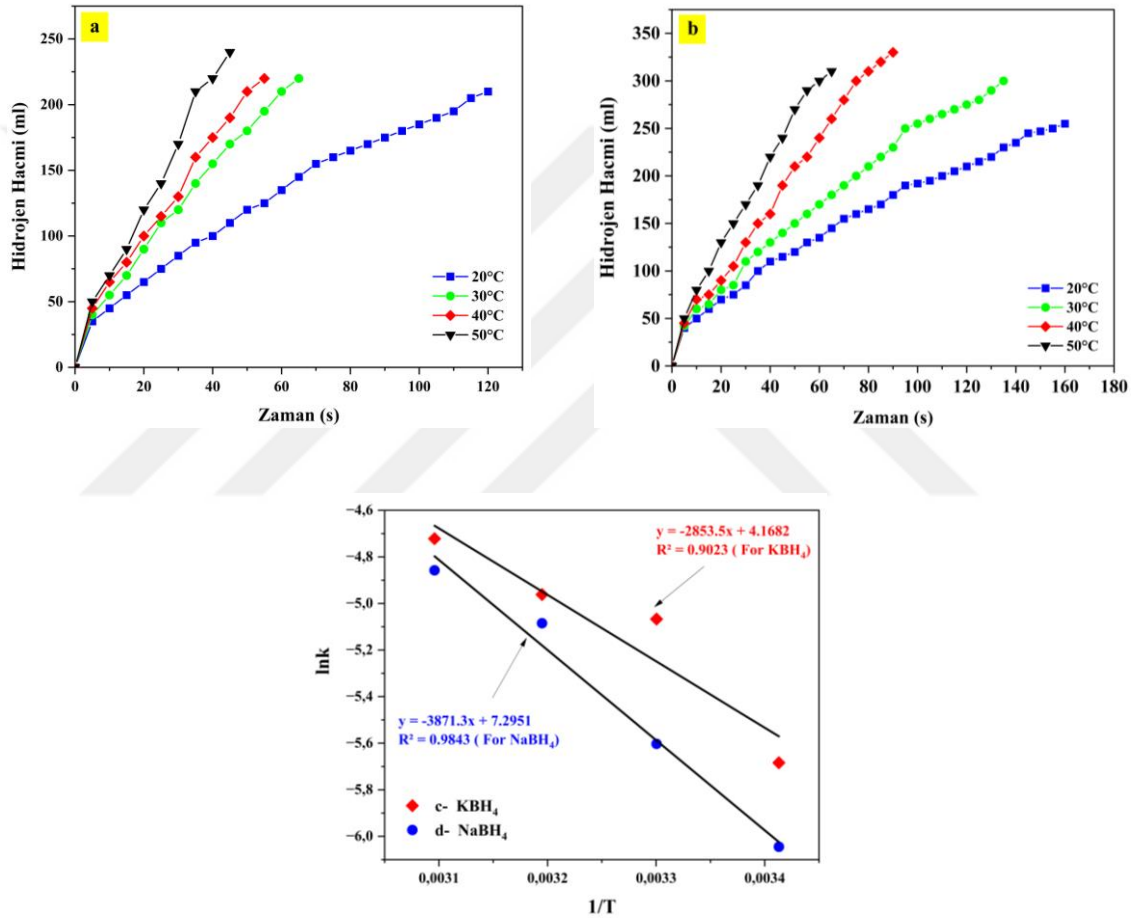
Benzer şekilde, NaBH_4 hidrolizi de %1 NaBH_4 ve %7 NaOH içeriğinde, aynı katalizör miktarı ve sıcaklık aralığında incelenmiştir. Her iki sistemde de sıcaklık artışına bağlı olarak HGR'de önemli artışlar tespit edilmiştir. Şekil 4.20-a ve 4.20-b'de gösterildiği üzere, NaBH_4 için HGR değeri 20°C 'de $10,5 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'iken, 50°C 'de $27,4 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye yükselmiştir. KBH_4 için ise aynı sıcaklık aralığında HGR, $7,9 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $22,6 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye ulaşmıştır.

Bu artışın temel nedenin, sıcaklık arttıkça BH_4^- iyonlarının hareketliliğini artması sonucu katalizör yüzeyine daha hızlı ulaşması ile reaksiyon hızının ve hidrojen üretiminin artmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Ekinci ve diğ., 2023; Mirshafiee ve Rezaei, 2023).

Kinetik çalışma

NaBH_4 ve KBH_4 'ün hidroliz reaksiyonlarında HGR'ye etki eden parametreleri değerlendirmek amacıyla kinetik analizler yapılmıştır. Reaksiyon hızlarının reaktan derişimlerine bağıllığı, n'inci dereceden kinetik model kapsamında incelenmiştir.

Şekil 4.20-c ve 4.20-d'de KBH_4 ve NaBH_4 için verilen $\ln k - 1/T$ grafiklerinin eğimlerinden elde edilen verilere göre, KBH_4 hidrolizi için aktivasyon enerjisi, 23.72 kJ/mol, NaBH_4 için ise, 32,18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2–3.5).



Şekil 4.20. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH, 100 mg katalizör) b) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH, 100 mg katalizör) sıcaklığa bağlı hidrojen hacmi değişimi c) KBH_4 hidrolizi; (d) NaBH_4 hidrolizi için $1/T$ ile $\ln(k)$ değişimi

NaBH_4 ve KBH_4 'ün hidroliz reaksiyonlarına yönelik literatürde bildirilen farklı katalizör sistemlerinin karşılaştırmalı performansları dikkate alındığında (Çizelge 4.8), bu çalışmada sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ nanokatalizörünün hem yüksek hidrojen üretim hızına hem de düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün literatürde verilen Co, Mo ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması

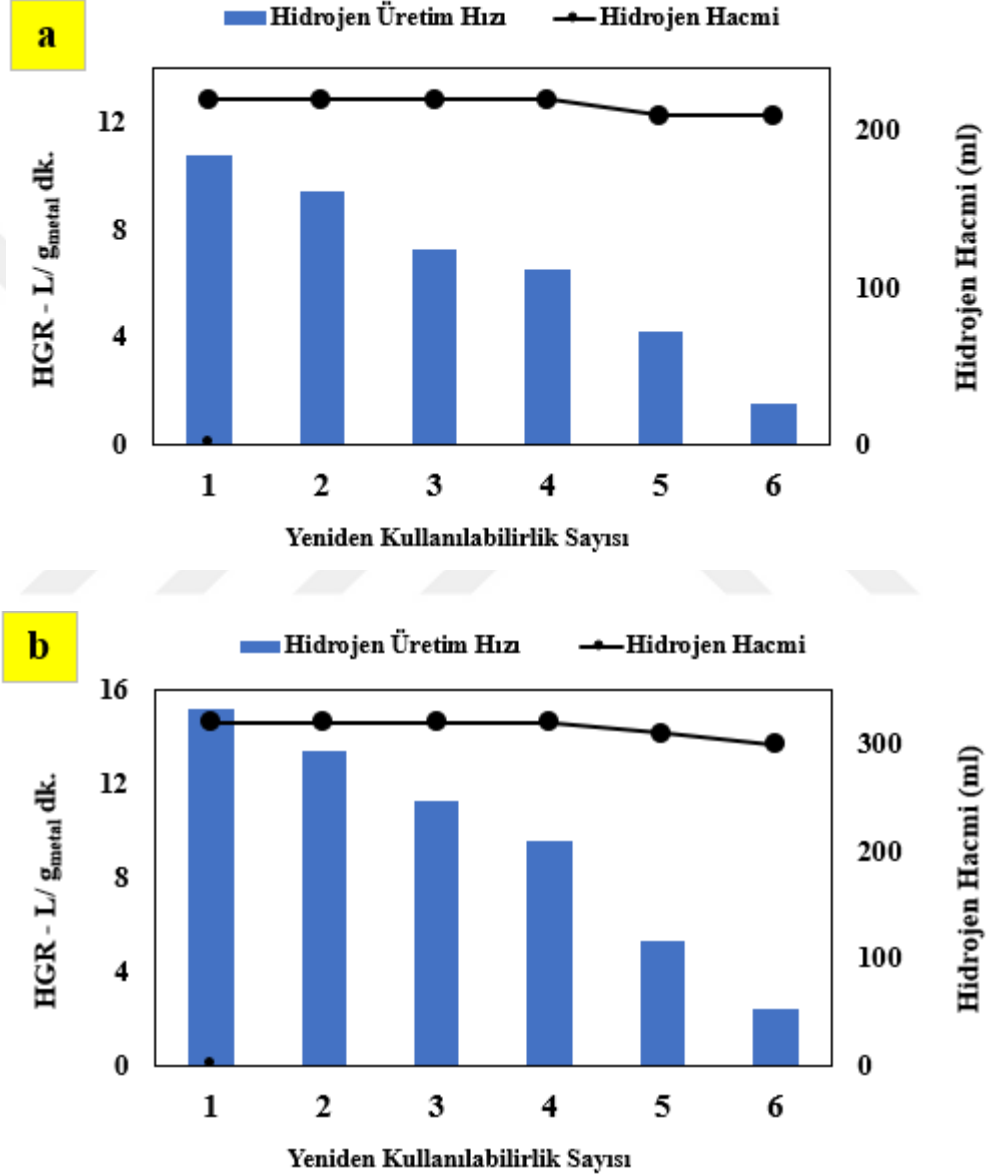
Katalizör	Deney koşulları	HGR (L/g dk)	E_a (kJ/mol)	Kaynak
Mo-modified Co-Pd-B	0,15 M NaBH_4 , %5NaOH	6,02	36,36	(Zhao ve diğ., 2012)
Co-B/AC	%5 KBH_4 , % 1 NaOH	-	55,7	(Xu ve diğ., 2011)
Co-Mo-B	%5 NaBH_4 , %7 NaOH	1,28	51,0	(Wei ve diğ., 2017)
Mo-modified Co-B	0,5 M NaBH_4 , NaOH	4,2	43,7	(Ke ve diğ., 2015)
Co-Ni-Mo-P/γ-Al_2O_3	%7 NaBH_4 , %10 NaOH	13,84	52,43	(Wang ve diğ., 2016)
Co-Ni-W-P/γ-Al_2O_3	%7 NaBH_4 , %10 NaOH	5,6	49,19	(Wang ve diğ., 2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$	125 mM NaBH_4	-	28,93	(Ameen ve diğ., 2023)
CoB/SiO_2	%5 NaBH_4 , %10 NaOH	10,58	-	(Yang ve diğ., 2011)
Fe/SiO_2	%5 NaBH_4 , %5 NaOH	0,13	59 ± 2	(Shih ve diğ., 2013)
Co/SiO_2	%5 NaBH_4 , %5 NaOH	2,51	-	Su ve diğ., 2011)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-Co}$	0,26 M NaBH_4 , 30 mg	1,75	47,3	(Baye ve diğ., 2019)
$\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ NA/Ti}$	%1 NaBH_4 , %1 NaOH	1,94	59,84	(Huang ve diğ., 2016)
CoTiO₃/cordierite	%10 KBH_4 , %18 NaOH	0,16	-	(Dong ve diğ., 2007)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$	%1 NaBH_4 , %7 NaOH	16,4	32,18	Bu çalışma
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$	%1 KBH_4 , %3 KOH	14,5	23,72	Bu çalışma

4.2.7.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, katalitik aktivitenin sürdürülebilirliğini değerlendirmek amacıyla incelenmiştir. KBH_4 hidrolizi, %1 KBH_4 ve %3 KOH içeren çözelti ile; NaBH_4 hidrolizi ise %1 NaBH_4 ve %7 NaOH ortamında, her iki durumda da 100 mg katalizör ve 30°C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Her deney sonrasında katalizör, N_2 atmosferinde 80°C’de 4 sa. kurutularak tekrar kullanıma hazırlanmıştır.

Yapılan deney testleri sonucunda, katalitik aktivitenin deney sayısı ile birlikte azaldığı belirlenmiştir. Altıncı döngü sonunda, KBH_4 için hidrojen üretim hızı (HGR) 10,8 L/g_{metal} dk.’den 1,5 L/g_{metal}dk.’ye; NaBH_4 için ise 15,2 L/g_{metal} dk.’den 2,4 L/g_{metal} dk.’ye düşmüştür (Şekil 4.21-a ve 4.21-b).

Bu performans kaybının, katalizörün fiziksel kaybı (yaklaşık %90) ve/veya yüzeyde biriken $\text{NaBO}_2/\text{KBO}_2$ gibi metaborat türlerinin aktif bölgeleri bloke etmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Ancak, her döngüde reaksiyonun tamamlandığı ve %100 hidrojen dönüşüm verimine ulaşıldığı da tespit edilmiştir (Zahmakiran ve Ozkar, 2009).



Şekil 4.21. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokatalizörü varlığında a) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , %3 KOH , 100 mg katalizör, 30°C) (b) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH , 100 mg katalizör, 30°C) için yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün tekrar kullanım deneyleri sonucunda, yüzey alanında ve katalitik performansta kademeli bir azalma tespit edilmiştir.

NaBH_4 hidrolizi öncesinde $33,89 \text{ m}^2/\text{g}$ olan özgül yüzey alanı, reaksiyon sonrası $33,21 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye; KBH_4 hidrolizi sonrası ise $26,92 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye düşmüştür. Bu azalmanın, reaksiyon sonucu oluşan yan ürünlerin (NaBO_2 , KBO_2) katalizör yüzeyinde birikmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Çizelge 4.9) (Sun ve diğ., 2015).

Çizelge 4.9. NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizinde tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonrası $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET sonuçları

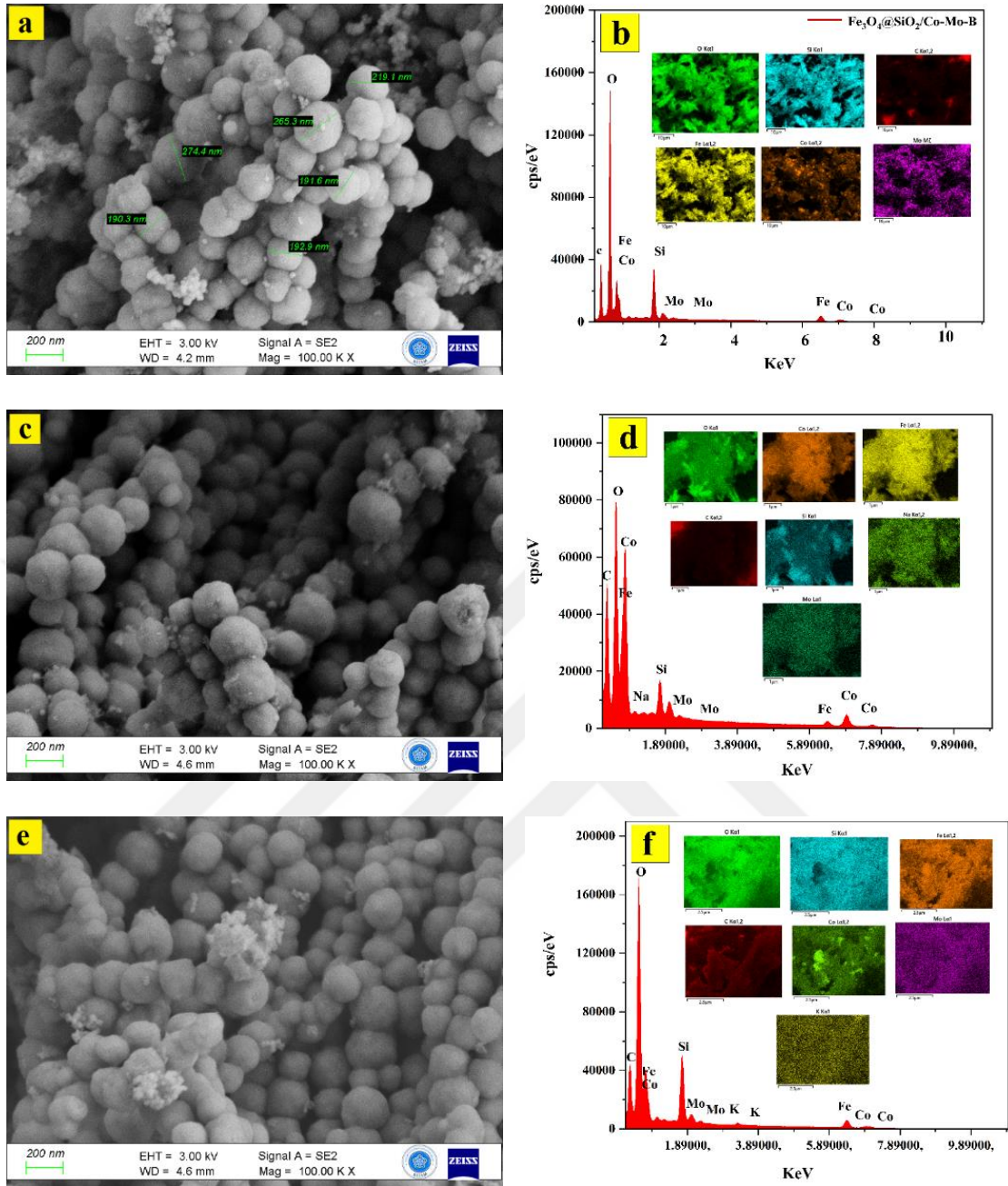
	Tekrar kullanılabilirlik öncesi	Tekrar kullanılabilirlik sonrası	
		NaBH_4 ortamında	KBH_4 ortamında
Yüzey alanı (m^2/g)	33,89	33,21	26,92

FE-SEM analizleri, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testleri sonrasında belirgin bir morfolojik değişim göstermediğini ortaya koymuştur. Bu durum, uygulanan deneysel koşullar altında katalizörün yapısal kararlılığını koruduğunu ve literatürde benzer sistemler için bildirilen bulgularla uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 22-a, 22-c, 22-e) (Li ve diğ., 2013; Wei ve diğ., 2020).

EDX analizleri ise, yüzeyde borat türevlerinin varlığını doğrulamış ve reaksiyon sürecinde yüzeyde birikimlerin meydana geldiğini ortaya koymuştur. Potasyum (K) ve sodyum (Na) elementlerinin tespiti, NaBO_2 ve KBO_2 gibi yan ürünlerin yüzeyde birikebildiğini ve bunun katalitik performansı olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir (Şekil 22-e, 22-f).

NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi sonrası elde edilen katalizörlerin EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri sırasıyla şu şekildedir (Şekil 22-b, 22-d, 22-f).

- **NaBH_4 sonrası:** Co (%41,9), C (%29,9), O (%16,3), Fe (%8,4), Si (%2,8), Mo (%0,6), Na (%0,1).
- **KBH_4 sonrası:** Co (%10,6), C (%21,3), O (%29,6), Fe (%29,2), Si (%8,4), Mo (%0,2), K (%0,6).



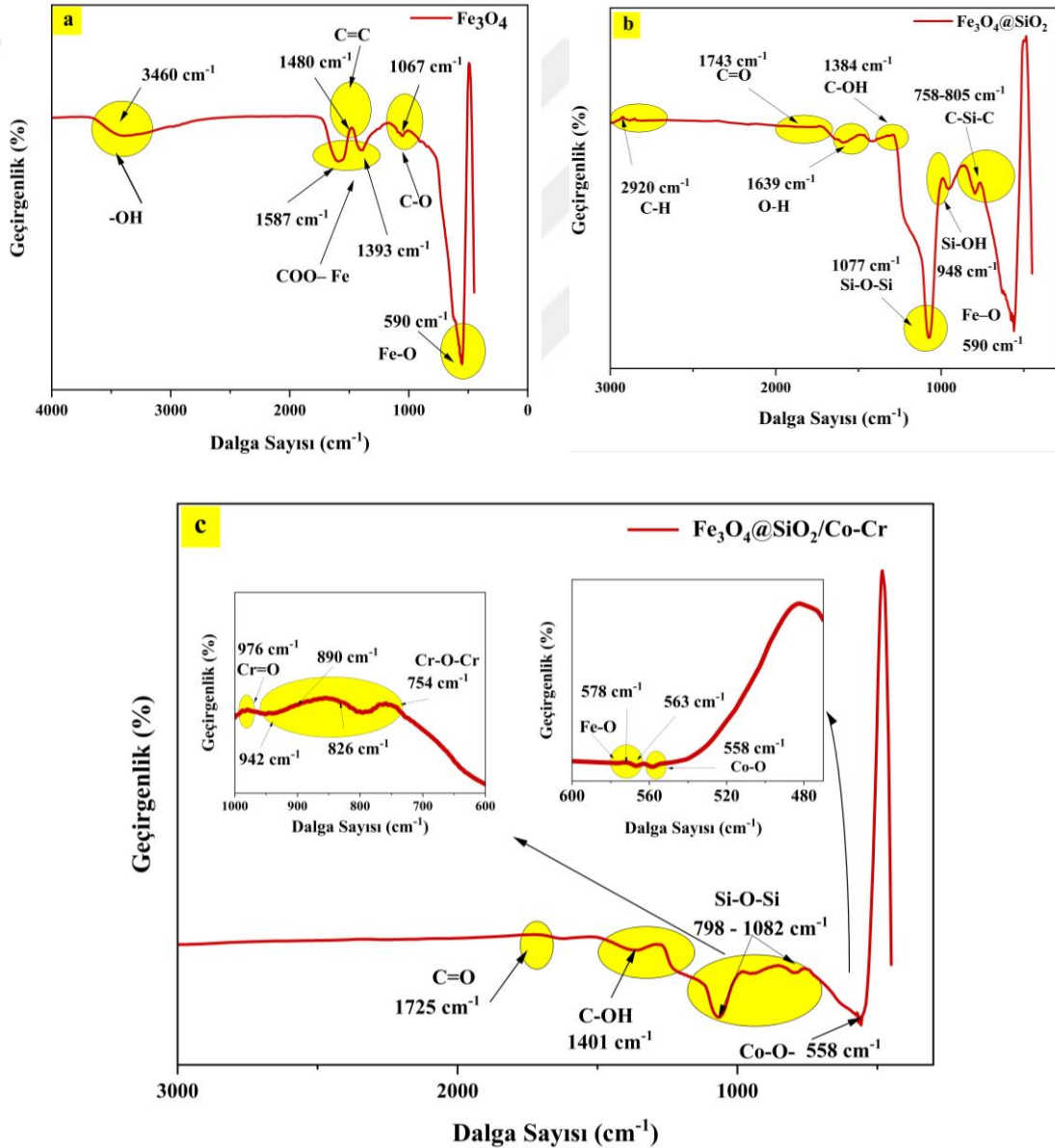
Şekil 4.22. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları; a) yeniden kullanılabilirlik deneyi öncesi, b) NaBH_4 hidrolizi sonrası yeniden kullanılabilirlik deneyi ve c) KBH_4 hidrolizi sonrası yeniden kullanılabilirlik deneyi

4.3. NaBH₄ Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi*

Elde edilen Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörün karakterizasyon analizleri, hidrojen deneyleri yapılmadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörünün FTIR analizi

FTIR analizi, hazırlanan katalizördeki fonksiyonel grupları tanımlamak amacıyla kullanılmıştır Şekil (4.23).



Şekil 4.23. a) Fe₃O₄ b) Fe₃O₄@SiO₂ c) Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr'nin FTIR spektrumları

*Lakhali H, Şahin Ö, Ceyhan AA. Core-shell Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr-B magnetic catalyst for hydrogen evolution from NaBH₄ hydrolysis. New Journal of Chemistry, 2025;49, 11304–11325. <https://doi.org/10.1039/D5NJ01445J>

Fe_3O_4 'ün FTIR spektrumunda (Şekil 4.23-a), yaklaşık 590 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik, tetrahedral Fe–O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Yu ve diğ., 2017). 1067 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, epoksit gruplarına ait C–O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir (Saini ve diğ., 2017). 1393 cm^{-1} ve 1587 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen karakteristik pikler, COO–Fe bağlarına karşılık gelmekte olup, bunların sodyum sitratın karboksilat anyonu ile Fe_3O_4 yüzeyinde mevcut hidroksit radikali arasındaki etkileşim sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Wei ve diğ., 2012). Yaklaşık $3378\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlemlenen pikler, hidroksil gruplarına (–OH) karşılık gelmekte ve sodyum sitratın Fe_3O_4 yüzeyine başarıyla bağlandığını desteklemektedir (Ece ve diğ., 2021).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik nanokompozitine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.23-b), yaklaşık 580 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik ile Fe–O₆ (oktahedral) bölgelerine ait karakteristik titreşim modlarını yansıtmaktadır (Mohammed ve diğ., 2022). 758 cm^{-1} ve 843 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler, C–Si–C gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte; 948 cm^{-1} 'deki bant ise Si–OH bağlarının gerilme ve bükülme modlarını göstermektedir (Gu ve diğ., 2023; Zhang ve diğ., 2017). 805 cm^{-1} ve 1077 cm^{-1} 'deki belirgin pikler sırasıyla Si–O–Si bağlarının asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Mustafa ve diğ., 2022).

Ayrıca, 1384 cm^{-1} ve 1743 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler, karboksil gruplarına (–COOH) ait C–OH ve C=O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir (Chen ve Nan, 2023; Su ve diğ., 2017). 1639 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik, hidroksil (–OH) gruplarının bükülme titreşimine; 2920 cm^{-1} 'deki bant ise C–H bağlarının gerilme modlarına karşılık gelmektedir (Sadeghi ve diğ., 2023).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co–Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörün FTIR spektrumunda (Şekil 4.23-c), $563\text{--}578\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen absorpsiyon pikleri Fe–O bağlarının varlığını ortaya koymaktadır (Jacob ve diğ., 2021; Yadav ve diğ., 2020). 798 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, Si–O–Si bağlarının sırasıyla simetrik (ν_{s}) ve asimetrik (ν_{as}) gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Al-Mokhalelati ve diğ., 2023; Kutluay ve diğ., 2022). 976 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, Cr=O bükülme titreşimine karşılık gelmekte olup Cr'un oksidasyon durumuna işaret etmektedir. 826 cm^{-1} , 890 cm^{-1} ve 942 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri, Cr(VI) içeren türlere ait Cr–O–Cr bağlarına karşılık gelmekte ve krom oksit fazlarının varlığını göstermektedir (Huang ve diğ., 2018; Vats ve diğ., 2023).

558 cm^{-1} 'deki pik, Co–O bağlarının gerilme titreşim modunu temsil etmektedir (Elfadl ve diğ., 2023; Fouad ve diğ., 2011). Ek olarak, 1384 cm^{-1} ve 1743 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler karboksil gruplarının C–OH ve C=O titreşimlerine; 1639 cm^{-1} 'deki pik ise –OH gruplarının bükülme modlarına karşılık gelmektedir (Chen ve Nan, 2023; Su ve diğ., 2017).

4.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co–Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX analizi

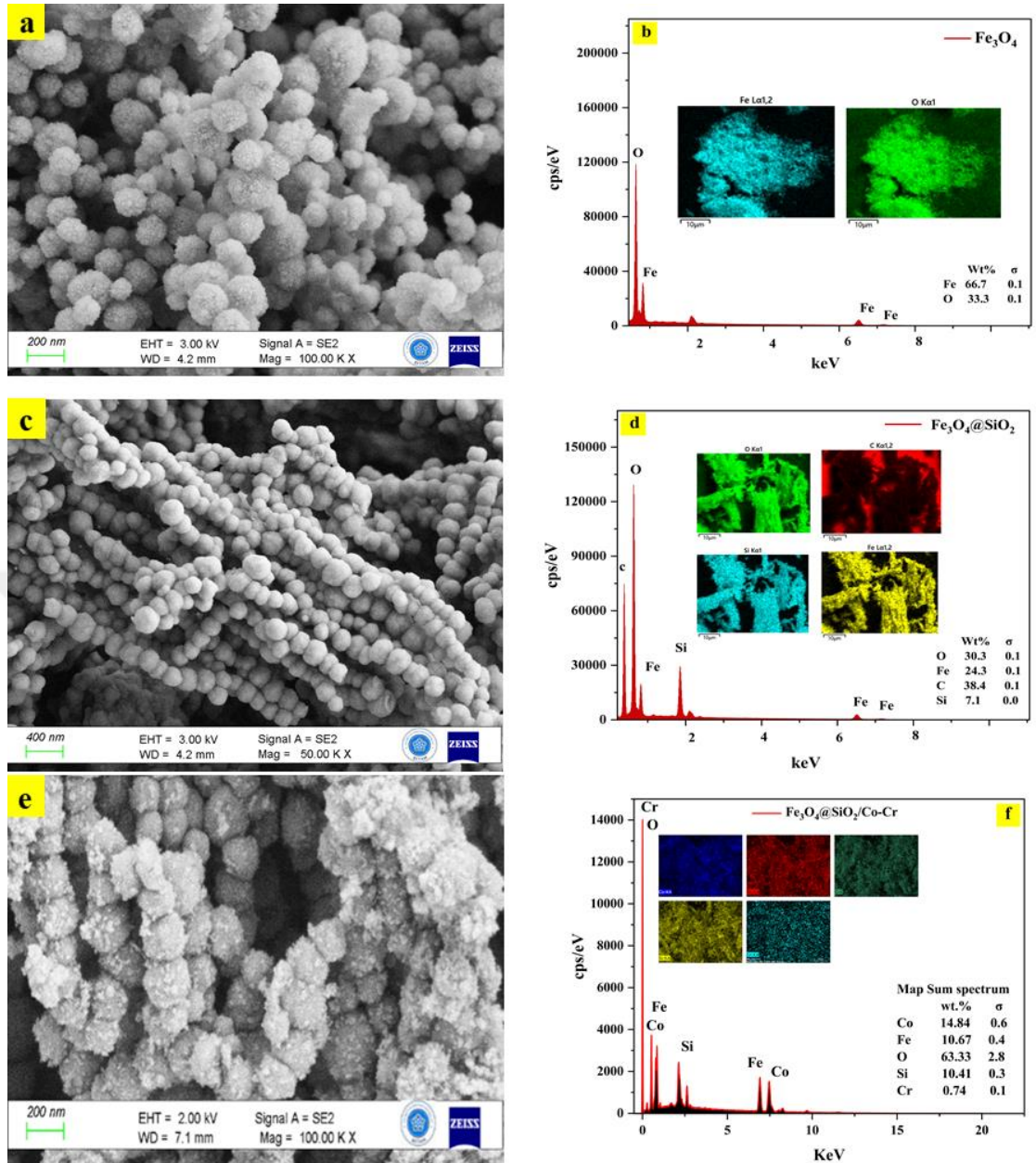
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co–Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün morfolojik ve elementel özelliklerini belirlemek amacıyla FE-SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.24-a'da sunulan Fe_3O_4 yapısının FE-SEM görüntüsünde, manyetik etkileşimlere bağlı olarak parçacıkların aglomerasyon eğilimi gösterdiği ve üzüm salkımına benzer bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum, literatürde Fe_3O_4 'ün tipik bir özelliği olarak belirtilmektedir (Izgi ve diğ., 2020; Wu ve diğ., 2023). Elde edilen nanoparçacıklar yaklaşık 100–200 nm boyutlarında olup küresel şekle sahiptir.

Şekil 4.24-b'de verilen EDX spektrumu, sentezlenen yapının Fe_3O_4 olduğunu doğrulamakta ve Fe ile O elementlerinin oranlarını sırasıyla %66,7 ve %33,3 olarak göstermektedir. Fe_3O_4 'ün SiO_2 ile kaplanması sonucu elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yapısının FE-SEM görüntüsü (Şekil 4.24-c), aglomerasyon eğiliminde azalma olduğunu ortaya koymakta; parçacıkların küresel formunu koruyarak homojen ve üzüm salkımına benzer şekilde dağıldığını göstermektedir. Ortalama parçacık boyutu yaklaşık 200 nm olarak belirlenmiştir.

İlgili EDX analizi (Şekil 4.24-d), Fe, O, C ve Si elementlerinin sırasıyla %24,3, %30,3, %38,4 ve %7,1 olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.24-e'de yer alan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co–Cr}$ görüntüsü, yüzeye Co ve Cr adsorpsiyonunun ardından parçacıkların daha yoğun ve düzenli olarak bir araya geldiğini, bu yapının da karakteristik olarak üzüm salkımına benzer bir morfoloji sergilediğini göstermektedir. EDX verilerine göre (Şekil 4.23-f), yüzeyde tespit edilen element oranları Co (%35,6), Si (%7,7), Fe (%15,01), Cr (%0,6) ve C (%13,0) şeklindedir. EDX analizinde tespit edilen element, SEM analizinde kullanılan karbon banttı kaynaqlanmaktadır (Şahin ve diğ., 2025).



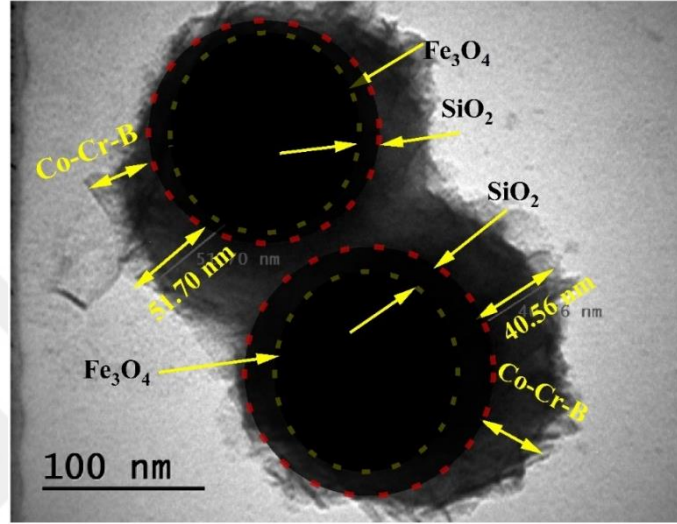
Şekil 4.24. a-b) Fe_3O_4 , c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, e-f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

4.3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün TEM analizi

Hazırlanan manyetik nanokompozit katalizörün atomik ölçekteki iç yapısını incelemek amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.25'te sunulan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait TEM görüntüsü, yapının belirgin bir çekirdek-kabuk morfolojisine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Görüntüde yer alan koyu renkli merkez bölge, manyetik özellikleriyle bilinen Fe_3O_4 çekirdeği olarak tanımlanmıştır (Khoshnam ve Salimijazi,

2021). Bu çekirdek, parçacıkların aglomerasyonunu önleyen ve yapısal stabilite sağlayan homojen bir SiO_2 tabakası ile kaplanmıştır (Guo ve diğ., 2019; Hui ve diğ., 2011). SiO_2 ara tabakasının dışında ise yaklaşık 40–50 nm kalınlığında bir Co–Cr tabakası yer almakta olup, bu dış katman yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerinde net bir kontrast ile ayırt edilmekte ve aktif katalitik fazı temsil etmektedir.



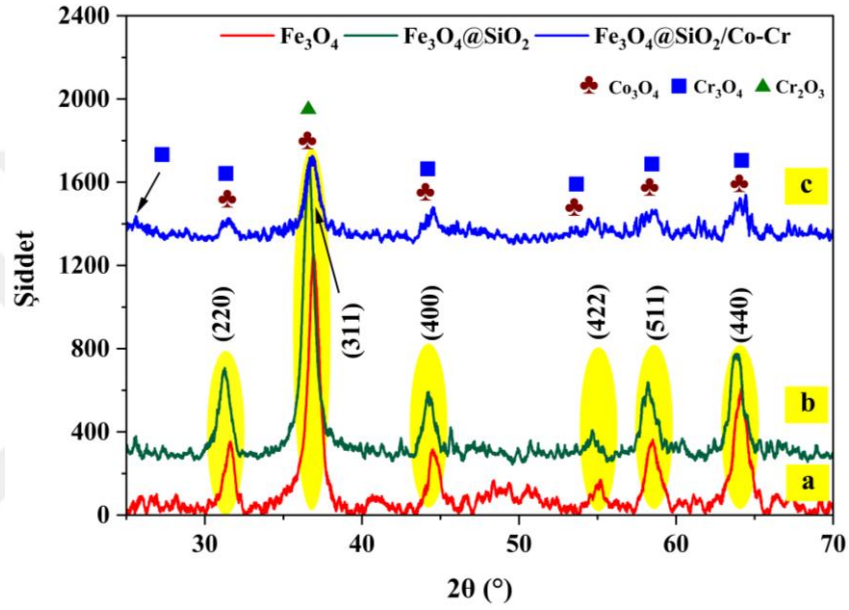
Şekil 4.25. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün TEM görüntüsü

4.3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi

Hazırlanan nanoyapıların kristal fazlarını ve yapısal saflık düzeyini belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26-a’da verilen Fe_3O_4 ’e ait XRD deseninde, $2\theta = 30,1^\circ, 35,4^\circ, 43,2^\circ, 53,6^\circ, 57,1^\circ$ ve $63,0^\circ$ konumlarında gözlemlenen karakteristik kırınım pikleri, sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmekte olup manyetit fazının yapısına atf edilmektedir (JCPDS Kart No. 19-0629). Bu sonuçlar, literatürde bildirilen verilerle uyumlu olup, Fe_3O_4 fazının yüksek kristal saflıkla elde edildiğini göstermektedir (Mohammed ve diğ., 2022; Zarei ve diğ., 2023).

Şekil 4.26-b’de yer alan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yapısına ait XRD deseninde, benzer piklerin küçük kaymalarla tekrarlandığı ($2\theta = 31,39^\circ, 36,63^\circ, 44,08^\circ, 54,66^\circ, 58,24^\circ$ ve $63,88^\circ$) görülmektedir. Bu kaymalar, SiO_2 kaplamasının etkisini göstermekte olup, belirgin bir kristal faza ait pik bulunmaması, SiO_2 ’nin amorf yapıda olduğunu ve Fe_3O_4 ’ün kristal yapısında bozulmaya neden olmadığını ortaya koymaktadır (Jia ve diğ., 2023).

Şekil 4.26-c’de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait desen, Fe_3O_4 ’ün yanı sıra Co ve Cr oksitlerine ait fazların da varlığını göstermektedir. Yaklaşık $2\theta = 31,2^\circ$, $36,6^\circ$, $44,7^\circ$, $54,66^\circ$, $59,1^\circ$ ve $65,2^\circ$ açılarında gözlenen pikler, Co_3O_4 ’e ait olup sırasıyla (220), (311), (400), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS Kart No. 96-900-5888) (Nasrollahzadeh ve diğ., 2019; Sabzehmeidani ve diğ., 2022). Ayrıca, $2\theta \approx 35^\circ$ ’te gözlenen pik Cr_2O_3 varlığına işaret ederken, $2\theta \approx 23,0^\circ$, $32,7^\circ$, $45,0^\circ$, $53,0^\circ$, $58,2^\circ$ ve $68,5^\circ$ ’teki kırınımalar ise Cr_3O_4 fazının oluştuğunu göstermektedir (Fernandes ve diğ., 2009; Kanwal ve diğ., 2019).



Şekil 4.26. XRD deseni: a) Fe_3O_4 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$

4.3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi

Hazırlanan manyetik nanokatalizörün yüzey alanı BET analizi ile hesaplanmıştır. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ ’nin yüzey alanları Çizelge 4.10’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ ’nin BET özgül yüzey alanları

Nanoparçacıklar	BET yüzey alanı (m^2/g)
Fe_3O_4	53,39
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	27,08
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$	46,67

BET analizi verilerine göre hazırlanan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla 53,39, 27,08 ve 46,67 m^2/g olarak

belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Fe_3O_4 üzerine SiO_2 kaplanması ardından yüzey alanında belirgin bir azalma meydana geldiğini göstermektedir. Bu azalma, SiO_2 kaplamasının Fe_3O_4 yüzeyindeki gözenekleri adsorpsiyon yoluyla kısmen bloke etmesine atfedilmektedir. Nitekim, benzer gözlemler daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir (Alterary ve AlKhamees, 2021; Ece ve diğ., 2020).

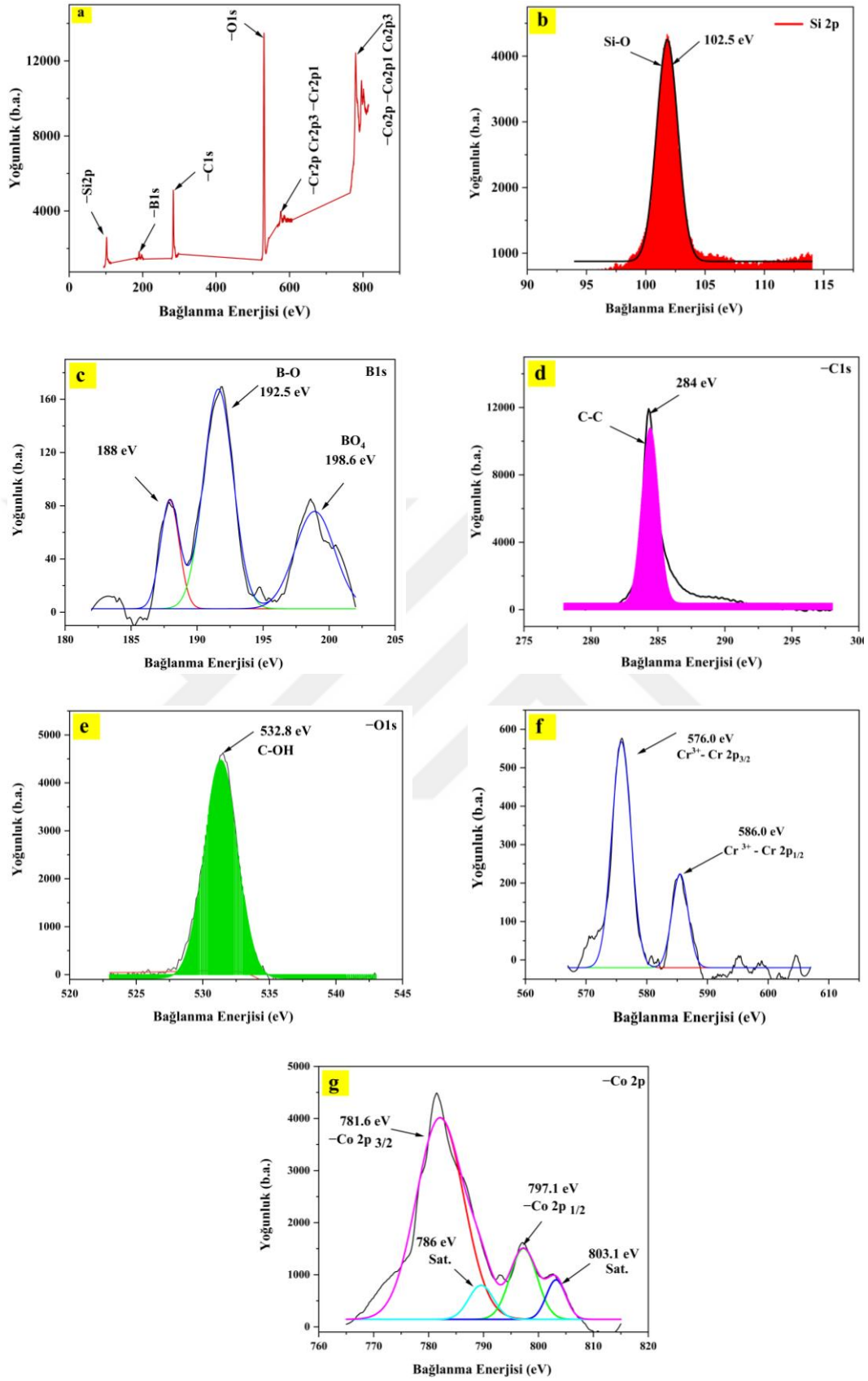
4.3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XPS analizi

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüzey bileşimi ve kimyasal durumlarının belirlenmesi amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiştir. XPS analizi sonucunda elde edilen genel spektrumda, katalizör yüzeyinde Si, O, Co, Cr ve B elementlerinin bulunduğu doğrulanmıştır (Şekil 4.27-a). Si elementine ait yüksek çözünürlüklü spektrumda, 102,5 eV bağlanma enerjisinde yer alan pik Si-O bağlarına karşılık gelmekte ve $2p_{1/2}$ düzeyine ayrılarak yüzeyde SiO_2 varlığını desteklemektedir (Şekil 4.26-b) (Yang ve diğ., 2020; Bancroft ve diğ., 2009).

Şekil 4.27-c'deki B 1s spektrumunda üç farklı pik tespit edilmiştir. 192,5 eV'deki pik, B-O bağlarına ve bor oksit türlerine işaret ederken; 188 eV civarındaki pik, elementel bor veya düşük oksidasyon basamağındaki bor varlığına karşılık gelmektedir. Ayrıca, 198 eV civarında yer alan bir diğer bağlanma enerjisi ise BO_4 birimlerine sahip tetrahedral yapıdaki bor elementi göstermektedir (Tian ve diğ., 2011; Khai ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2006).

Şekil 4.27-d'de yer alan C 1s spektrumunda 284,0 eV bağlanma enerjisine sahip yoğun bir pik, C-C bağlarına karşılık gelmektedir. Bu bulgu, FTIR sonuçları ile de örtüşmekte ve yüzeyde karbon içeren yapıların varlığını desteklemektedir (Jiao ve diğ., 2021). O 1s spektrumu (Şekil 4.27-e) 532,8 eV enerjisinde tek bir pik sunmakta olup, bu değer C-OH ve C=O bağlarına işaret etmektedir (Phaengam ve diğ., 2025). Şekil 4.27-f'de görülen Cr 2p spektrumu, 576,0 eV ve 586,0 eV'de yer alan iki karakteristik pik ile sırasıyla Cr $2p_{3/2}$ ve Cr $2p_{1/2}$ durumlarını göstermektedir (Singh ve diğ., 2022).

Şekil 4.27-g'de yer alan Co 2p yüksek çözünürlüklü spektrumunda ise 781,6 eV'de Co $2p_{3/2}$ ve 797,1 eV'de Co $2p_{1/2}$ pikleri belirlenmiş olup, bunlar Co^{3+} iyonlarına karşılık gelmektedir (Shen ve diğ., 2015). Ek olarak, 786,0 eV ve 803,1 eV'deki "shake-up" uydu pikleri, kobalt varlığını desteklemekte ve Co_3O_4 gibi oksit yapıların oluşabileceğini düşündürmektedir (Duan ve diğ., 2012; Sahoo ve diğ., 2023; Kanwal ve diğ., 2019).

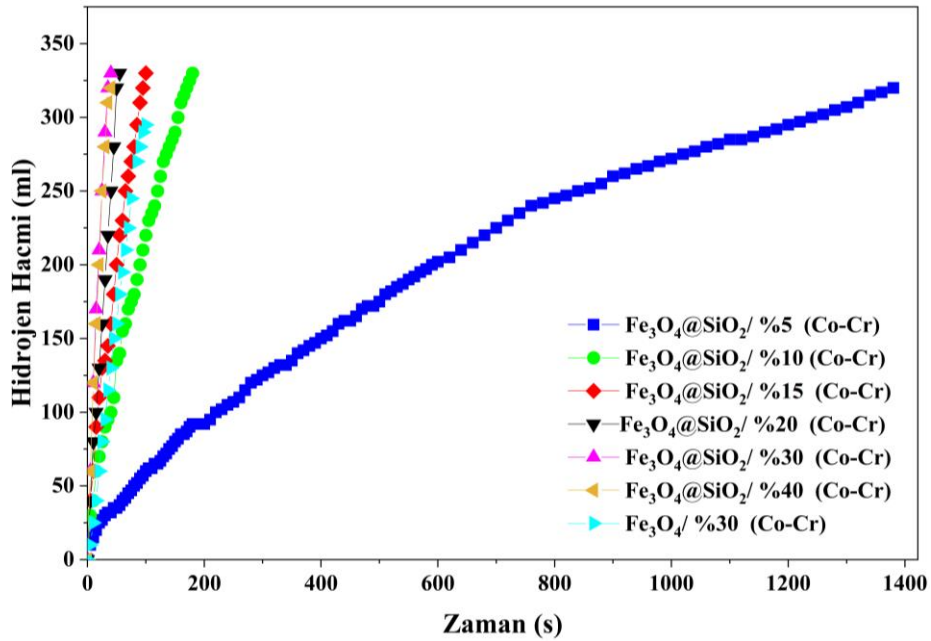


Şekil 4.27. Hazırlanan Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr manyetik nanokompozit katalizörün XPS spektrumu: a) Hazırlanan katalizör b) Si 2p c) B 1s d) C 1s e) O 1s f) Cr 2p g) Co 2p

4.3.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında Parametrelerin etkisi

4.3.7.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ oranlarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

Bu çalışmada, NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda farklı Co-Cr oranlarına sahip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörlerinin katalitik performansı incelenmiştir. Bu amaçla, Co-Cr oranları %5, %10, %15, %20, %30 ve %40 olacak şekilde katalizörler sentezlenmiştir. Literatürde önerilen optimum krom oranı, $\chi_{\text{Cr}} = \text{Cr}/(\text{Co}+\text{Cr}) = \%4$ olarak, Co oranı ise %96 olarak alınarak Co-Cr metal oranı belirlenmiştir (Fernandes ve diğ., 2009). Tüm deneyler %1 NaBH_4 ve %7 NaOH içeren çözelti ortamında, 30°C sıcaklıkta ve 100 mg katalizör varlığında kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Cr) ikili metalik karışımı gerçekleştiren NaBH_4 hidrolizinde (%7 NaOH, %1 NaBH_4 , 30°C , 100 mg katalizör) hidrojen hacmi - zaman değişimi

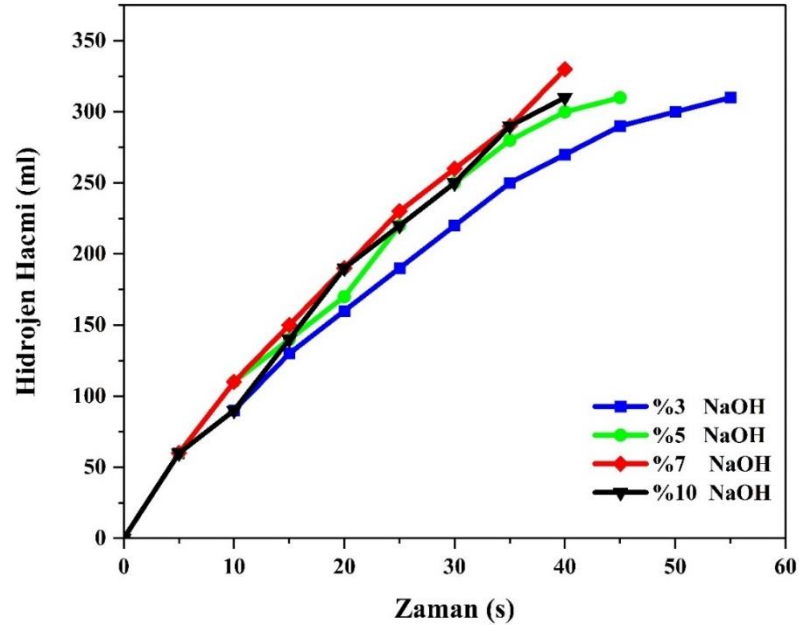
Şekil 4.28'de görüldüğü üzere, %5 Co-Cr içeriğine sahip katalizör ile 3,36 L/g_{metal} dk. HGR elde edilmiştir. Co-Cr oranının %10'dan %30'a yükseltilmesi, HGR değerini 12,21 L/g_{metal} dk.'den 22,2 L/g_{metal} dk.'ye yükseltmiştir. Ancak %40 oranına ulaşıldığında, üretim hızı azalarak 13,58 L/g_{metal} dk. düzeyine gerilemiştir. Sonuçlara göre, %30 Co-Cr oranı NaBH_4 hidrolizi için en uygun bileşim olarak belirlenmiş olup bu sonucun hem yeterli aktif bölge oluşumu hem de dengeli elektronik etkileşim sebebinden

olduğu düşünülmektedir. Bu bulgu, metal oranlarının katalitik aktivite üzerindeki belirleyici etkisini ortaya koyan literatürle de uyumludur (Fernandes ve diğ., 2009).

4.3.7.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaOH, NaBH_4 'ün kendiliğinden bozunmasını önlemek ve çözelti stabilitesini sağlamak amacıyla sisteme eklenmektedir (Fangaj ve diğ., 2020; Makiabadi ve diğ., 2020).

NaOH derişiminin (%3, %5, %7 ve %10) HGR üzerindeki etkisi, %1 NaBH_4 ve 100 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında, 30°C işlem sıcaklığında yürütülen deneylerle incelenmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) NaOH derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.29'de sunulan verilere göre, NaOH derişiminin %3'ten %7'ye yükseltilmesi, HGR değerinin $19,14 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $22,2 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ya artmasına yol açmıştır. Bu artış, OH^- iyonlarının katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerle etkileşimini artırması ve BH_4^- iyonlarının ayrışmasını kolaylaştırmasıyla açıklanabilmektedir (Izgi ve diğ., 2020).

Ancak NaOH derişiminin %10'a çıkarılması durumunda HGR değeri $21,07 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye gerilemiştir. Bu düşüş; çözeltinin viskozitesinin artması, iyonların

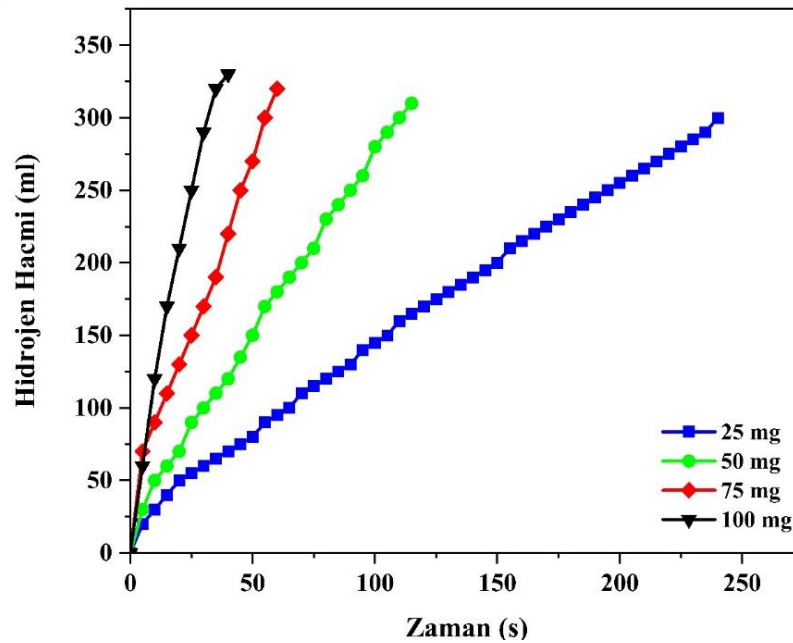
difüzyon hızının azalması ve BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine ulaşmasında yaşanan sınırlamalarla ilişkilendirilmektedir (Makiabadi ve diğ., 2020).

Ayrıca, aşırı OH^- iyonlarının katalizör yüzeyine rekabetçi adsorpsiyonu, aktif bölgelerin bloke olmasına ve hidrojen üretiminin yavaşlamasına yol açmaktadır (Altınsoy ve Ceyhan, 2023). Yüksek NaOH derişimi aynı zamanda, $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gibi yan ürünlerin oluşumunu kolaylaştırmakta, bu ürünler katalizör yüzeyine çökerek hidrojen salınımını engellemektedir (Huang ve diğ., 2012).

Tüm bu bulgular doğrultusunda, %7 NaOH derişimi NaBH_4 hidrolizi açısından optimum koşul olarak belirlenmiştir.

4.3.7.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

Katalizör miktarının HGR etkisi, %1 NaBH_4 ve %7 NaOH içeren çözelti ortamında, 30°C sabit sıcaklıkta yapılan deneylerle değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, katalizör miktarı 25, 50, 75 ve 100 mg olarak değiştirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.30. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH, 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi

Katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a çıkarılması, reaksiyon süresini önemli ölçüde azaltmış ve HGR değeri $13,24 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $22,2 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye yükselmiştir.

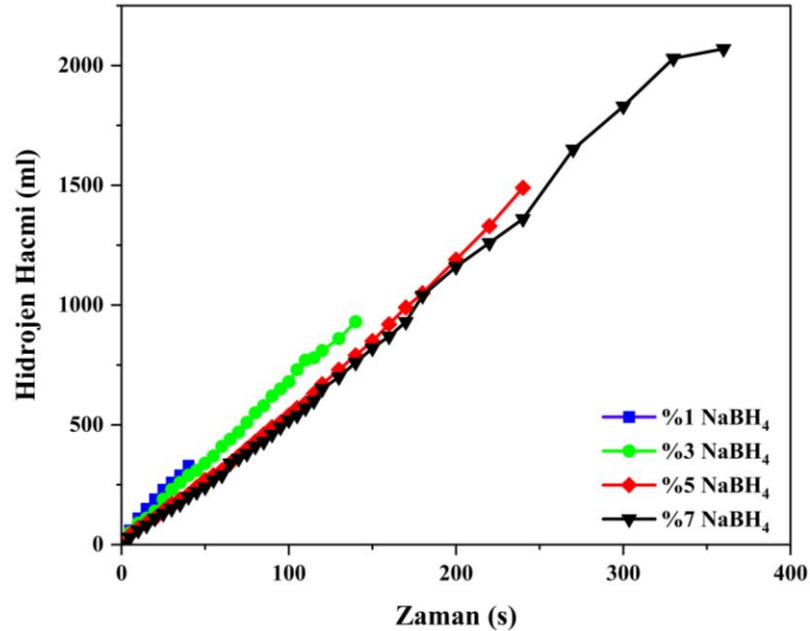
Artan katalizör miktarı, reaksiyonun gerçekleşmesi için daha fazla aktif merkez sağlamaktadır. Bu durum, aynı süre içinde reaksiyonun daha hızlı ilerlemesine olanak tanımaktadır (Ceyhan ve diğ., 2020; Karakaya ve diğ., 2024; Kaya ve diğ., 2023).

Bu sonuçlar, morfolojik analizlerle de desteklenmektedir. FE-SEM görüntülerinden (Şekil 4.24), hazırlanan katalizörlerin küre şeklinde ve homojen yüzey dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Artan katalizör miktarına bağlı olarak aktif merkezlerin sayısının artışının yanı sıra küresel morfolojilerin, yüksek yüzey alanı/hacim oranı sunması da reaksiyon hızı üzerine olumlu etki yapmaktadır (Li ve diğ., 2019; Zhou ve diğ., 2021, Yang ve diğ., 2023; Zhihua ve diğ., 2017)

Çalışmanın devamında, parametrelerin etkisi sabit 100 mg katalizör kullanılarak sistematik şekilde incelenmiştir.

4.3.7.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 derişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisi, %1, %3, %5 ve %7 NaBH_4 içeren çözeltiler kullanılarak, 100 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü ve %7 NaOH varlığında 30°C 'de incelenmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (100 mg katalizör, %7 NaOH , 30°C) NaBH_4 derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi

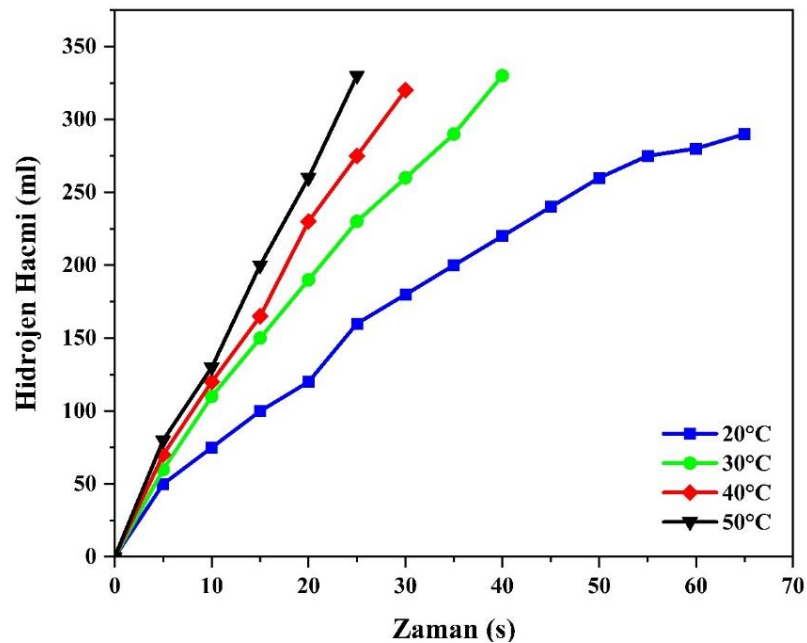
Şekil 4.31’da gösterildiği üzere, NaBH_4 derişimi %1’den %7’e yükseltildiğinde HGR $22,2 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ ’den $11,47 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ ’ye düşmüştür.

NaBH_4 hidrolizi sıvı fazda gerçekleşen ve (1) BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve (2) bu adsorplanmış türlerden hidrojenin salınımı basamaklarından oluşan bir mekanizmayla ilerlemektedir (Wei ve diğ., 2018).

Ancak artan NaBH_4 derişimiyle birlikte çözeltinin viskozitesinin yükselmesi, kütle transferini kısıtlamakta ve reaksiyon verimini düşürmektedir (Kim ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2020). Aynı zamanda, artan NaBH_4 derişimi bağlı olarak oluşan daha fazla miktar NaBO_2 yan ürünün katalizör yüzeyinde çökmesi ve aktif bölgeleri bloke etmesinden de kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bu durum, hem adsorpsiyon süreçlerini sınırlandırmakta hem de reaktiflerin katalitik yüzeyle etkileşimini azaltarak hidrojen üretim hızını olumsuz etkilemektedir.

4.3.7.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında sıcaklığın NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

Hidroliz reaksiyonu üzerindeki sıcaklık etkisini incelemek amacıyla, %7 NaOH ve %1 NaBH_4 içeren çözelti ile 100 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü kullanılarak 20°C , 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.32).

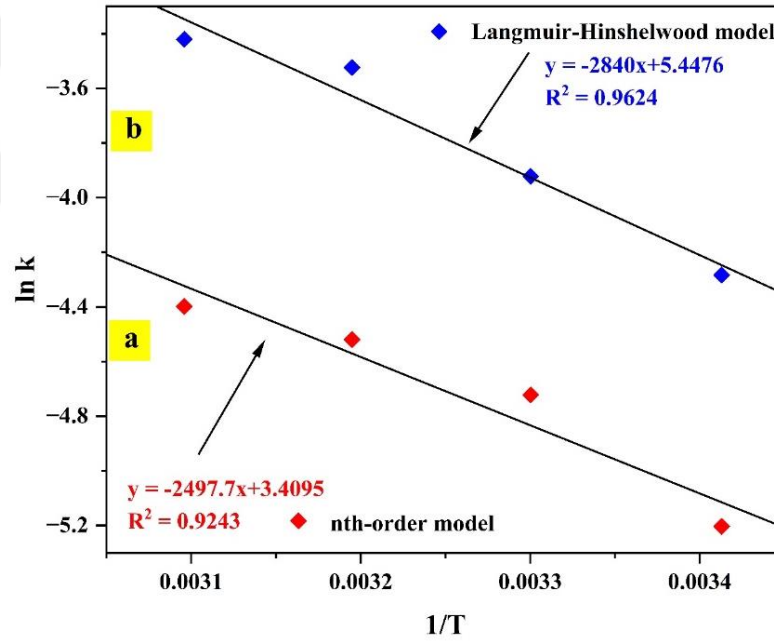


Şekil 4.32. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %7 NaOH, 100 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.32’da gösterildiği üzere, sıcaklığın 20°C’den 50°C’ye çıkarılmasıyla HGR, 14,67 L/g_{metal} dk.’den 27,51 L/g_{metal} dk.’ye yükselmiştir. Sıcaklığın artmasıyla moleküllerin hareketliliği artmakta, dolayısıyla çarpışma olasılıkları da yükselmektedir. Buna ek olarak, katalizör yüzeyi ile moleküller arasındaki etkileşimler daha yoğun hale gelmektedir. Tüm bu etkiler sonucunda HGR’de kayda değer bir artış gözlenmektedir (Fangaj, 2020; Zhang ve diğ., 2023)

Kinetik çalışma

Fe₃O₄@SiO₂/Co–Cr manyetik nanokompozit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen NaBH₄ hidrolizi deneylerinden elde edilen veriler, reaksiyonun kinetik davranışını değerlendirmek amacıyla analiz edilmiştir. Bu kapsamda, elde edilen veriler hem n. dereceden kinetik model hem de Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli ile incelenmiştir (Şekil 4.33-a-b).



Şekil 4.33. Fe₃O₄@SiO₂/Co–Cr manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH₄ hidrolizi için $1/T$ ile $\ln(k)$ arasındaki ilişki: (a) n’inci dereceden model, (b) Langmuir–Hinshelwood model

n. dereceden kinetik model kapsamında, farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitleri (k) kullanılarak $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiş ve bu grafiğin eğimi kullanılarak E_a Eşitlik 3.2-3.5 yardımıyla hesaplanmıştır. NaBH₄ hidrolizi için E_a 20,75 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Benzer şekilde, Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli kapsamında $\ln k - 1/T$ grafiğinin eğimi ve Eşitlik 3.6-3.7 yardımıyla E_a 23,60 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca, 30°C’de gerçekleştirilen deneylerde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokatalizörü 2110,61 mol_{H₂}/mol_{kat} sa. TOF sergilemiştir. Bu hesaplama, Eşitlik 3.10 temel alınarak gerçekleştirilmiş ve katalizörün NaBH_4 hidrolizindeki yüksek aktivitesini açıkça ortaya koymuştur.

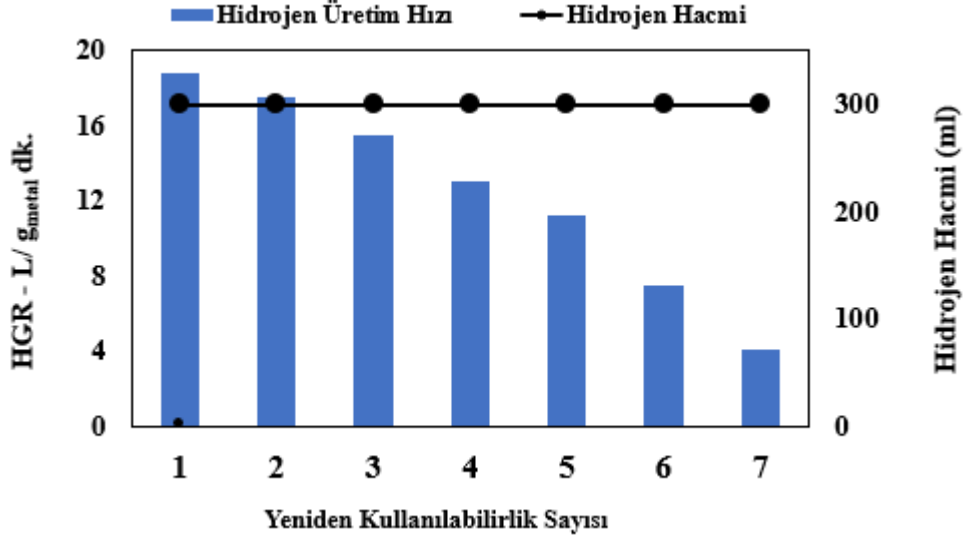
Çizelge 4.11, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün E_a ve HGR değerlerini, literatürde verilen Co, Cr ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tabanlı katalizörlerle karşılaştırmalı olarak sunmaktadır.

Çizelge 4.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün literatürde verilen Co, Cr ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması

Katalizör	Deney koşulları	HGR (L/gdk)	E_a (kJ/mol)	Kaynak
Ru-Co₃O₄	%1 NaOH, %10 NaBH ₄	6,51	28,26	(Bozkurt ve diğ., 2019)
CNTs-promoted Co	%5 NaOH, %5 NaBH ₄	12,0	23,5	(Shi ve diğ., 2019)
AmorphousCo-Cr-B	1 mol NaOH, 1mol NaBH ₄	0,11	44,51	(Chen ve Jin, 2020)
Co-P-B	2,5 M NaOH, 0,025 M NaBH ₄	4,00	32,00	(Patel ve diğ., 2009)
Carbon@Co-B	20 mM NaOH, 0,2 M NaBH ₄	2,07	57,8	(Zhao ve diğ., 2007)
Ni-B-Cr0.8@RH	%1,25 NaOH, %2,5 NaBH ₄	1,42	50,64	(Ababai ve diğ., 2023)
Co-Cr-B@NG	%1 NaOH, %1,5 NaBH ₄	2,23	38,41	(Li ve diğ., 2022)
Co-B/HPCM	%5 NaOH, %2,25 NaBH ₄	3,08	43,3	(Li ve diğ., 2024)
Fe₃O₄@SiO₂/Co-Cr	%7 NaOH, %1 NaBH₄	22,2	23,6	Bu Çalışma

4.3.7.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün varlığında NaBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, NaBH_4 hidroliz sürecinde katalizörün kararlılığı ve uzun vadeli etkinliği açısından önemli bir parametre olarak değerlendirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneylerde, %1 NaBH₄, %7 NaOH 100 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Her deney sonrasında katalizör, bir sonraki kullanım için 80 °C’de, N₂ atmosferinde 4 sa. boyunca kurutulmuştur (Şekil 4.34).

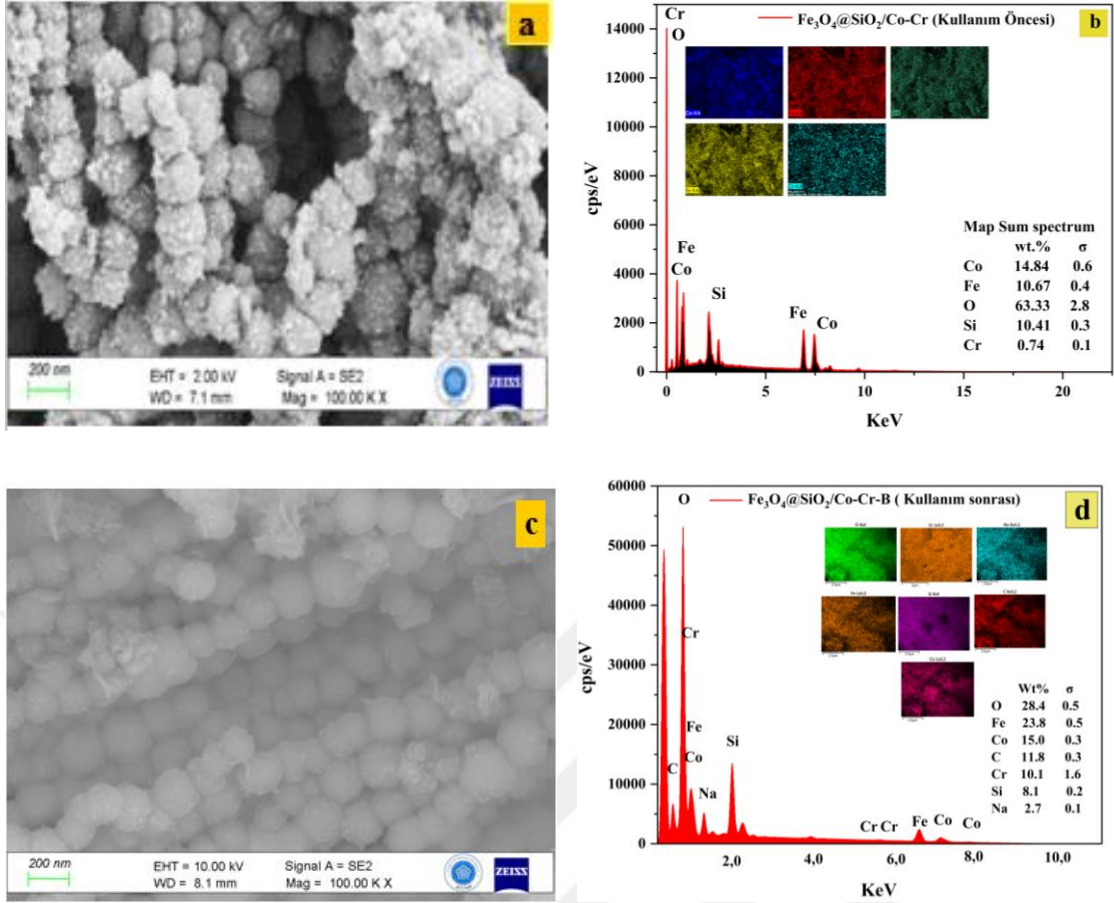


Şekil 4.34. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında (30°C , %1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, %7 NaOH) yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi

Şekil 4.34'te sunulan sonuçlara göre, HGR ilk deney sonrasında $18,80 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'iken, altıncı deney sonrasında $4,08 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ değerine kadar düşmüştür. Bu düşüş, katalizörün fiziksel olarak uzaklaştırılması sırasında meydana gelen yaklaşık %90 oranındaki malzeme kaybından ve/veya yüzeyde biriken NaBO_2 gibi yan ürünlerin aktif bölgeleri kapatmasından kaynaklanmaktadır (Zahmakıran ve Ozkar, 2009). Buna karşın, her deney sonunda teorik hidrojen hacmine tam olarak ulaşılmış olması, katalizörün hidrojen üretim kapasitesini büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir.

FE-SEM analizleri, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirlik deneyleri sonrasında küresel morfolojisini büyük ölçüde koruduğunu ve belirgin bir yapısal bozulma göstermediğini ortaya koymuştur. Bu bulgu, uygulanan deneysel koşullar altında katalizörün morfolojik açıdan kararlı olduğunu ve litüretürde verilen uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.35-a,-c).

Buna ek olarak, EDX analizleri katalizör yüzeyinde borat türlerinin varlığını doğrulamıştır. Bu durumun, hidroliz sürecinde $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ formundaki yan ürünleriinn sırasında katalizörün yüzeye çöktüğüne işaret etmektedir (Lakhali, ve diğ., 2025; Li ve diğ., 2013).



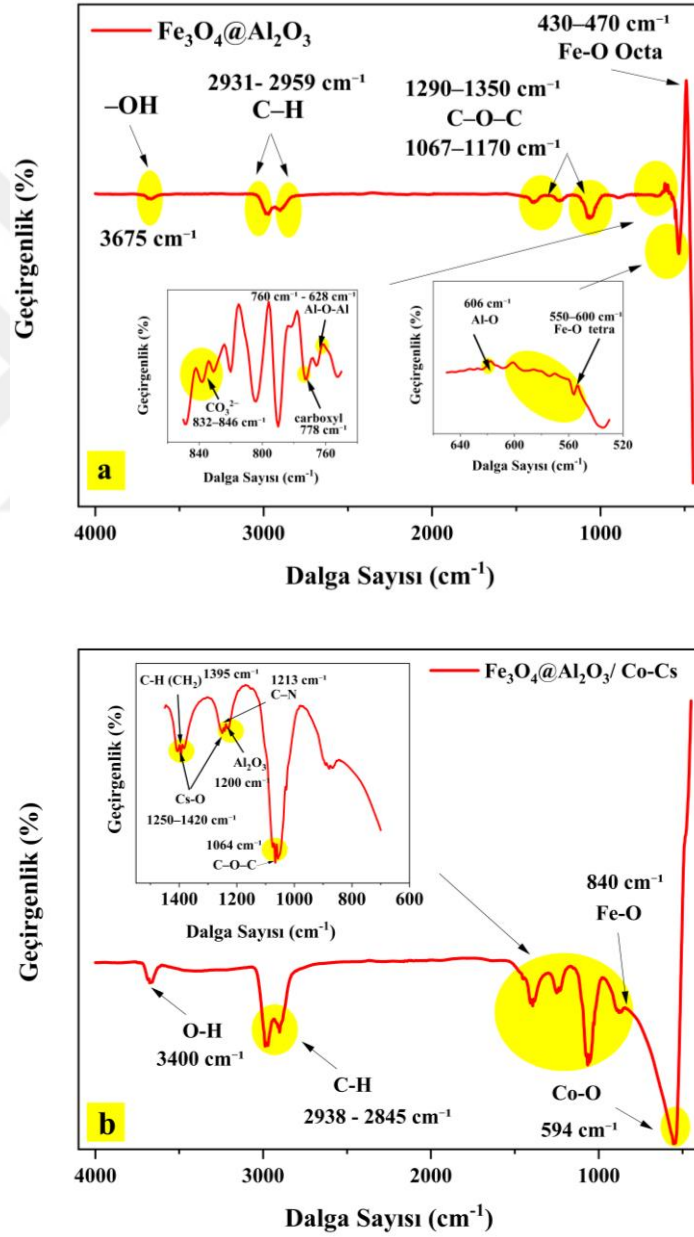
Şekil 4.35. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları; a-b) yeniden kullanılabilirlik deneyi öncesi, c-d) beş kullanım sonrası yeniden kullanılabilirlik deneyi

4.4. NaBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi İçin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi

Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörün karakterizasyon analizleri, hidrojen deneyleri yapılmadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit FTIR analizi

FTIR analizi, hazırlanan katalizörlerde bulunan fonksiyonel grupların tanımlanması amacıyla kullanılmıştır (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ 'nin FTIR spektrumu

Şekil 4.36-a'da gösterildiği üzere, 430–470 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen pikler, oksijen iyonları ile oktahedral koordinasyona sahip demir iyonları arasındaki bağlara (O–Fe-oct) karşılık gelmekte, 550–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler ise oksijen iyonları ile tetrahedral koordinasyona sahip demir iyonları (O–Fe tetra) arasındaki bağlara atfedilmiştir (Li ve diğ., 2022; Mosayebi ve diğ., 2020).

Yaklaşık 606 cm^{-1} 'de dalga sayısında gözlemlenen pik Al–O gerilme titreşimine atfedilmiştir (Lai ve diğ., 2025). 760 cm^{-1} ve 628 cm^{-1} 'de dalga sayılarında gözlemlenen absorpsiyon bantları sırasıyla asimetrik (vas) ve simetrik (vs) Al–O–Al gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, bu durum alüminanın oktahedral koordinasyonunu teyit etmektedir (Jheeta ve Jain, 2007). 832–846 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki absorpsiyon pikleri karbonat (CO_3^{2-}) grupları ile ilişkilendirilmekte, 778 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise karboksil gruplarının titreşimine atfedilmektedir (Gladkova ve diğ., 2010; Reshetenko ve diğ., 2004).

1290–1350 cm^{-1} ve 1067–1170 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında gözlemlenen pikler C–O–C gerilme titreşimlerini göstermektedir (Kluz-Barłowska ve diğ., 2024; Rudzki ve diğ., 2023). 2931 ve 2959 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise sırasıyla CH_2 ve CH_3 gruplarına ait asimetrik C–H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Garg ve diğ., 2016; Sheng ve diğ., 2013). 3675 cm^{-1} civarındaki geniş pik, hidroksil (–OH) gruplarının varlığına işaret etmektedir (Yuan ve diğ., 2023; Zhang ve diğ., 2023).

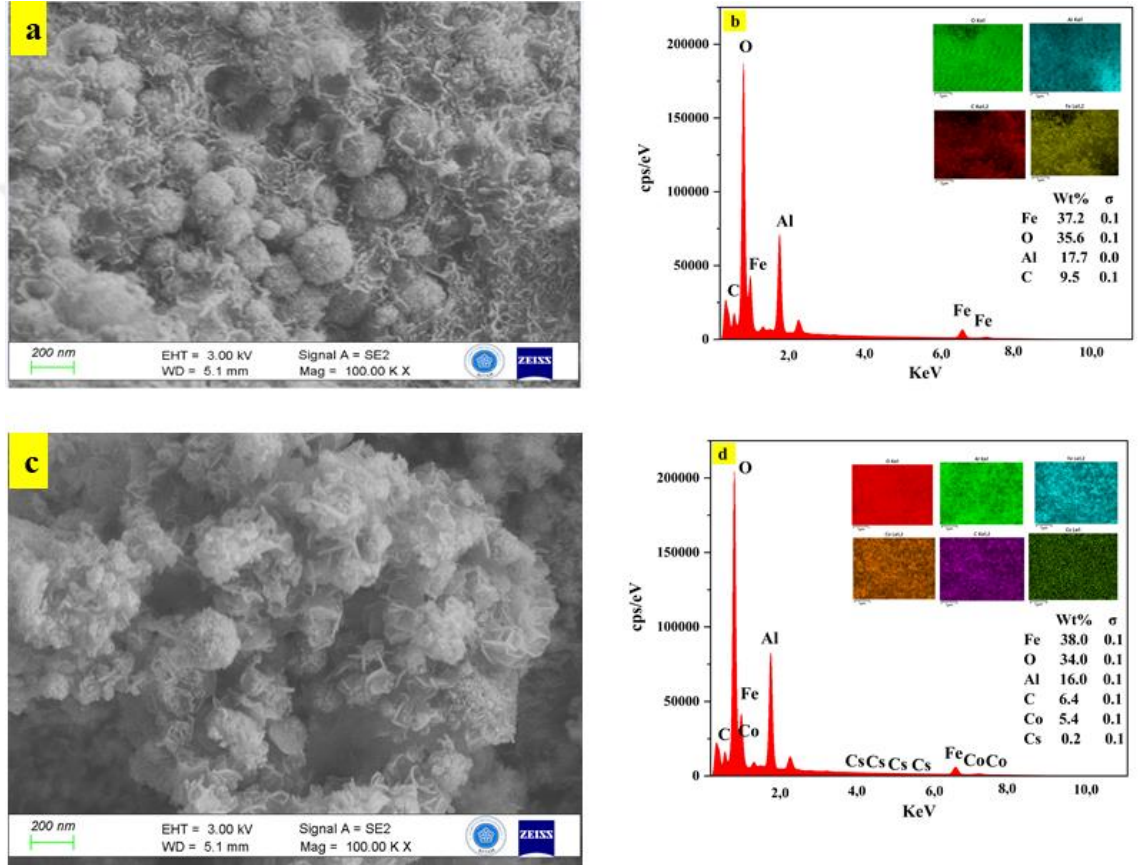
Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ –Cs manyetik nanokompozit katalizöründe, Şekil 4.36-b'de gösterildiği üzere, yaklaşık 840 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ile Fe–O bağlarının varlığını doğrularken, 594 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Co–O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Doelsch ve diğ., 2001; Huang ve diğ., 2021). 1200 cm^{-1} dalga sayısındaki b pik, Al_2O_3 varlığını doğrulamaktadır (Keskin ve diğ., 2024). 1250–1420 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki ek pikler Cs–O bağlarına atfedilmiş ve Cs'un yapıya başarıyla dahil edildiğini ortaya koymuştur. 1064 ve 1213 cm^{-1} 'de dalga sayılarında gözlemlenen pikler, sırasıyla C–O–C ve C–N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Khokhryakov ve diğ., 2008; Maddila ve diğ., 2015; Memè ve diğ., 2021; Zhang ve diğ., 2024).

Yaklaşık 1395 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, asimetrik CH_2 bükülme titreşimlerinden kaynaklanmakta, 2938 ve 2845 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler ise karbonil içeren gruplardaki simetrik ve asimetrik C–H gerilme titreşimlerine

atfedilmektedir (Trovati ve diğ., 2010; Lamyaa, 2013). 3400 cm^{-1} 'de dalga sayısında gözlemlenen geniş pik, yüzey hidroksil (O–H) gruplarının varlığına işaret etmektedir (Sadek ve diğ., 2024; Septiani ve diğ., 2024).

4.4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX analizi

Hazırlanan manyetik nanokompozitlerin yüzey morfolojisi FE-SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. a-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$, c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ 'nin FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Şekil 4.37-a'da veriden FE-SEM görüntüsü çoğunlukla farklı boyutlardaki küresel nanoparçacıklardan oluşan, sıkı biçimde düzenlenmiş bir yapıya işaret etmektedir. Küresel parçacıkların birbirine bağlı bir ağ yapısı içerisinde konumlandıkları da gözlemlenmiştir.

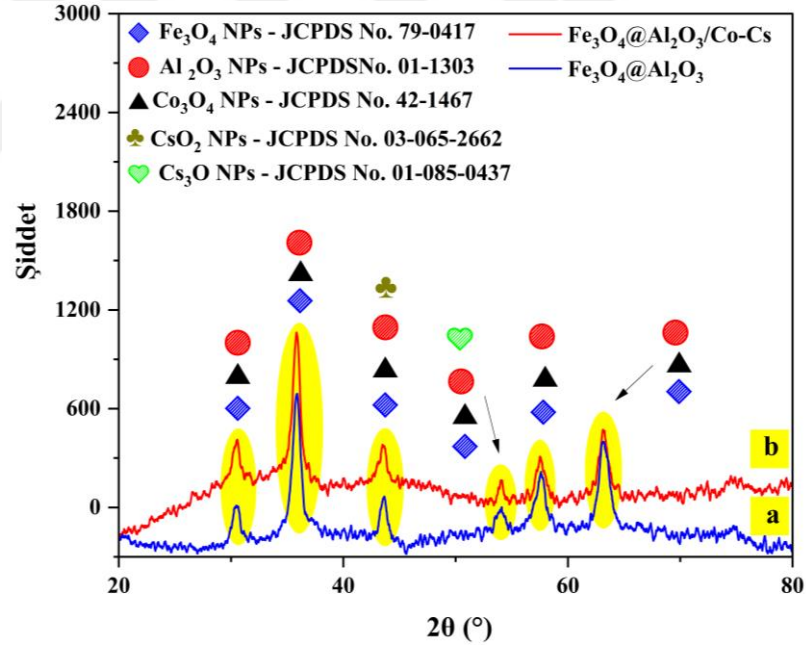
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ manyetik nanokompozitinin elementel bileşimi EDX analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.37-b'de verilen sonuçlara göre, manyetik nanokompozit yapısı %37,2 Fe, %35,6 O, %17,7 Al ve %9,5 C'den oluşmaktadır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM görüntüsü (Şekil 4.37-c), nanoparçacıklardan oluşan çiçek benzeri kümelerle karakterize edilen karmaşık bir yüzey morfolojisini ortaya koymaktadır.

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün elementel bileşimi, Şekil 4.37-d’de verildiği gibidir. EDX analizi yapının %38,0 Fe, %34,0 O, %16,0 Al, %5,4 Co, %0,2 Cs ve %6,4 C’den oluştuğuna işaret etmektedir. EDX analizinde görülen %6,4 C katalizör yapısından değil, FE-SEM örnek hazırlığı sırasında kullanılan kaplama malzemesinden kaynaklanmaktadır (Hu ve diğ., 2010).

4.4.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38).



Şekil 4.38. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ 'nin XRD kırınım deseni

Destek malzemesi olarak kullanılan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ manyetik nanokompozitine ait kırınım deseni Şekil 4.38-a’da verilmiştir. Desende, sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 30,21^\circ$, $35,57^\circ$, $43,25^\circ$, $53,71^\circ$, $57,21^\circ$ ve $62,83^\circ$ değerlerinde karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Bu piklerde, JCPDS Kart No. 79-0417’de verilen Fe_3O_4 standart kırınım deseniyle uyumludur. Sonuçlar, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ uzay grubuna sahip yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapının oluştuğunu ve Fe_3O_4

nanoparçacıklarının başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır (Golabiazar ve diğ., 2022; Navarathna ve diğ., 2020; Wan ve diğ., 2018).

Buna ek olarak, $2\theta = 30,18^\circ, 35,28^\circ, 43,04^\circ, 51,61^\circ, 55,16^\circ$ ve $66,14^\circ$ değerlerinde gözlenen ilave pikler Al_2O_3 varlığını göstermekte olup, bu sonuçlar JCPDS Kart No. 01-1303 ile tam uyum içindedir (Alipour ve diğ., 2014; Kılınç ve Şahin, 2019). Bu bulgu, Fe_3O_4 çekirdeği üzerine Al_2O_3 kaplamasının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini desteklemektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait XRD kırınım deseni (Şekil 4.38-b) incelendiğinde, Co_3O_4 fazına karşılık gelen karakteristik piklerin $2\theta = 31,34^\circ, 36,93^\circ, 44,92^\circ, 55,79^\circ, 59,51^\circ$ ve $65,40^\circ$ değerlerinde yer aldığı görülmektedir. Bu pikler sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, JCPDS Kart No. 42-1467’de verilen Co_3O_4 standart kırınım deseni ile tam uyum içerisindedir (Zhan ve diğ., 2009). Ayrıca yaklaşık $2\theta = 38^\circ$ ve 48° civarında gözlemlenen ek kırınım pikleri, CsO_2 ve Cs_2O fazlarına karşılık gelmektedir. Bu pikler, JCPDS Kart No. 03-065-2662 ve 01-085-0437 verileriyle uyumlu olup, katalizör üzerinde sezyum oksit fazlarının oluştuğunu doğrulamaktadır (Maddila ve diğ., 2016).

4.4.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompoziti ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüzey özellikleri, BET analizine dayalı olarak N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de özetlenmiştir.

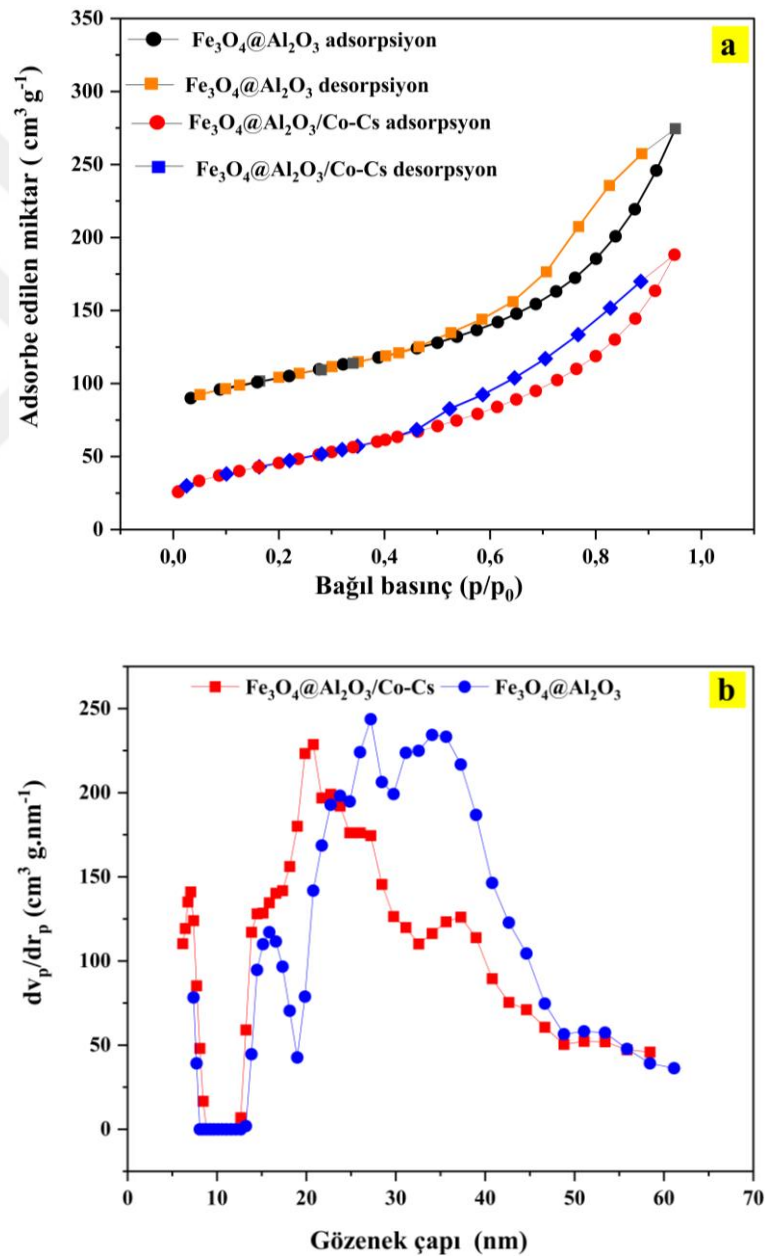
Çizelge 4.12. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ nanoparçacıklarının BET sonuçları

Yüzey özellikleri	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$
Yüzey alanı (m^2/g)	136,21	127,60
Gözenek hacmi (cm^3/g)	0,29	0,24
Gözenek çapı (nm)	20,75	27,19

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ manyetik nanokompozitinin BET yüzey alanı $136,21 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Co ve Cs türlerinin yüzeye adsorpsiyonu sonrasında yüzey alanı hafif bir azalma göstererek $127,60 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Bu azalma, yüzey üzerinde yer alan gözeneklerin üzerine çökerek, gözeneklerin tıkanmasına veya tamamen kapanmasına yol açmasından kaynaklanmaktadır (Ece ve diğ., 2021; Şahin, ve diğ., 2025).

N_2 adsorpsiyon–desorpsiyon izotermleriyle elde edilen fiziksel özellikler, Şekil 4.39-a’da sunulmuştur. Hem $Fe_3O_4@Al_2O_3$ manyetik nanokompoziti ve $Fe_3O_4@Al_2O_3/Co-Cs$ manyetik nanokompozit katalizörü, IUPAC sınıflandırmasına göre H_3 tipi histerezis döngüsüne sahip tip IV izoterm davranışı sergilemiştir. Bu özellik, malzemelerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

Ayrıca gözenek boyutu dağılımı analizi de, her iki nanokompozitin de ağırlıklı olarak 2–50 nm aralığında değişen mezogözenekler içerdiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.39-b).

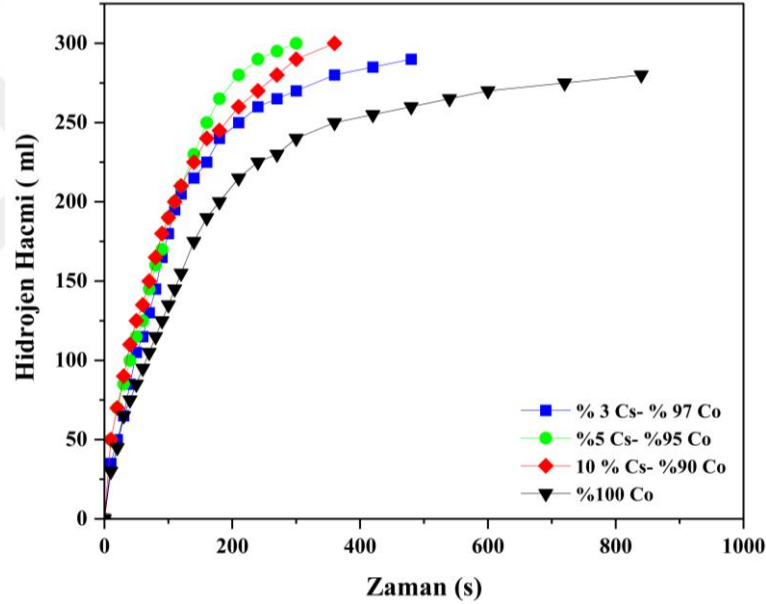


Şekil 4.39. $Fe_3O_4@Al_2O_3/Co-Cs$ manyetik nanokompozit katalizörün N_2 adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri

4.4.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidroliz reaksiyonu üzerine parametrelerin etkileri

4.4.5.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizör yapısında yer alan Co–Cs oranının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

Çalışmanın başlangıcında $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ manyetik nanokompozit yapısına katılması planlanan Co ve Cs metallerinin oranı doğrudan farklı oranlarda metalik karışımlar hazırlanarak belirlenmiştir. Bu amaçla (%3 Cs - %97 Co), (%5 Cs - %95 Co) ve (%10 Cs - %90 Co) olacak şekilde hazırlanan ikili metalik katalizörler NaBH_4 hidrolizinde kullanılmış ve en yüksek katalitik aktivitenin elde edildiği karışım oranı seçilmiştir (Şekil 4.40). Deneysel çalışmalar %3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, ve 30 °C işlem sıcaklığı koşulları yapılmıştır.

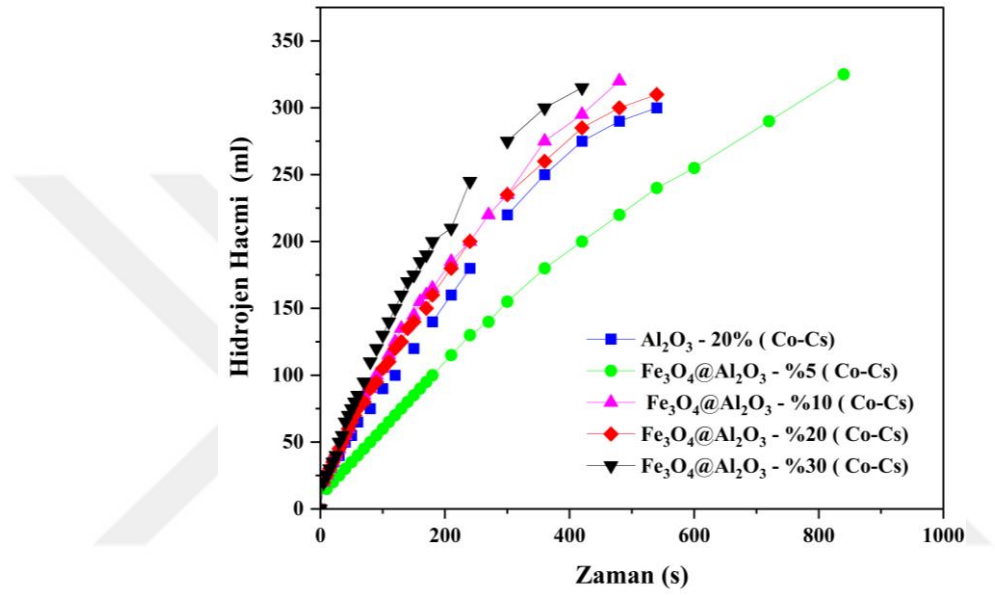


Şekil 4.40. Farklı oranlarda (Co–Cs) ikili metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde hidrojen hacmi - zaman değişimi (%3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C)

Şekil 4.40'te görüldüğü gibi yapıda Cs oranının %3'ten %5'e yükseltilmesi HGR değerini 2,19 L/g_{metal} dk.'den 2,80 L/g_{metal} dk.'ye yükseltmiştir. Hidrojen üretim hızı Cs metali oranının %10'a çıkartılmasıyla, HGR değeri 2,65 L/g_{metal} dk. değerine düşmüştür. Bu düşüşün, katalizör yüzeyinde aşırı metal yüklemesinden kaynaklanan parçacık aglomerasyonu veya aktif bölgelerin doygunluğuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu durum, reaktanların aktif merkezlere erişimini kısıtlayarak kütle transferini olumsuz etkilemiştir (Fernandes ve diğ., 2009).

Yapılan deneysel çalışma sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörüne katılması planlanan ikili karışım içerisindeki metal oranı %95 Co ve %5 Cs olarak belirlenmiştir.

Katalitik performansın daha ayrıntılı olarak değerlendirilmesi amacıyla, farklı Co-Cs yüklemelerine (%5, %10, %20 ve %30) sahip $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörleri sentezlenmiş %3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C işlem sıcaklığında deneysel çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı oranlarda (Co-Cs) ikili metalik karışımı gerçekleştiren NaBH_4 hidrolizinde hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C)

Şekil 4.41'de görüldüğü üzere, %5 (Co-Cs) metal yüklemesi durumunda hesaplanan HGR 14,28 L/ g_{metal} dk. iken HGR değeri, %10 (Co-Cs) yüklemesi durumunda 17,24 L / g_{metal} dk. değerine ulaşmıştır. Co-Cs yüklemesinin %30'a çıkartılması durumunda ise, HGR değerinde keskin bir azalma görülmüş ve 4,43 L/ g_{metal} dk. değerine gerilemiştir.

%5 ve %10 (Co-Cs) yüklenmesi durumunda gözlemlenen HGR artışı, katalizör yüzeyinde daha fazla aktif Co-Cs merkezinin oluşmasına bağlanmaktadır. Bu durum, reaksiyon sürecinde reaktanların aktif bölgelere daha etkin erişimini sağlayarak hidrojen üretim hızının artmasına yol açmıştır.

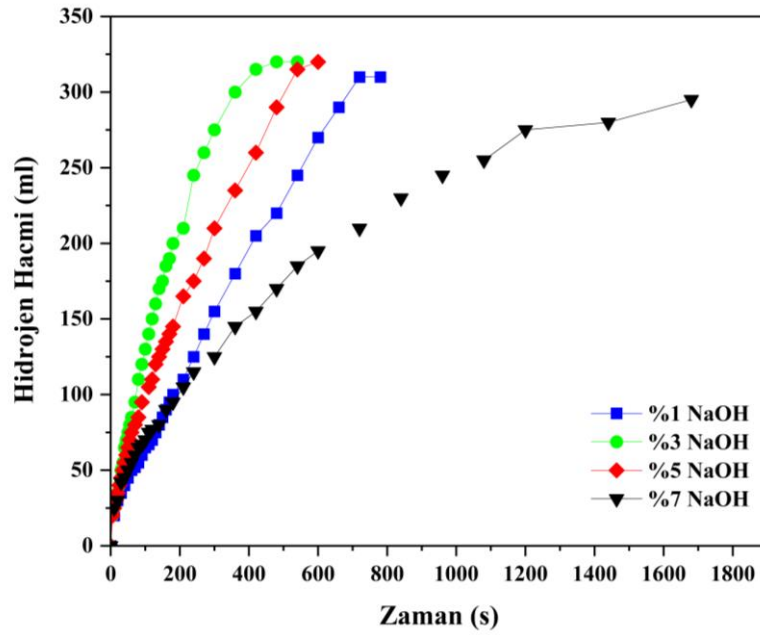
%30 (Co-Cs) yüklenmesi durumunda gözlemlenen belirgin HGR düşüşü, nanoparçacıkların aglomerasyonu ve yüzeyde aşırı metal birikimiyle ilişkilidir. Bu durum

muhtemelen, aktif bölgelerin kısmen bloke olmasından, yüzey alanının azalmasından ve dolayısıyla katalitik etkinliğin düşmesinden kaynaklanmaktadır (Altınsoy ve Ceyhan ark., 2023; Şahin, ve diğ., 2025).

Bu çalışmanın ileriki adımlarında $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ manyetik nanokompoziti üzerine %10 (Co–Cs) metalik katkısı ile hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü kullanarak devam edilmiştir.

4.4.5.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaOH derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaOH derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör ve sabit 30°C işlem sıcaklığı altında bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. NaOH derişimi sırasıyla %1, %3, %5 ve %7 olarak değiştirilmiştir (Şekil 4.42).



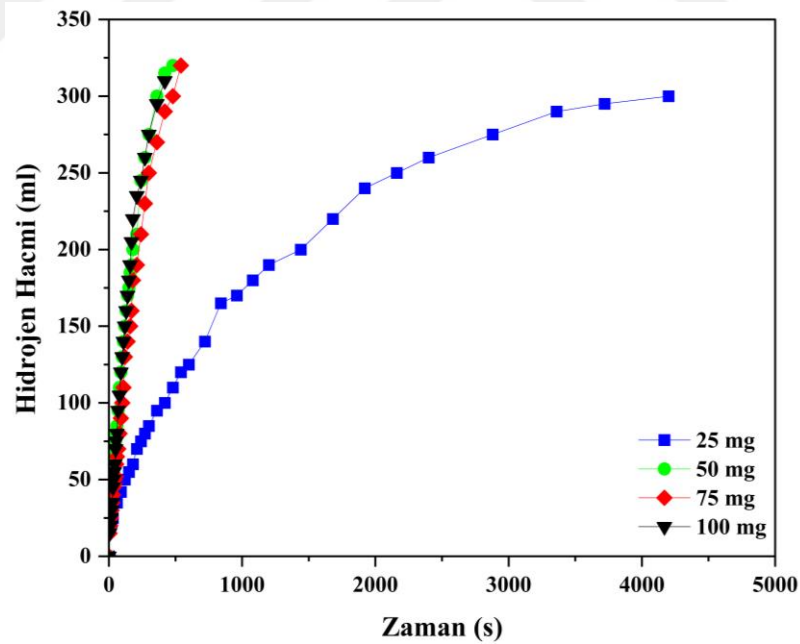
Şekil. 4.42. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C) NaOH derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.42’de görüldüğü üzere, NaOH derişiminin %1’den %3’e yükseltilmesi hidrojen üretim hızında (HGR) belirgin bir artışa neden olmuştur. HGR değeri $7,26 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ ’den $17,24 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ ’e yükselmiştir. Ancak NaOH derişiminin %7’ye çıkarılması, HGR’nin keskin biçimde azalarak $5,26 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ seviyesine düşmesine yol açmıştır.

Bu sonuçlar, optimum NaOH derişiminin katalitik etkinlik açısından kritik bir faktör olduğunu göstermektedir. Ekinci ve ark. (2022) tarafından bildirildiğı gibi, uygun miktarda hidroksit iyonu (OH^-), hidroliz mekanizmasında önemli bir rol oynayarak BH_4^- iyonlarının çözünmesini ve reaksiyona katılımını kolaylaştırmıştır. Bu nedenle, orta düzeydeki baz derişimlerinin katalitik performansı artırdığı belirlenmiştir (Ekinci ve diğ., 2022). Ancak yüksek NaOH derişimlerinde, yan ürün olan NaBO_2 'nin çözünürlüğü azalmakta ve bu bileşik katalizör yüzeyinde çökelmektedir. Bu birikim, aktif katalitik merkezlerin bloke olmasına ve kütle transferinin engellenmesine yol açarak katalitik aktivitenin düşmesine sebep olmaktadır (Ceyhan ve diğ., 2020). Bu bulgulara dayanarak, sonraki deneysel çalışmalar için optimum koşul olarak %3 NaOH derişimi belirlenmiştir.

4.4.5.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

Katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerindeki etkisi, 25, 50, 75 ve 100 mg katalizör kullanılarak incelenmiştir. Diğer tüm parametreler: %3 NaOH, %1 NaBH_4 ve 30°C işlem sıcaklığı sabit olarak belirlenmiştir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH, 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi

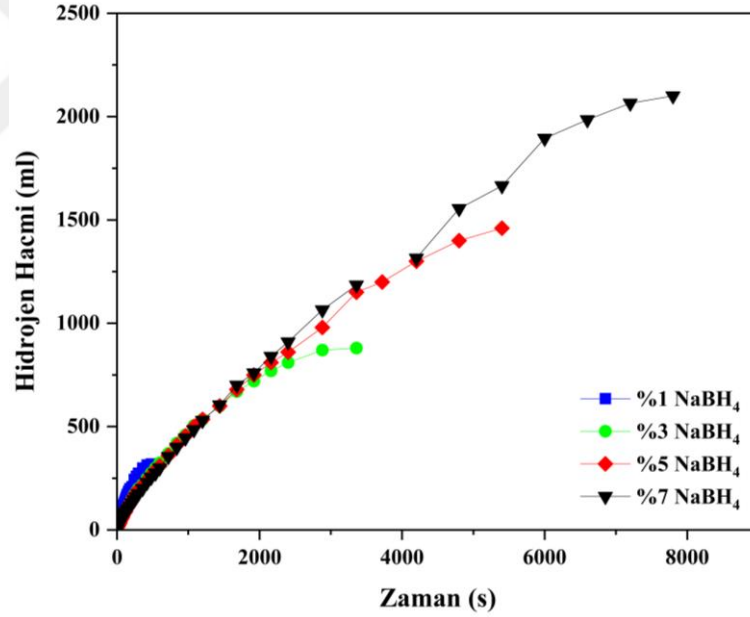
Şekil 4.43'te görüldüğü üzere, katalizör miktarının 25 mg'dan 50 mg'a yükseltilmesi, HGR belirgin bir artışa yol açmıştır. HGR değeri $4,67 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $17,24 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'e yükselmiştir. Ancak katalizör miktarının 100 mg'a çıkarılması durumunda HGR değeri azalarak $8,84 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ seviyesine gerilemiştir.

Başlangıçtaki katalizör artışıyla elde edilen HGR yükselişi, reaksiyon ortamındaki aktif merkezlerin sayısının artmasına bağlanmaktadır. Artan katalizör yüzey alanı, NaBH_4 ve su moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu kolaylaştırarak hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır (Ekinci ve diğ., 2023; Wang ve diğ., 2023).

Bununla birlikte, optimum katalizör miktarının aşılmasıyla HGR'nin düşmesi, kütle transferi sınırlamaları ve partikül aglomerasyonu gibi etkilerle açıklanmaktadır. Aşırı katalizör yüklemesi, çözelti viskozitesini artırarak reaktanların aktif bölgelere ulaşımını zorlaştırmakta ve katalitik etkinliği azaltmaktadır (Zhang ve diğ., 2019).

4.4.5.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 Derişiminin NaBH_4 Hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 derişiminin hidrojen üretimi üzerindeki etkisi, farklı NaBH_4 derişimleri (%1, %3, %5 ve %7) için incelenmiştir. Deneylerde katalizör miktarı 50 mg, NaOH derişimi %3 ve işlem sıcaklığı 30°C olarak sabit tutulmuştur (Şekil 4.44).



Şekil 4.44. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (50 mg katalizör, %3 NaOH, 30°C) NaBH_4 derişiminin hidrojen hacmi üzerine etkisi

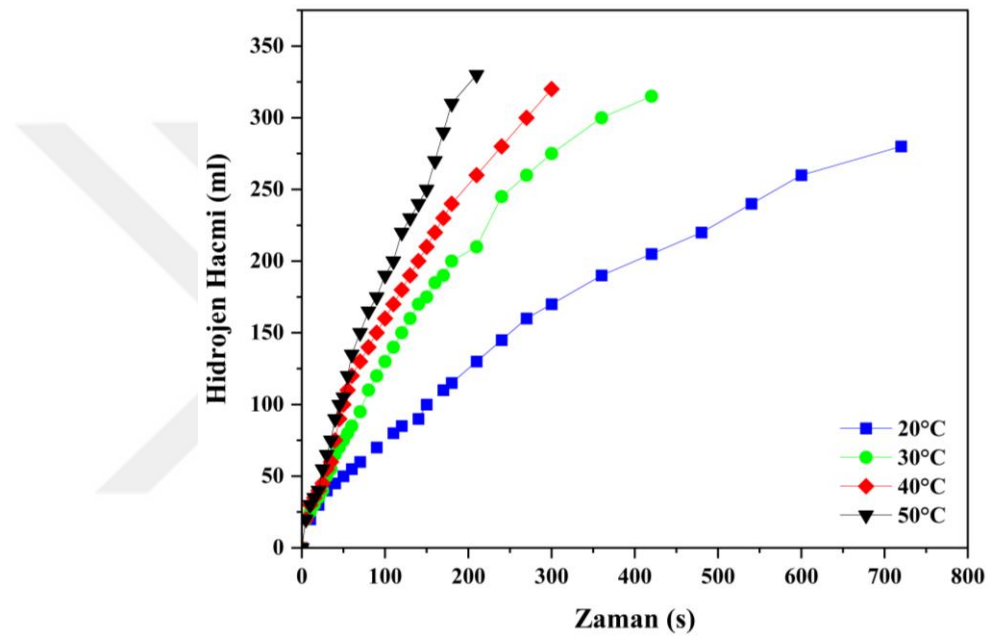
Şekil 4.44'te görüldüğü üzere, NaBH_4 derişiminin artışı HGR'de belirgin bir azalmaya neden olmuştur. NaBH_4 derişimi %1'den %7'ye yükseltildiğinde, HGR değeri $17,24 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $5,22 \text{ L/ g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'e düşmüştür.

Bu sonuç, literatürde bildirilen verilerle uyumludur. Yüksek NaBH_4 derişimlerinin reaksiyon ortamının viskozitesini artırdığı, bunun da reaktanların

difüzyonunu yavaşlattığı ve katalizör yüzeyine kütle transferini sınırladığı bilinmektedir. Bu durum, aktif merkezlere erişilebilirliği azaltarak hidrojen üretim hızını olumsuz yönde etkilemektedir (Ceyhan ve diğ., 2020; Fangaj, 2020; Jeong ve diğ., 2005).

4.4.5.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında sıcaklığın NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi etkisi

NaBH_4 hidrolizi üzerine işlem sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla, %1 NaBH_4 , %3 NaOH ve 50 mg katalizör kullanılarak 20°C ile 50°C arasında değişen sıcaklıklarda bir dizi deney gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , %3 NaOH , 50 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi

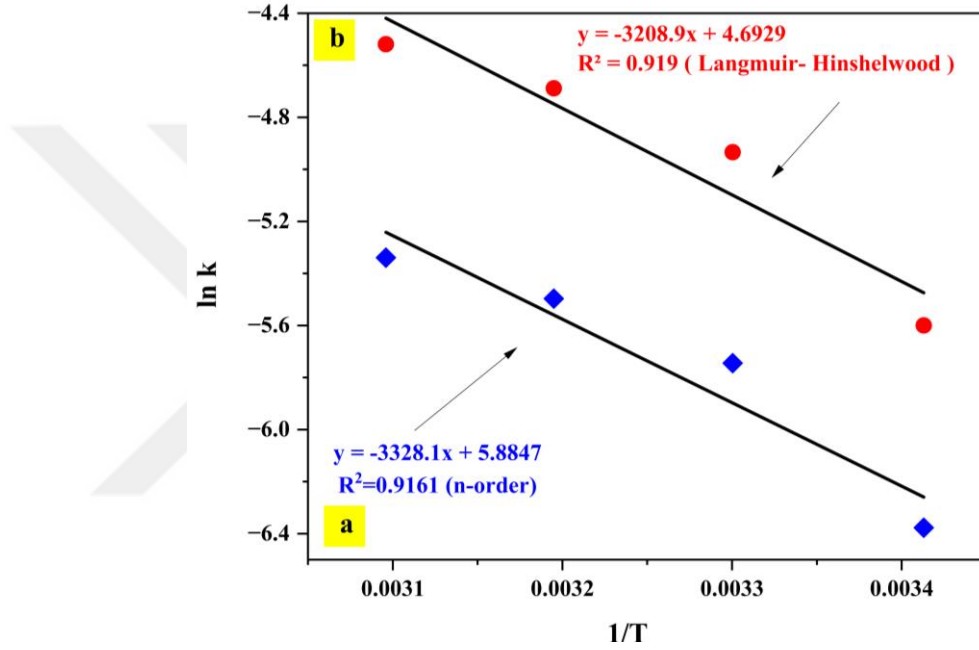
Şekil 4.45'te gösterildiği üzere, sıcaklığın artışı katalitik aktivite üzerinde belirgin bir artış sağlamıştır. HGR, 20°C 'de $8,63 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ iken, 50°C 'de $27,00 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ seviyesine yükselmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızında görülen artış moleküler hareketliliği artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe reaktan moleküllerinin kinetik enerjisi artmakta, bu da çarpışma sıklığı ve etkin çarpışma olasılığının yükselmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, hidroliz reaksiyonu daha hızlı ilerlemekte ve hidrojen üretim hızı yükselmektedir (Fangaj ve diğ., 2020; Mirshafiee ve Rezaei, 2023).

- Kinetik analiz

NaBH_4 'ün $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen katalitik hidrolizi üzerine kinetik incelemeler

gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, elde edilen deneysel veriler n'inci dereceden kinetik modeli (Eşitlik 3.2–3.5) ve Langmuir–Hinshelwood modeli (Eşitlik 3.6–3.17) kullanılarak analiz edilmiştir.

Aktivasyon enerjisi, $1/T$ – $\ln k$ grafiğinin eğiminden belirlenmiştir (Şekil 4.46-a). NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi n'inci dereceden kinetik model için 27,65 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, Langmuir–Hinshelwood modeli için çizilen $1/T$ – $\ln k$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi 26,65 kJ/mol belirlenmiştir (Şekil 4.46-b).



Şekil 4.46. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında ($1/T$) ile $\ln k$ arasındaki değişim: (a) n'inci dereceden modeli, (b) Langmuir–Hinshelwood modeli

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün katalitik performansı, literatürde verilen farklı katalizörlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.13). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüksek hidrojen üretim hızına ve düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ ve literatürde verilen Co, ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması

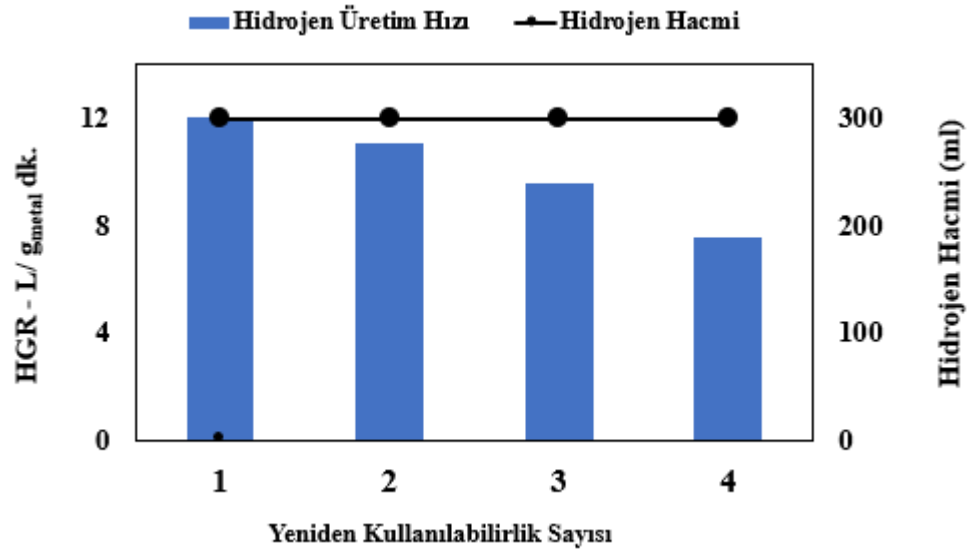
Katalizör	Deney Koşulları	HGR (L/gdk.)	Ea (KJ/mol)	Kaynak
Co-Ni-Mo-P/γ-Al_2O_3	%5 NaOH, %5 NaBH_4	1,11	47,8	(Li ve diğ., 2017)
Co-CuB/Al_2O_3	%5 NaOH, %2,5 NaBH_4	8,96	27,0	(Baytar ve diğ., 2019)
Co/CuO-NiO-Al_2O_3	%5 NaOH, %5 NaBH_4	2,06	31,59	(Erat ve diğ., 2022b)
CoB/Al_2O_3	%3,75 NaOH, %1 NaBH_4	11,64	56,8	(Lu ve diğ., 2012)
Co-W-P/γ-Al_2O_3	%10 NaOH, %4 NaBH_4	4,00	49,58	(Wang ve diğ., 2015)
Ru/m-Al_2O_3	%11 NaOH, %1 NaBH_4	22,44	33,98	Lei ve diğ., 2024)
Co/$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	50 ml, 158 mM NaBH_4	1,40	49,20	(Chen ve diğ., 2018)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$	125m M NaBH_4 , 2,0 mM _{kat}	N/A	28,93	(Ameen ve diğ., 2023)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Chlorella vulgaris}$	%5 NaOH, 10,0 mg	23,49	10,2	(Duman ve diğ., 2024)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$	%3 NaOH, %1 NaBH_4	17,24	26,65	Bu çalışma

4.4.5.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla, %1 NaBH_4 , %3 NaOH, 50 mg katalizör ve sabit 30°C işlem sıcaklığı koşullarında bir dizi deneyi gerçekleştirilmiştir. Her katalitik döngünün ardından katalizör, reaksiyon sırasında oluşan sodyum borat ve diğer yan ürünlerin uzaklaştırılması için de-ionize su ve etanol ile yıkanmış, ardından 80°C’de N_2 atmosferinde kurutulmuştur.

Şekil 4.47’de görüldüğü üzere, dört ardışık döngü sonunda HGR değeri 16,56 L/g_{metal} dk.’den 3,79 L/g_{metal} dk. değerine düşmüştür. Bu düşüş, büyük ölçüde geri kazanım aşamaları sırasında yaşanan katalizör kaybına bağlanmaktadır. Dördüncü döngü sonunda, başlangıçtaki katalizör kütlesinin yaklaşık %90’ının kaybedildiği belirlenmiştir.

Katalizör miktarındaki bu azalmaya karşın her döngüde teorik olarak beklenen hidrojen hacminin elde edilmesi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüksek katalitik kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



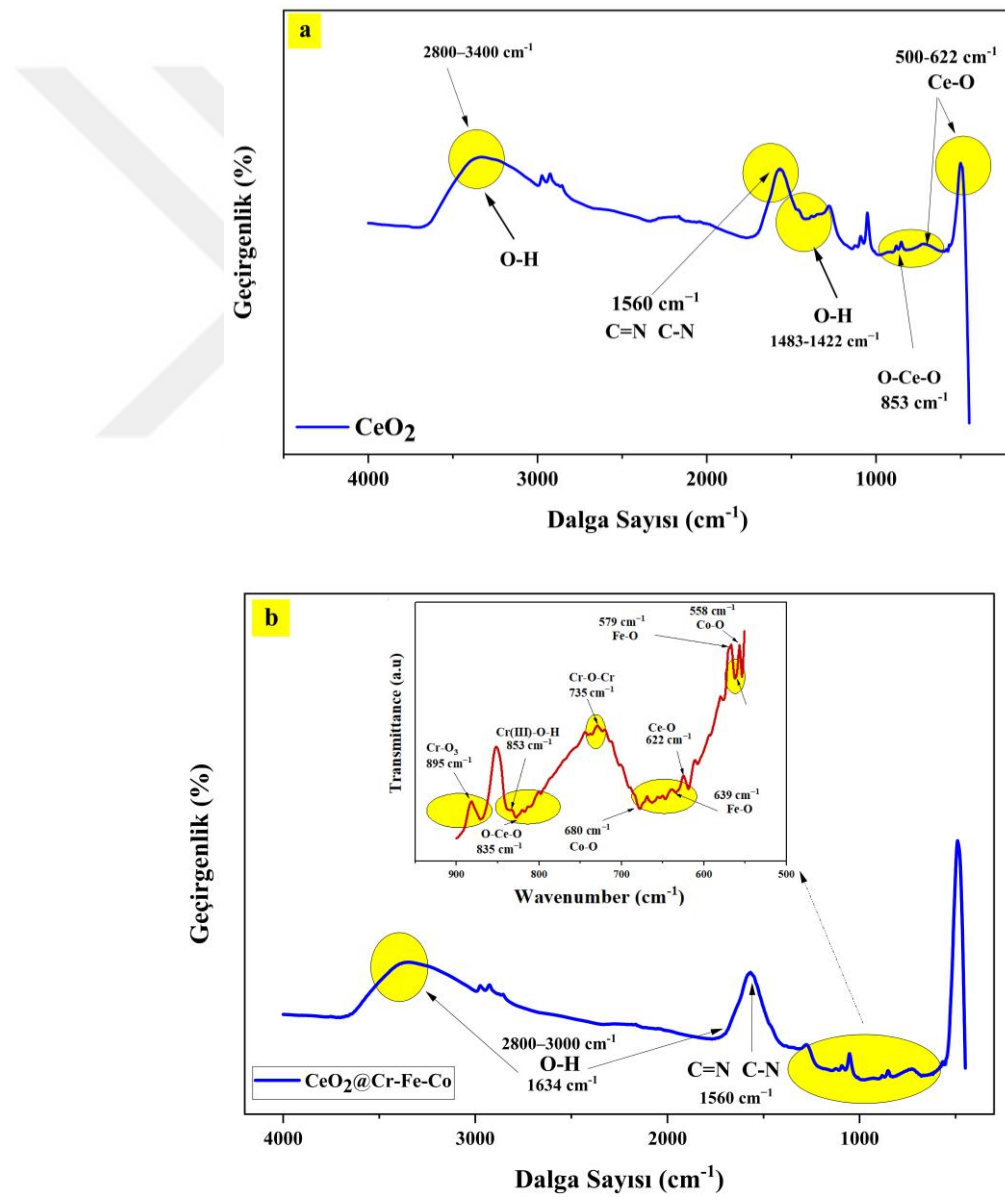
Şekil 4.47. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}-\text{Cs}$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında yeniden kullanılabilirlik döngü sayısına bağlı hidrojen üretim hızı değişimi (%1 NaBH_4 , %3 NaOH , 30°C)

4.5. NaBH₄ ve KBH₄ Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi için CeO₂@(Cr-Fe/Co) Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi*

Bölüm 3.2.7’de açıklanan yönteme göre hazırlanan CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünün karakterizasyon analizleri, hidrojen deneylerine başlamadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünün FTIR analizi

Hazırlanan nanoparçacıkların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR analizi uygulanmıştır (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. a) CeO₂ b) CeO₂@(Cr-Fe/Co)'FTIR spektrumu

*Şahin Ö, Ceyhan AA, Lakhali H. Core-shell doping of cerium oxide with (Cr-Fe/Co)-B catalyst for enhanced hydrogen evolution in borohydride hydrolysis systems. Research on Chemical Intermediates, 2025;134. <https://doi.org/10.1007/s11164-025-05571-y>

CeO₂ nanoparçacığına ait FTIR spektrumu Şekil 4.48-a'da verildiği gibidir. Yaklaşık 500 cm⁻¹ ve 622 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pikler, Ce–O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 853 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik ise O–Ce–O gerilme moduna karşılık gelmekte olup, CeO₂ yapısının korunduğunu göstermektedir (Farahmandjou ve diğ., 2016; Mahabadi ve diğ., 2021).

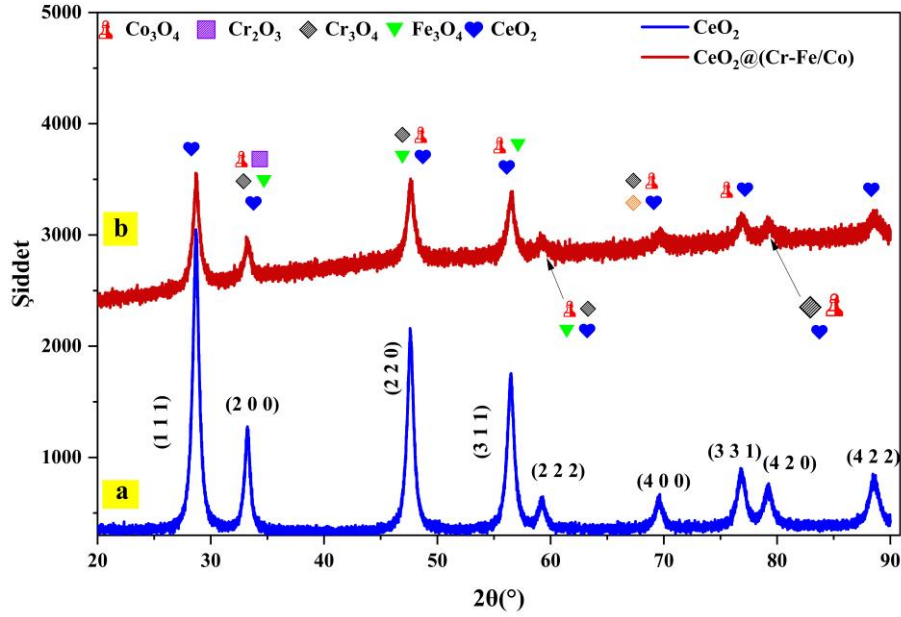
Yaklaşık 1560 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen pik, C=N ve C–N bağlarının simetrik gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir (Saranya ve diğ., 2020). Ayrıca, 2800–3448 cm⁻¹ dalga sayısında aralığında gözlemlenen pikler ile 1422–1483 cm⁻¹ dalga sayısında aralığındaki zayıf pikler, O–H gerilme titreşimlerine işaret etmekte olup CeO₂ yüzeyinde hidroksil gruplarının bulunduğunu doğrulamaktadır (Hebbaz ve diğ., 2024; Varga ve diğ., 2017).

CeO₂@(Cr–Fe/Co) nanokompozit katalizörüne ait FTIR spektrumu Şekil 4.48-b'de verildiği gibidir. 853 cm⁻¹ ve 622 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pikler sırasıyla O–Ce–O ve Ce–O bağlarının karakteristik titreşimlerine aittir (Mahabadi ve diğ., 2021). Buna ek olarak, yaklaşık 558 cm⁻¹ ve 660 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pikler Co–O bağlarına, 559 cm⁻¹ ve 639 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pikler ise Fe–O bağlarına karşılık gelmektedir (Homogen, 2018). 735 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen pik Cr–O–Cr anti-simetrik gerilme titreşiminden, 895 cm⁻¹ dalga sayısında pik CrO₃ grubunun simetrik gerilmesinden, 835 cm⁻¹ dalga sayısında pik ise Cr(III)–O–H eğilme geriliminden kaynaklanmaktadır (Li ve diğ., 2021; Vats ve diğ., 2023).

2800–3448 cm⁻¹ ve 1400–1600 cm⁻¹ dalga sayıları aralığındaki pikler Hidroksil gruplarına ait O–H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Chahal ve diğ., 2024). Ayrıca, 1560 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik C=N ve C–N bağlarının simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Saranya ve diğ., 2020).

4.5.2. CeO₂@(Cr–Fe/Co) nanokompozit katalizörünün XRD analizi

Hazırlanan CeO₂ nanoparçacığının ve CeO₂@(Cr–Fe/Co) nanokompozit katalizörünün saflık ve kristalin yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49. a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ 'XRD kırınım deseni

CeO_2 nanoparçacığına ait XRD kırınım deseni Şekil 4.50-a'da verildiği gibidir. $2\theta = 28,6^\circ, 33,15^\circ, 47,55^\circ, 56,4^\circ, 59,2^\circ, 69,55^\circ, 76,75^\circ, 79,2^\circ$ ve $88,49^\circ$ değerlerinde karakteristik kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) ve (422) düzlemleri ile eşleşmekte olup, yüzey merkezli kübik yapı ile (JCPDS No. 34-0394) uyum göstermektedir. Spektrumda herhangi bir yabancı faza ait pik bulunmaması, hazırlanan CeO_2 nanoparçacığının yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir (Chahal ve diğ., 2024; L. Zhou ve diğ., 2016)

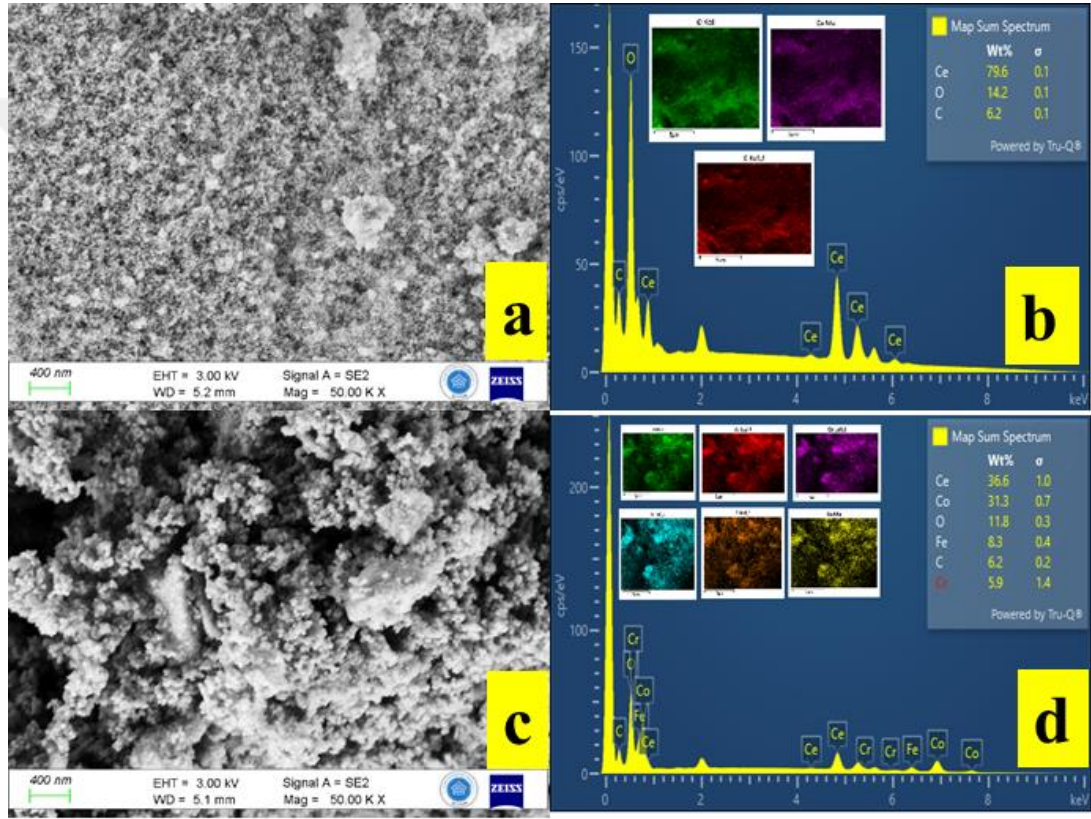
$\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörüne ait XRD kırınım deseni Şekil 4.50-b'de verilmiştir. Spektrumda, Co_3O_4 fazına ait ek pikler $2\theta = 31,34^\circ, 49,20^\circ, 55,79^\circ, 59,51^\circ, 65,40^\circ, 77,55^\circ$ ve $78,62^\circ$ değerlerinde gözlemlenmiş olup, bu pikler JCPDS No. 42-1467'de verilen Co_3O_4 standart kırınım deseniyle uyumludur. Bu sonuç, Co_3O_4 'ün katalizör yapısına başarıyla entegre edildiğini göstermektedir (C. Tang ve diğ., 2024).

Ayrıca, Cr_2O_3 'e ait belirgin bir pik 35° civarında gözlemlenirken, Cr_3O_4 fazı da $32,7^\circ, 46,9^\circ, 58,2^\circ, 68,5^\circ$ ve 78° değerlerinde kendine özgü kırınım pikleri sergilemiştir. Bu pikler sırasıyla (202), (004), (333), (602) ve (335) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, bu pikler JCPDS No. 12-559'de verilen Cr_2O_3 standart kırınım deseniyle uyumludur (Kanwal ve diğ., 2019; Fernandes ve diğ., 2009).

Buna ek olarak, Fe_3O_4 fazına ait karakteristik pikler $2\theta = 35,5^\circ$, 43° , $53,5^\circ$ ve $57,2^\circ$ 'de gözlemlenmiş olup, sırasıyla (311), (440), (422) ve (511) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç, hazırlanan nanokompozit katalizörün yapısında Fe_3O_4 varlığını açıkça doğrulamaktadır (JCPDS No. 19-0629) (Kalhor ve diğ., 2023).

4.5.3. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün FE-SEM analizi

Hazırlanan CeO_2 nanoparçacığının ve $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün yüzey morfolojisini incelemek amacıyla FE-SEM analizi ve elementel dağılımı belirlemek üzere EDX analizi yapılmıştır (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ 'FE-SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Şekil 4.50-a'da verilen FE-SEM görüntüsünde, CeO_2 nanoparçacığının oldukça kompakt ve homojen yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.51-b'de verilen EDX analizi sonucunda, CeO_2 nanoparçacığında %79,6 Ce, %14,2 O ve %6,2 C elementlerinin yer aldığı görülmektedir. Belirlenen C içeriği, FE-SEM analizinde kullanılan karbon altlıktan kaynaklanmaktadır (Hu ve diğ., 2010).

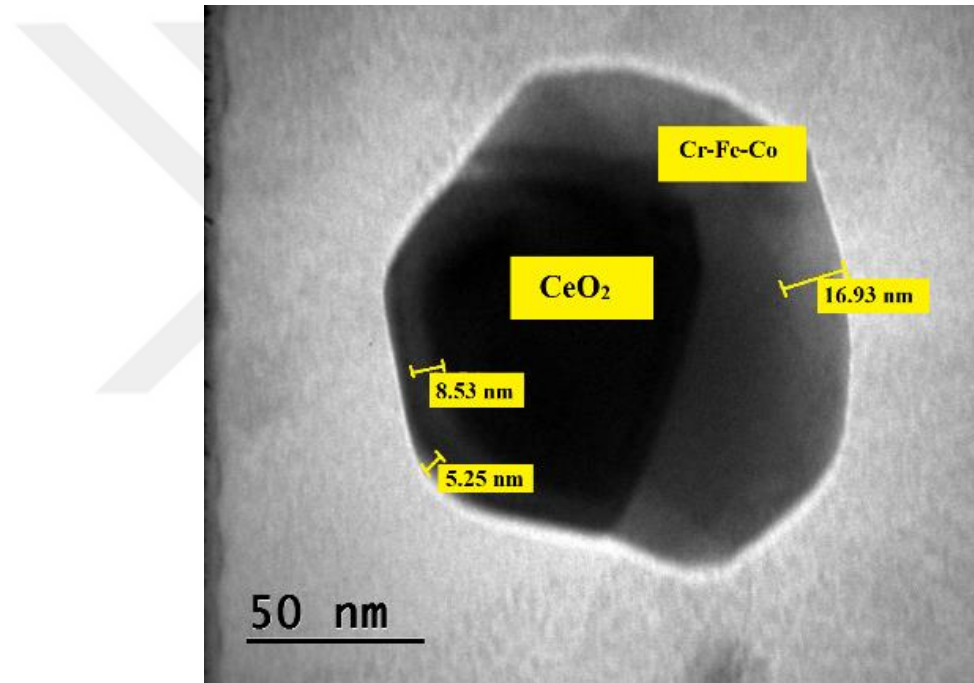
Şekil 4.50-c'de verilen FE-SEM görüntüsünden, CeO_2 üzerine (Cr-Fe/Co) adsorpsiyonunun ardından yüzey morfolojisinde önemli değişim meydana geldiği

görülmektedir. Çoklu metal adsorpsiyonu sonrasında yüzey üzerinde heterojen dağılım gösteren ve aglomera olmuş küresel yapılar dikkat çekmektedir.

Şekil 4.50-d’de $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün EDX analizi verilmiş olup yapının %36,6 Ce, %31,3 Co, %11,8 O, %8,3 Fe, %5,9 Cr ve %6,2 C’den oluştuğu tespit edilmiştir. Tespit edilen karbon (C) içeriği, FE-SEM analizinde kullanılan karbon tabanından (altlıktan) kaynaklanmaktadır (Hu ve diğ., 2010).

4.5.4. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün TEM analizi

Hazırlanan $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün atomik düzeyde iç yapılarının detaylı biçimde incelenmesi amacıyla TEM analizi yapılmıştır (Şekil 4.51).



Şekil 4.51. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün TEM görüntüsü

Şekil 4.51’da verilen TEM görüntüsünden, CeO_2 çekirdek yapısı üzerine (Cr–Fe/Co) kabuk yapısının başarılı bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, (Cr–Fe/Co) kabuğunun yaklaşık olarak yaklaşık 8–16 nm kalınlığında olduğu da tespit edilmiştir.

4.5.5. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün BET analizi

Hazırlanan CeO_2 nanoparçacığının ve $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünün yüzey alanları ve gözenek yapıları BET analizi ile belirlenmiştir. Çizelge 4.14’de gösterildiği üzere, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlara göre CeO_2 nanoparçacığının ve $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit

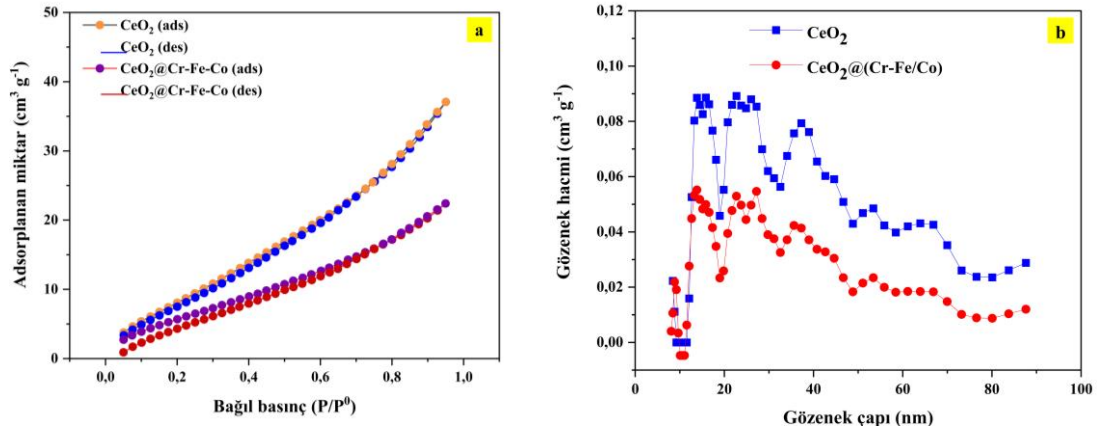
katalizörünün gözenek hacimleri sırasıyla 0,089 ve 0,054 cm³/g olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra yüzey alanları da sırasıyla 43,68 ve 18,53 m²/g olarak tespit edilmiştir.

(Cr-Fe/Co) kaplanması sonrasında yüzey alanında meydana gelen azalma beklenen bir durum olup, muhtemelen Cr, Fe ve Co metallerinin CeO₂ yüzeyine adsorpsiyonu sonucu yüzey gözeneklerinin kısmen tıkanmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey alanında ortaya çıkan bu değişim literatürde benzer çekirdek-kabuk yapıli malzemeler için verilen değerler ile uyum içerisinde (Ece ve diğ., 2021).

Çizelge 4.14. CeO₂ ve CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanoparçacığının BET sonuçları

Yüzey Özellikleri (DFT)	CeO ₂	CeO ₂ @(Cr-Fe/Co)
Yüzey alanı (m ² /g)	43,68	18,53
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,089	0,054
Gözenek çapı (nm)	22,71	27,19

Gözenek yapısı analizleri hazırlanan, CeO₂ nanoparçacığı ve CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü için gözenek çaplarının sırasıyla 22,71 nm ve 27,19 nm olduğunu göstermiştir. Bu durum, her iki malzemenin de mezo-gözenekli bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca her iki malzemenin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip III-H₃ tipi histerezis döngüsü sergilediğini göstermektedir (Şekil 4.52-a-b).



Şekil 4.52. CeO₂ nanoparçacıkları ve CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.5.6. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünün XPS analizi

Hazırlanan CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünün yüzey ve kimyasal bileşimini incelemek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Genel XPS spektrumu (Şekil

4.53-a), Ce, O, Co, Cr, Fe, B ve C elementlerinin varlığını doğrulamakta olup, bu sonuç EDX analizi ile elde edilen elementel bileşimle uyum içerisindedir.

C 1s spektrumu (Şekil 4.53-b), 285,4 eV'de yer alan tek bir baskın pik ile sp^3 C–C bağlanmasına atfedilmiş olup, bu durum malzemede karbon varlığını göstermektedir (Dolgov ve diğ., 2015). Co 2p spektrumu (Şekil 4.53-c), 780,6 eV ($2p_{3/2}$) ve 797,0 eV ($2p_{1/2}$) bağlanma enerjilerinde iki ana pik ile birlikte, 786,0 eV ve 803,1 eV'de belirgin uydu pikleri göstermiştir. Pikler arası enerji farkı (15,2 eV), Co'nun hem Co^{2+} ve Co^{3+} oksidasyon durumlarında bulunduğunu göstermektedir (Cao ve diğ., 2016).

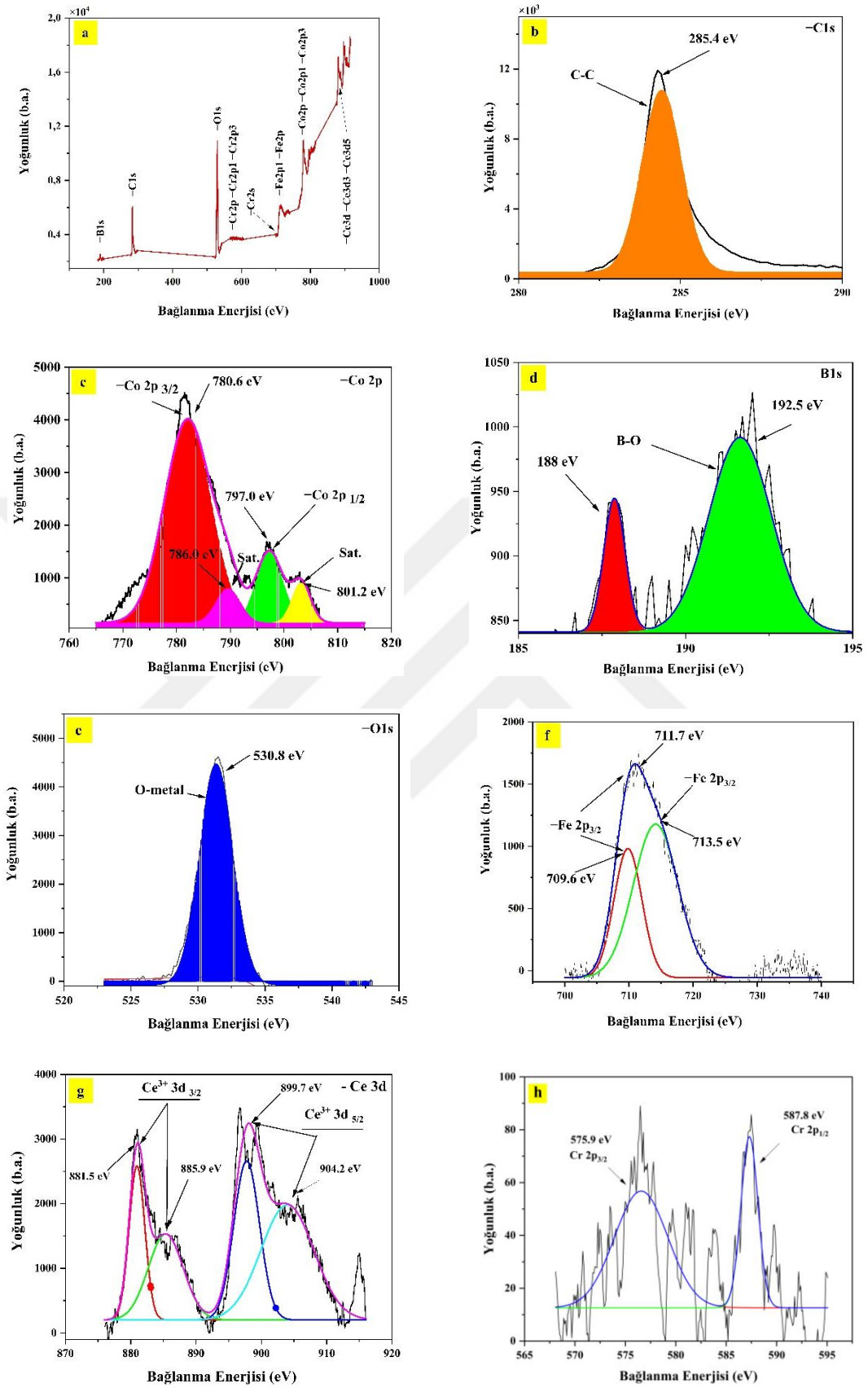
B 1s spektrumu (Şekil 4.53-d), 188 eV'de elementel boru, 192 eV'de ise B–O bağlarını işaret eden iki pik içermektedir. Elementel ve oksitlenmiş bor türlerinin birlikte bulunması, borun oksijen ile etkileşim içinde olduğunu ve bu durumun katalizörün yapısal kararlılığına katkı sağladığını göstermektedir (Cvejn ve diğ., 2024; Lavakumar ve diğ., 2024).

O 1s spektrumu (Şekil 4.53-e), 530,8 eV'de yoğun bir pik göstermekte ve bu pik, CeO_2 yüzeyine bağlı O türlerine karşılık gelmektedir. Bu O türleri, redoks özelliklerin korunması ve katalitik süreçlerin sürdürülebilirliği açısından kritik rol oynamaktadır (Francis ve diğ., 2023; Habib ve diğ., 2023).

Fe 2p spektrumu (Şekil 4.54-f), 709,6 eV, 711,7 eV ve 713,5 eV'de gözlemlenen piklerle Fe^{3+} türlerinin varlığını ortaya koymaktadır. Bu veriler, demirin Fe_3O_4 formunda olduğunu ve katalizör yüzeyinde Fe^{3+} 'ün baskın olduğunu düşündürmektedir (Ghosh ve diğ., 2018; Hallam ve diğ., 2012).

Ce 3d spektrumu (Şekil 4.53-g), Ce^{3+} türlerine ait karakteristik pikleri içermektedir. Özellikle, 899,7 eV ve 904,2 eV ($3d_{3/2}$) ile 881,5 eV ve 885,9 eV ($3d_{5/2}$) pikleri Ce^{3+} 'e atfedilmiştir (Vazirov ve diğ., 2018).

Cr 2p spektrumu (Şekil 4.53-h), 575,9 eV ($2p_{3/2}$) ve 586,0 eV ($2p_{1/2}$) değerlerinde Cr^{3+} türlerini, 578,3 eV ve 587,8 eV değerlerinde ise Cr^{6+} türlerini göstermektedir. Cr'nin iki farklı oksidasyon durumu, sistemde karmaşık bir redoks ortamı sağlamakta olup, bu durum katalizörün çok yönlü performansına katkı sunmaktadır (Wang ve diğ., 2019).



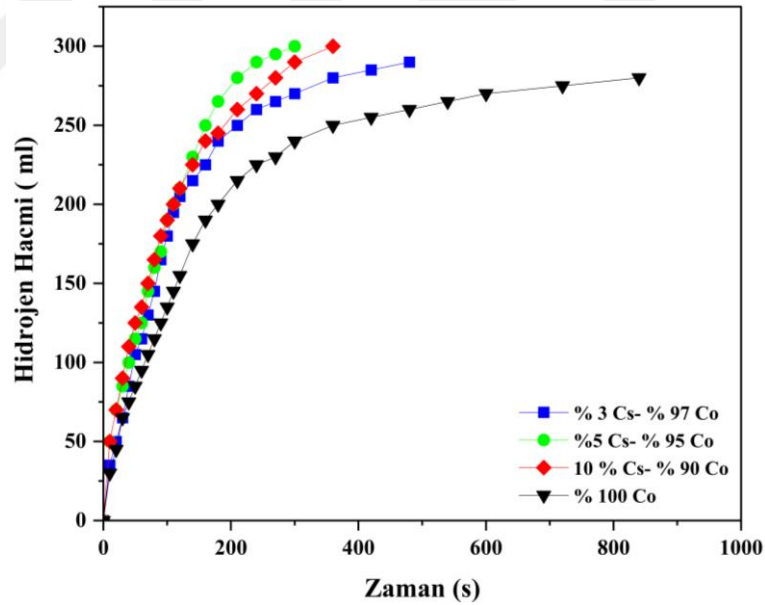
Şekil 4.53. Hazırlanan $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörün XPS spektrumları: (a) genel spektrum, (b) C 1s, (c) Co 2p, (d) B 1s, (e) O 1s, (f) Ce 3d, (g) Fe 2p, (h) Cr 2p

4.5.7. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizinde parametrelerin etkisi

4.5.7.1. CeO₂ üzerine katılacak metalik katkıların birbiri içerisindeki oranlarının belirlenmesi

Parametrelerin etkilerinin inceleneceği deneysel çalışmalara geçilmeden önce CeO₂ nanoparçacığı üzerine katılacak metallerin birbiri içerisindeki oranları belirlenmiştir. Bu amaçla doğrudan metalik katalizörler hazırlanmış ve NaBH₄ hidrolizinde %1 NaOH, %1 NaBH₄, 100 mg katalizör, 30°C işlem sıcaklığında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Oran belirleme çalışmalarına Cr-Fe ikili metalik karışımının oranının belirlenmesiyle başlanmıştır. Sonrasında ise belirlenen Cr-Fe oranı sabit tutulmak kaydıyla farklı oranlarda Co katkısı yapılarak nihai oran tespit edilmiştir.

Cr-Fe metalik karışımı içerisinde metallerin oranının belirlenmesi deneysel çalışmaları (%3 Cr - %97 Fe), (%5 Cr - %95 Fe), ve (%10 Cr - %90 Fe) oranları dikkate alınarak en yüksek katalitik aktivitenin elde edildiği oran seçilmiştir (Şekil 4.54).

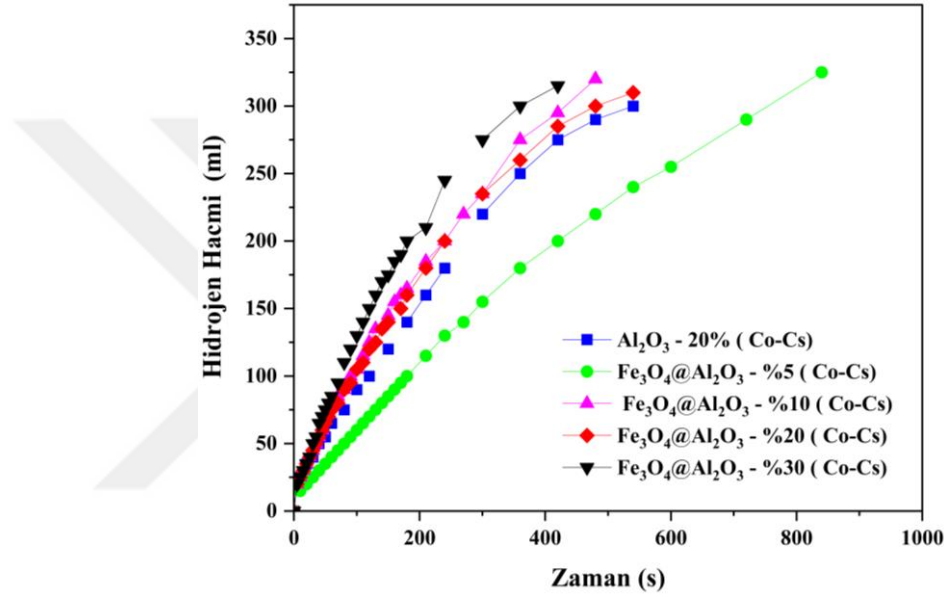


Şekil 4.54. Farklı oranlarda (Cr-Fe) ikili metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH₄ hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%1 NaOH, %1 NaBH₄, 100 mg katalizör, 30°C)

Şekil 4.55’de görüldüğü gibi, Cr içeriği arttıkça HGR değeri önemli oranda azalmaktadır. (%3 Cr - %97 Fe) oranı HGR değeri 0,30 L/g_{metal} dk. iken, (%5 Cr - %95 Fe) oranı için 0,11 L/g_{metal} dk.’ye düşmüştür. %10 (%10 Cr - %90 Fe) oranı içinde 0,05 L/g_{metal} dk. seviyesinde gerilemiştir. Metalik karışım içerisinde artan Cr varlığının katalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği belirlenmiştir. En yüksek katalitik aktivitenin elde

edildiği (%3 Cr - %97 Fe) oranını dikkate alınarak Co katkısı oranının belirlenmesi çalışmalarına geçmiştir.

Cr-Fe/Co sisteminde $\chi_{Co} = Co/(Cr + Fe + Co)$ oranı % (10-95) aralığında olacak şekilde metalik katalizörler hazırlanmış ve $NaBH_4$ hidrolizinde kullanılmıştır. Co oranını %10-60 aralığında kullanıldığı deneysel çalışmalarında beklenen yüksek katalitik aktivite elde edilememiştir. Co oranını %70'in üzerine çıkarıldığı deneysel çalışmalarında beklenen yüksek aktivite elde edilmiş olup elde edilen sonuçlar şekil 4.55 verildiği gibidir.



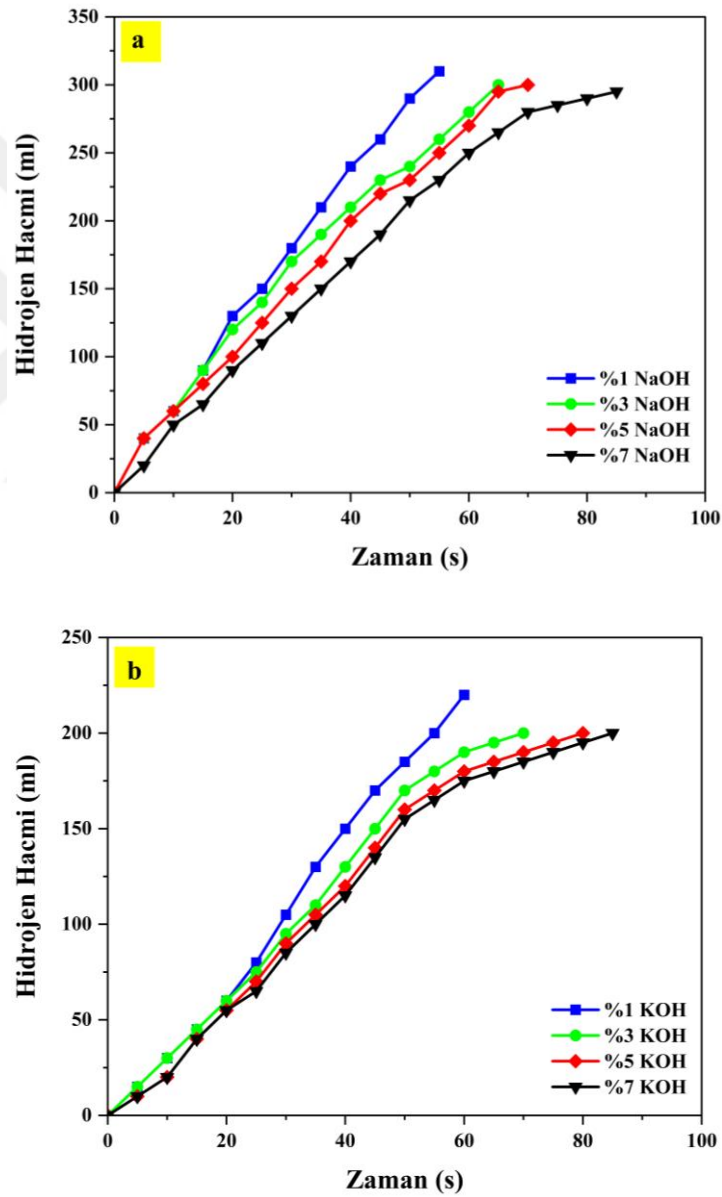
Şekil 4.55. Farklı oranlarda (Cr-Fe/Co) üçlü metalik karışımı varlığında gerçekleşen $NaBH_4$ hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%1 NaOH, %1 $NaBH_4$, 100 mg katalizör, 30°C)

Co oranının %70'ten %80'e çıkarıldığı durumda HGR değeri, 3,8 L/g_{metal} dk.'den 5,0 L/g_{metal} dk. değerine yükselmiştir. Co içeriğinin %95'e yükselttiği durumda HGR değeri 2,5 L/g_{metal} dk. değerine gerileyerek önemli bir düşüş göstermiştir. En yüksek katalitik aktivitenin elde edildiği %80 Co oranı dikkate alınarak (Cr-Fe/Co) metalik katalizörü hazırlanmış ve parametre etkilerin incelenmesine geçirilmiştir.

Cr-Fe ve (Cr-Fe/Co) oranlarındaki değişimlerin katalitik performansa etkisi iki temel faktörle açıklanabilir: Yüksek Cr ve Co derişimlerinde, yüzeyde aşırı faz birikimi meydana gelerek aktif katalitik bölgelerin üzeri kaplandığı için, $NaBH_4$ ile yüzey etkileşimleri sınırlandırmakta ve HGR değeri azalmaktadır (Nie ve diğ., 2012). Öte yandan, çok düşük oranlarda ise aktif merkezlerin sayıca yetersizliği, yüksek katalitik aktivite eldesi için yeterli gelmemektedir (Altınsoy ve Ceyhan, 2023).

4.5.7.2. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörünü varlığında NaOH ve KOH derişimlerinin NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaOH ve KOH derişimlerinin katalizör varlığında hidrojen üretimi üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, KBH_4 hidrolizi için %1 sabit KBH_4 derişimi kullanılmış ve KOH derişimleri %1, %3, %5 ve %7 oranlarında test edilmiştir. Benzer şekilde, NaBH_4 hidrolizi için de %1 sabit NaBH_4 derişimi kullanılmış ve NaOH derişimleri %1, %3, %5 ve %7 oranlarında denenmiştir. Tüm deneyler 30°C işlem sıcaklığında ve 100 mg katalizör kullanılarak yürütülmüştür (Şekil 4.56).



Şekil 4.56. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörü varlığında (a) NaBH_4 hidrolizi için (%1 NaBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) ve (b) KBH_4 hidrolizi için (%1 KBH_4 , 100 mg katalizör, 30°C) NaOH ve KOH derişimlerinin hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.56-a'da görüldüğü gibi, NaOH derişiminin %1'den %7'ye yükseltilmesiyle, HGR değeri 13,01 L/g_{metal} dk.'den 9,3 L/g_{metal} dk.'e gerilemiştir. Benzer Şekilde, KOH derişiminin %1'den %7'ye artırılması durumunda HGR değeri, 7,3 L/g_{metal} dk.'den 5,7 L/g_{metal} dk.'e düşmüştür (Şekil 4.57-b).

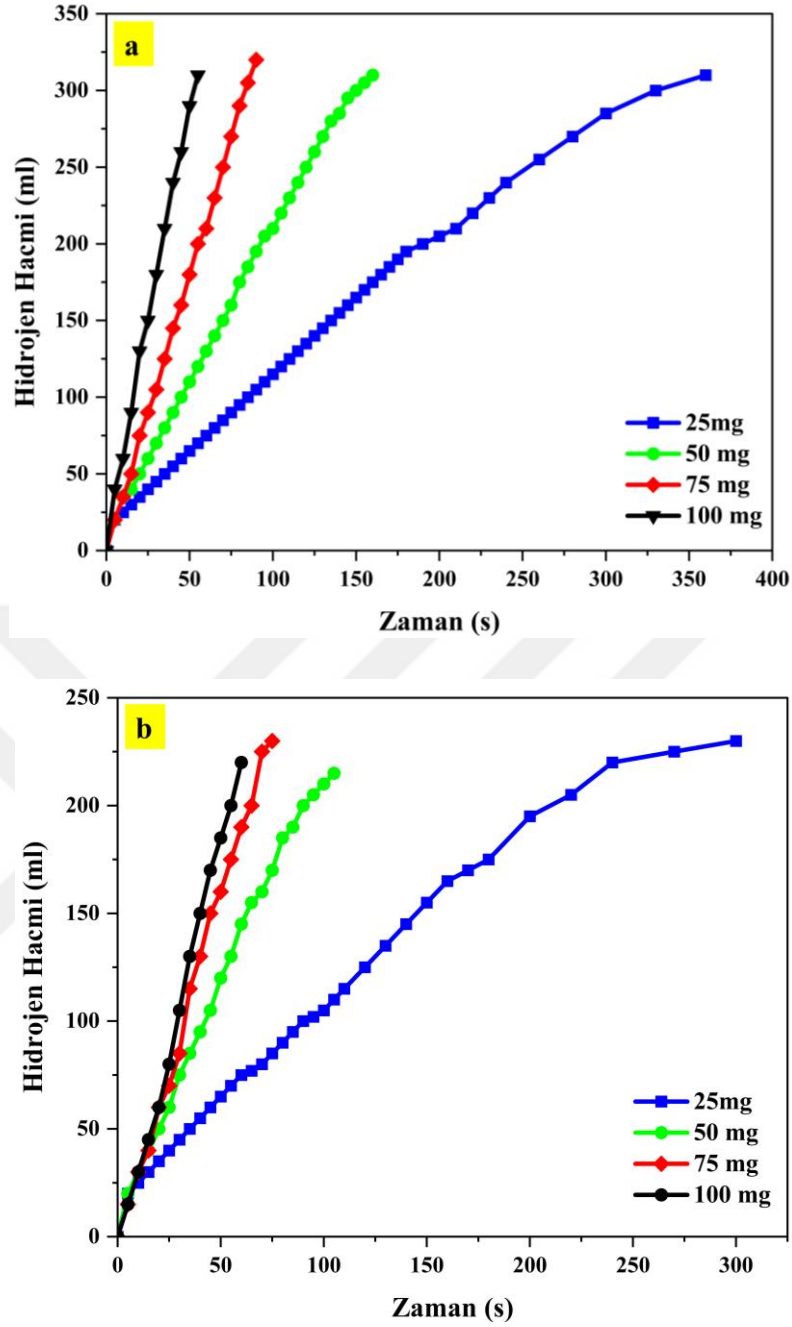
Düşük NaOH derişimlerinde, hidroksit iyonlarının katalizör yüzeyine koordinasyonu, sudaki O-H bağının kırılmasını kolaylaştırmakta, metalik nanoparçacıkların elektron yoğunluğunu artırmakta ve katalitik aktiviteyi güçlendirmektedir (Onat ve diğ., 2023). Ancak, baz derişiminin artmasıyla birlikte çözeltinin pH'ı yükselmekte; bu da hidroksit iyonlarının aşırı birikimine ve proton derişiminin azalmasına yol açarak reaksiyon hızını sınırlamaktadır (Baytar ve diğ., 2024).

Ayrıca, yüksek NaOH ve KOH derişimleri çözeltinin viskozitesini artırarak, reaksiyon sonucu oluşan NaBO₂ ve KBO₂ gibi yan ürünlerin katalizör yüzeyinden uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu durum, söz konusu ürünlerin yüzeyde birikerek aktif merkezleri bloke etmesine ve dolayısıyla HGR'nin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır (Kaya ve diğ., 2023).

Tüm bu değerlendirmeler doğrultusunda, NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizinde en yüksek hidrojen üretim hızı ve verimliliğin %1 NaOH ve %1 KOH derişiminde elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle, bu değerler optimum baz konsantrasyonu olarak seçilerek deneysel çalışmalar devam edilmiştir.

4.5.7.3. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında katalizör miktarının NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizi üzerine etkisi

NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizinde katalizör miktarının etkisi, 25, 50, 75 ve 100 mg katalizör kullanılarak incelenmiştir. NaBH₄ hidrolizi %1 NaOH, %1 NaBH₄ ve 30°C işlem sıcaklığında yürütülürken, KBH₄ hidrolizi ise %1 KOH, %1 KBH₄ ve 30°C işlem sıcaklığında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.57 verildiği gibidir.



Şekil 4.57. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH₄ hidrolizi için (%1 NaOH, %1 NaBH₄, 30°C) b) KBH₄ hidroilizi için (%1 KOH, %1 KBH₄, 30°C) hidrojen hacminin katalizör miktarıyla değişimi

NaBH₄ hidrolizinde katalizör miktarının artışı, HGR değerinde belirgin bir artışa neden olmuştur. Katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a çıkarılmasıyla HGR değeri, 8,1 L/g_{metal} dk.'den 13,1 L/g_{metal} dk. değerine yükselmiştir.

Bu artış, daha fazla aktif merkezin reaksiyona katılmasıyla açıklanmaktadır. Aktif merkezlerin sayısının artması, reaktanların katalizör yüzeyi ile etkileşimini artırarak hidroliz reaksiyonunu hızlandırmıştır (Bu ve diğ., 2023).

Buna karşın, KBH_4 hidrolizinde farklı bir eğilim gözlemlenmiştir. Katalizör miktarının 25 mg'dan 50 mg'a yükseltilmesi, HGR değerini 8,1 L/g_{metal} dk.'den 8,8 L/g_{metal} dk.'ye artırmıştır. Katalizör miktarının 100 mg'a çıkartılması HGR değerini 7,3 L/g_{metal} dk.'ye düşürmüştür (Şekil 4.57-b).

Bu durumun, KBH_4 ve KOH varlığında katalizörün aglomera olması ve bu sebeple katalizör miktarının artışı ile beklenen aktif merkez sayısındaki artışın yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Makiabadi ve diğ., 2020). Çalışmanın bir sonraki aşamasına NaBH_4 hidrolizi için 100 mg, KBH_4 hidrolizi için ise 50 mg seçilerek devam edilmiştir.

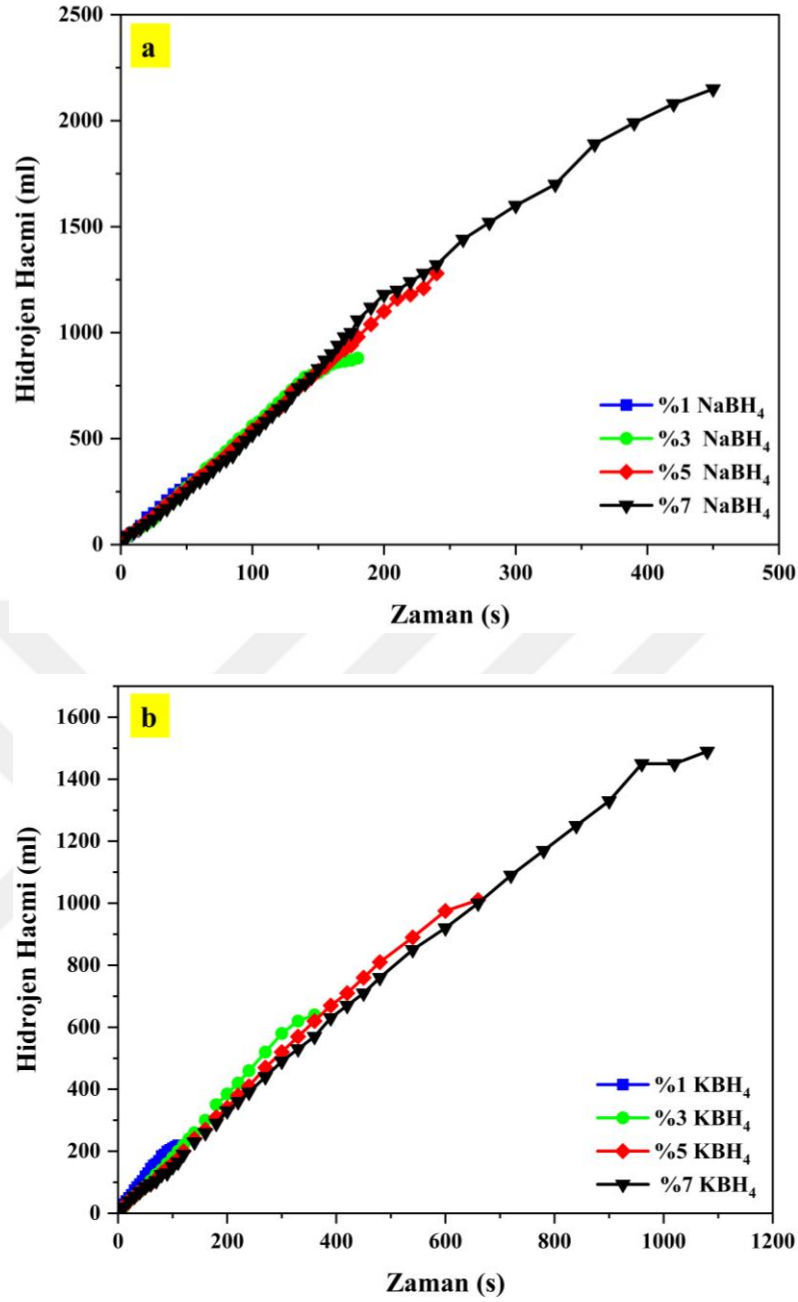
4.5.7.4. $\text{CeO}_2@(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ nanokompozit katalizörünü varlığında NaBH_4 ve KBH_4 derişimlerinin NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 derişiminin (%1, %3, %5 ve %7) NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi %1 NaOH , 100 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı için incelenmiştir (Şekil 4.58-a).

Benzer şekilde KBH_4 derişiminin (%1, %3, %5 ve %7) KBH_4 hidrolizi üzerine etkisi %1 KOH , 50 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı için incelenmiştir (Şekil 4.58-b). NaBH_4 hidrolizinde, NaBH_4 derişiminin %1'den %7'ye çıkarılması HGR değerinde belirgin bir düşüşe yol açmış olup 13,1 L/g_{metal} dk.'den 10,6 L/g_{metal} dk.'e gerilemiştir. Benzer bir eğilim KBH_4 hidrolizinde de gözlemlenmiştir. KBH_4 derişiminin %1 olduğu durumda 9,1 L/g_{metal} dk. olan HGR değeri, %7 KBH_4 derişimi için 6,1 L/g_{metal} dk.'e düşmüştür.

Bu sonuç, NaBH_4 hidrolizi için NaBH_4 derişimi artışının; KBH_4 hidrolizi için de KBH_4 derişimi artışının katalitik aktivite verimliliğini olumsuz etkilediğini göstermektedir.

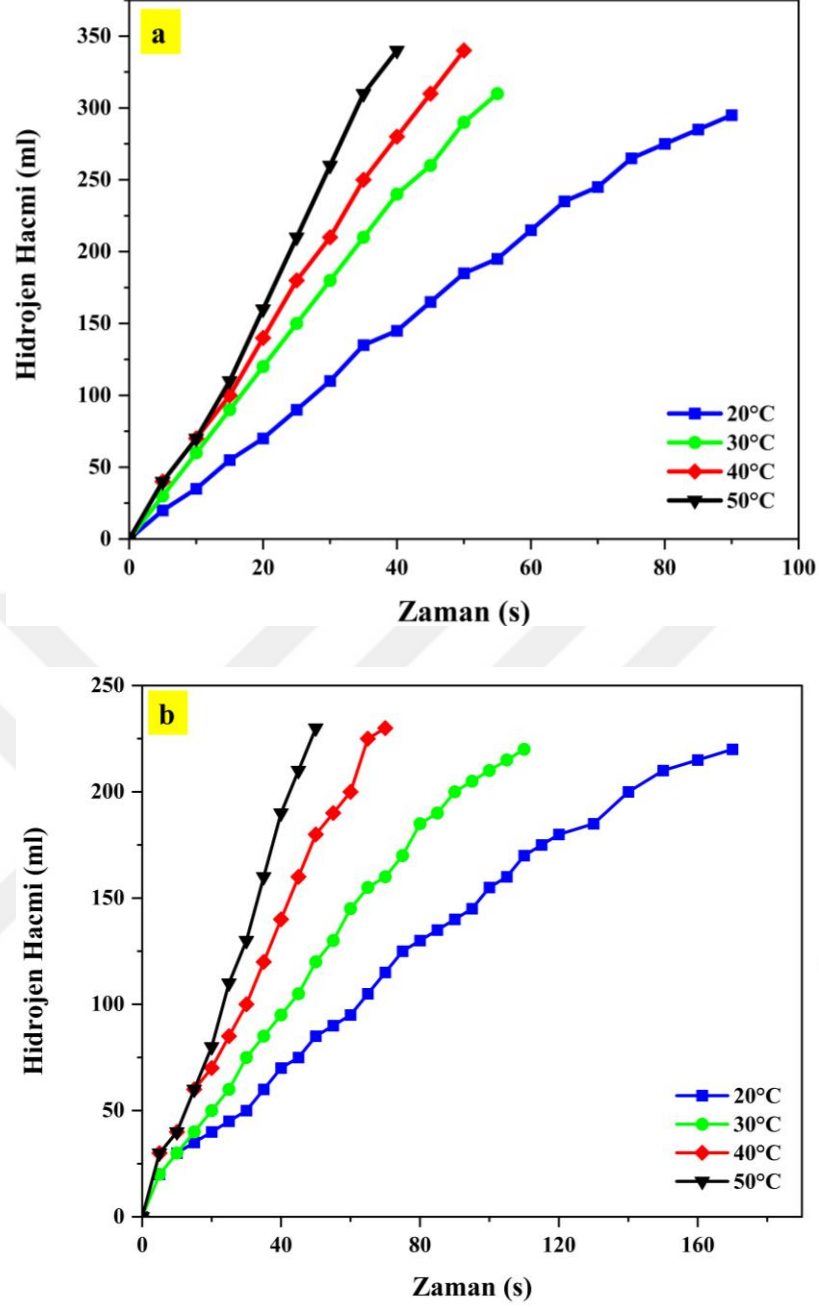
Yüksek NaBH_4 ve KBH_4 derişimlerinde hidrojen üretim miktarı artarken, aynı zamanda reaksiyon yan ürünleri olan NaBO_2 ve KBO_2 derişimleri artmaktadır. Bu yan ürünlerin derişimindeki artış çözelti alkalinitesinin ve viskozitesinin artışıyla sonuçlanmaktadır. Artan çözelti viskozitesi sebebiyle, reaktanların katalizör yüzeyine ulaşması yavaşladığından katalitik aktivite ve dolayısıyla reaksiyon hızı azalmaktadır. (Ecer ve diğ., 2023). Çalışmanın bir sonraki adımına NaBH_4 hidroizi için NaBH_4 derişimi %1 olarak; KBH_4 hidrolizi için KBH_4 derişimi %1 olarak alınarak devam edilmiştir.



Şekil 4.58. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH₄ hidrolizi için NaBH₄ (100 mg katalizör, %1 NaOH, 30°C) b) KBH₄ hidroilizi için (50 mg katalizör, %1 KOH, 30°C)

4.5.7.5. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörünü varlığında Sıcaklığın NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizi üzerine etkisi

İşlem sıcaklığının (20°C, 30°C, 40°C ve 50°C) NaBH₄ hidrolizi üzerine etkisi %1 NaOH, %1 NaBH₄ ve 100 mg katalizör varlığında; KBH₄ hidrolizi üzerine etkisi de %1 KOH, %1 KBH₄ ve 50 mg katalizör varlığında olmak üzere ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.59 verildiği gibidir.



Şekil 4.59. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH₄ hidrolizi için (%1 NaOH, %1 NaBH₄, 100 mg katalizör) b) KBH₄ hidroilizi için (%1 KOH, %1 KBH₄, 50 mg katalizör) sıcaklığın hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.59-a'da görüldüğü gibi, NaBH₄ hidrolizinde HGR değeri sıcaklık artışıyla belirgin bir şekilde artmıştır. 20°C'de 7,9 L/g_{metal} dk. olan HGR değeri, 50°C'de 14,0 L/g_{metal} dk.'e yükselmiştir.

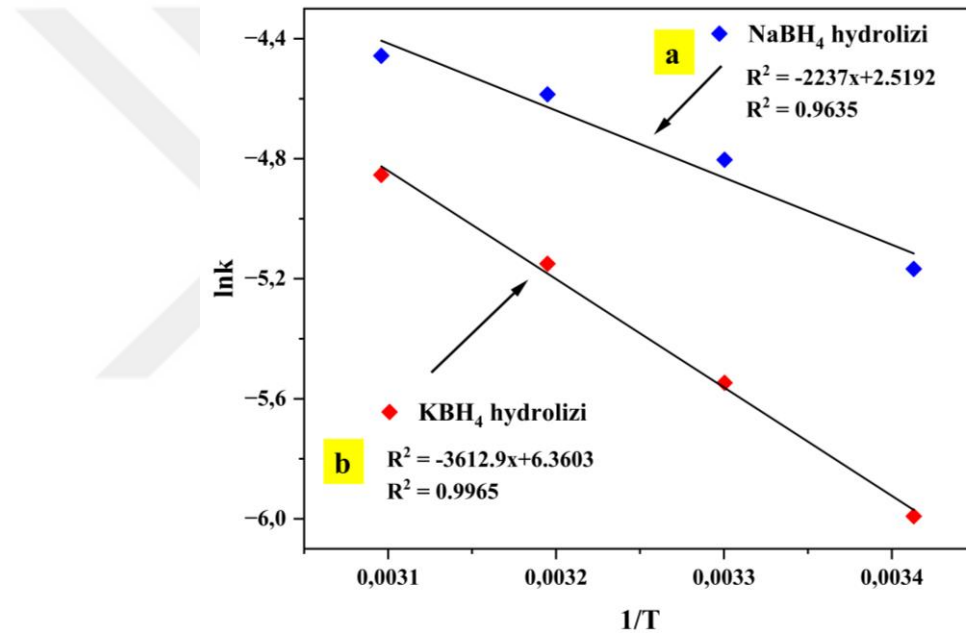
Benzer biçimde, KBH₄ hidrolizinde de sıcaklık artışıyla birlikte HGR değeri önemli ölçüde artmış 20°C'de 6,0 L/g_{metal} dk. değerinden, 50°C'de 18,2 L/g_{metal} dk.'e yükselmiştir (Şekil 4.59-b).

Sıcaklık artışıyla birlikte HGR’de gözlemlenen artış moleküler hareketliliğin artması sonucu moleküller arasındaki çarpışma sıklığının ve dolayısıyla reaksiyon hızının artmasından kaynaklanmaktadır (Mirshafiee ve Rezaei, 2023).

- Kinetik çalışma

Kinetik çalışmalar kapsamında, hazırlanan katalizörün performansı Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli temel alınarak değerlendirilmiştir (Eşitlik 3.6-3.7).

$1/T$ ile $\ln k$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerden (Şekil 4.60-a ve 4.60-b) elde edilen eğim değerlerine göre, NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 18,59 kJ/mol ve 30,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.60. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörü varlığında $(1/T)$ ile $\ln k$ arasındaki değişim: (a) NaBH_4 hidrolizi, (b) KBH_4 hidrolizi

Hazırlanan $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörü için elde edilen HGR ve E_a değerleri literatürde verilen katalizörler ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.15). Hazırlanan katalizörün literatürde benzer yapıda olabilecek katalizörlere kıyasla yüksek HGR değeri ve düşük aktivasyon enerjisi gösterdiği belirlenmiştir.

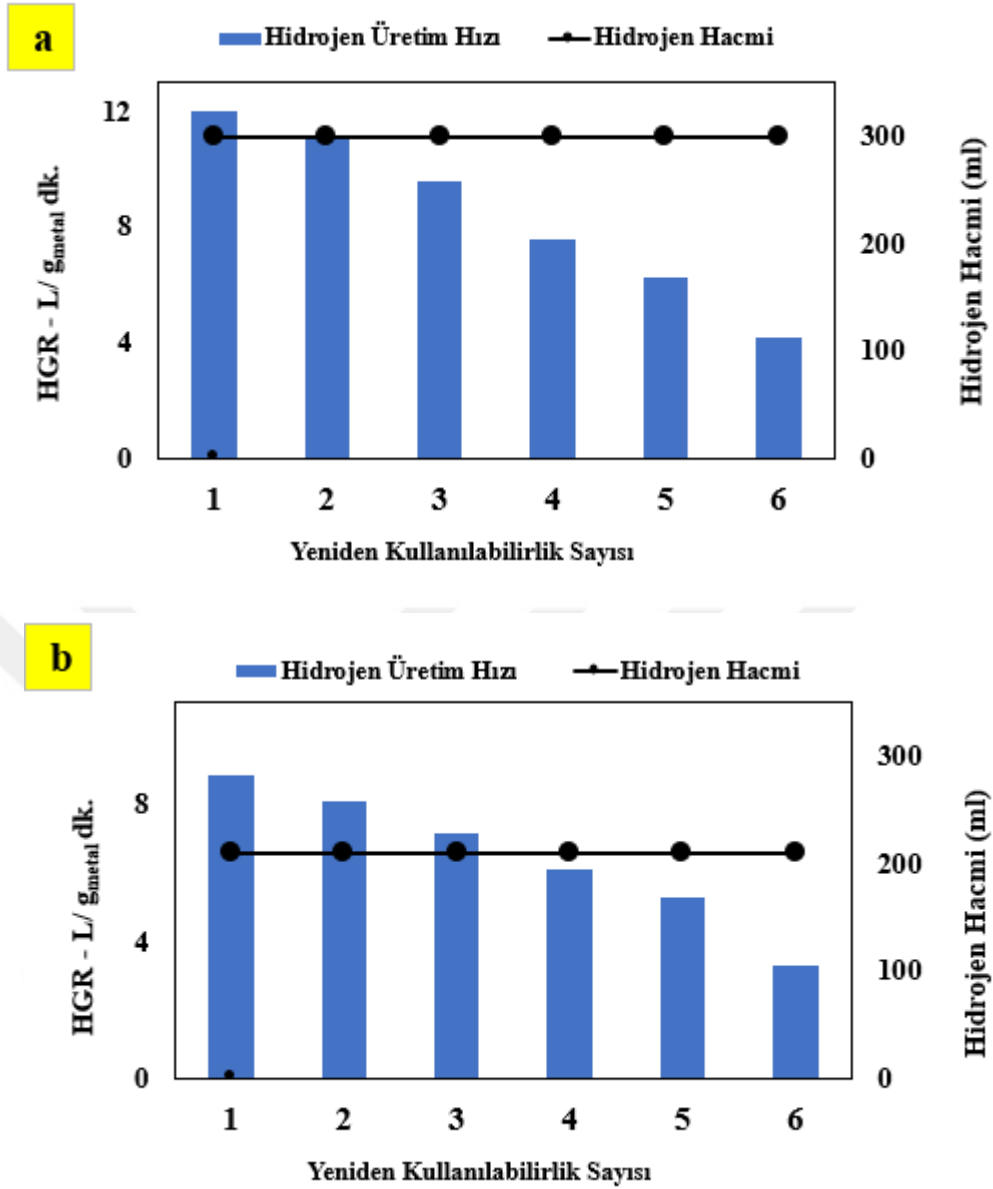
Çizelge 4.15. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü ve literatürde verilen Co, Co, Fe ve CeO₂ tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması

Katalizör	Deney koşulları	HGR (L/g dk.)	Ea (kJ/mol)	Kaynak
CoB/CeO ₂	%3,75 NaOH, %1 NaBH ₄	10,38	55,30	(Lu ve diğ., 2012)
Co-Mn-B	%7 NaOH, %7 NaBH ₄	1,44	52,10	(Yuan ve diğ.,2012)
Ru/Co ₆ Ce ₁ @ZIF-67	%0,4 NaOH, 150 mM NaBH ₄	5,70	53,00	(Shi ve diğ., 2022)
Co/HTNT	10 g NaOH ,25 mg NaBH ₄	1,04	29,68	(Li ve diğ., 2022)
MCCC	%4 NaOH, 125 mM NaBH ₄	4,90	25,8	(Lin ve diğ.,2016)
Co/Fe ₃ O ₄ @C	50 ml, 158 mM NaBH ₄	1,40	49,20	(Chen ve diğ.,2018)
CoTiO ₃ /cordierite	%10 KBH ₄ , %18 NaOH	0,16	-	(Dong ve ark.2007)
Co-Cr-B	2,5 M NaOH, 0,25 M NaBH ₄	3,40	37,00	(Fernandes ve diğ., 2009)
CeO ₂ @Cr-Fe/Co	%1 NaBH ₄ , %1 NaOH	13,05	18,59	Bu çalışma
CeO ₂ @Cr-Fe/Co	%1 KBH ₄ , %1 KOH	9,06	30,02	Bu çalışma

4.5.7.6. CeO₂@Cr-Fe/Co nanokompozit katalizörün varlığında NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizinde yeniden kullanılabilirliği

Hazırlanan CeO₂@Cr-Fe/Co nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği; NaBH₄ hidrolizi için %1 NaOH, %1 NaBH₄, 100 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı şartlarında incelenirken, KBH₄ hidroliz için %1 KOH, %1 KBH₄, 50 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı şartlarında incelenmiştir.

Her kullanım sonrası, katalizör yüzeyinde olası yan ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla, katalizör sırasıyla de-iyonize su ve etanol ile yıkanmasının ardından N₂ atmosferinde 80°C’de 4 sa. kurutulmuştur.



Şekil 4.61. CeO₂@(Cr-Fe/Co) nanokompozit katalizörü varlığında a) NaBH₄ hidrolizi için (%1 NaBH₄, %7 NaOH, 100 mg katalizör, 30°C) b) KBH₄ hidrolizi için (%1 KOH, %1 KBH₄, 50 mg katalizör, 30°C) yeniden kullanılabilirliğine bağlı hidrojen hacmi değişimi

Şekil 4.61’de verildiği gibi, NaBH₄ ve KBH₄ hidrolizi sırasında her bir döngüde teorik olarak beklenen miktarda hidrojen elde edilmiştir. Bununla birlikte yeniden kullanılabilirlik sayısı arttıkça HGR değerleri göreceli olarak azalmıştır. Bu durumun muhtemel sebebinin yıkama işlemi uygulanmasına rağmen yüzey üzerine olası yan ürünlerin kalıntısından dolayı aktif merkezlere ulaşımın sınırlandırılması olduğu düşünülmektedir.

HGR değerinde ortaya çıkan azalmanın bir diğer nedeni ise ayırma ve geri kazanım işlemleri sırasında meydana gelen katalizör kaybının yüksek olmasıdır. Beş

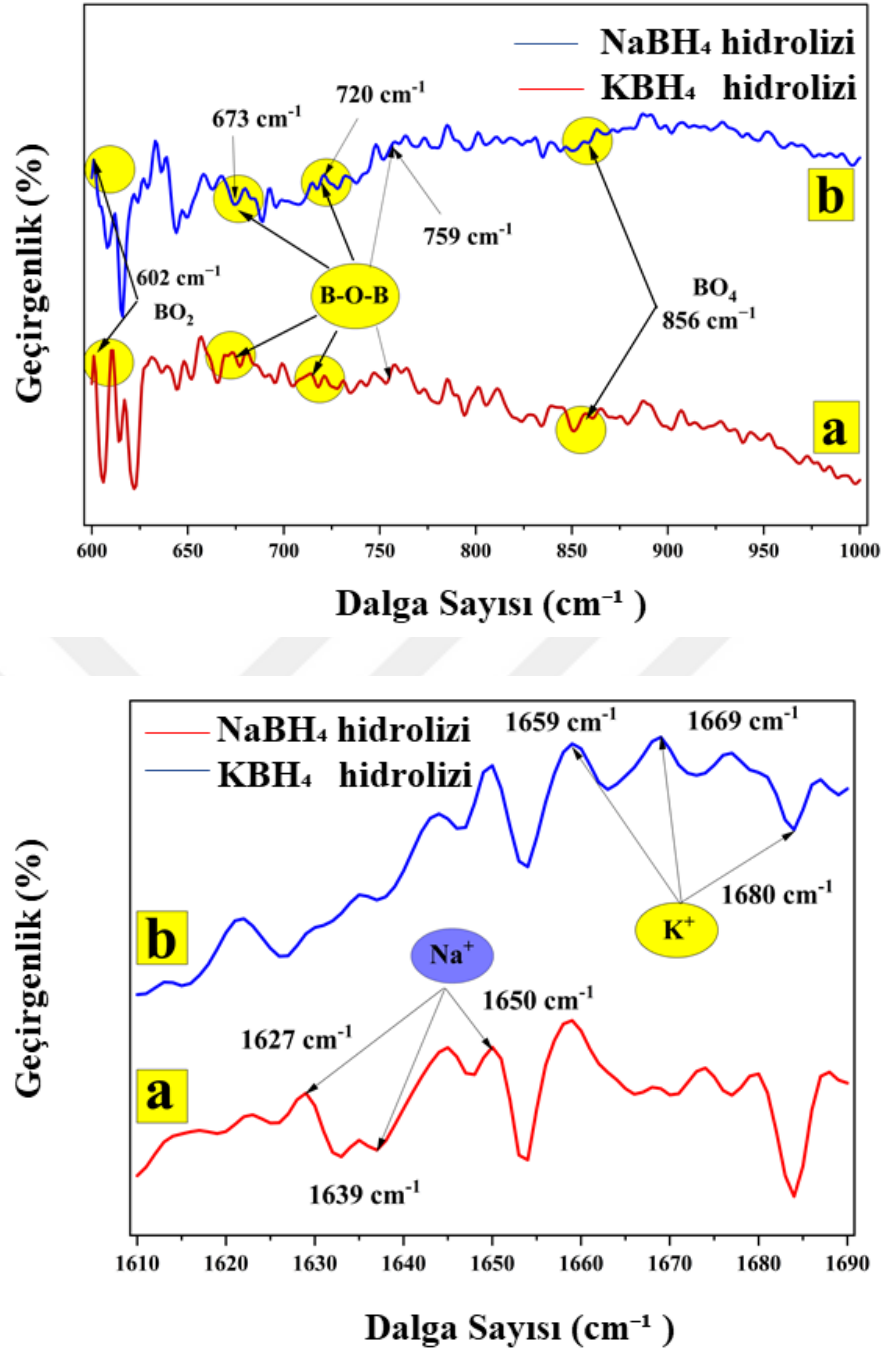
döngü sonunda katalizörün yaklaşık %70–80'inin kaybedildiği tespit edilmiştir. Bu kayıp, reaksiyon için kullanabilecek aktif merkezlerin sayısının düşmesi anlamına geldiği için katalitik aktiviteyi sınırlamaktadır (Erat ve diğ., 2022).

NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizinde katalizörün yeniden kullanılabilirliği deneyleri sonrasında yüzey üzerinde NaBO_2 ve KBO_2 yan ürünlerinin varlığı birikimini yapılan FTIR analiziyle araştırılmıştır.

Katalizör yüzeyinde borat türlerinin varlığı, BO_2 'nin eğilme titreşimine karşılık gelen 602 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin pikten açıkça görülmektedir. Ayrıca 673 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler B–O–B titreşimlerine karşılık gelmekte ve bor oksit yapılarının varlığını göstermektedir (Şekil 4.62 a–b) (Doweidar ve diğ., 2014; Nagaraju ve diğ., 2023; Rohde ve diğ., 2015). 856 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik, BO_4 titreşimlerine ait olup katalizör yüzeyinde borat bileşiklerinin oluşumunu güçlü biçimde doğrulamaktadır (Farouk ve diğ., 2020).

1627 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler Na^+ iyonlarının karakteristik bağlanma piklerine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, katalizör yüzeyinde KBO_2 'nin varlığı da, K^+ iyonlarının 1659 cm^{-1} , 1669 cm^{-1} ve 1681 cm^{-1} 'de gözlemlenen karakteristik pikleri ile desteklenmiştir (Furutani ve diğ., 2015).

Bu sonuç, yeniden kullanılabilirlik deneyleri sonrasında ortaya çıkan katalitik aktivite düşüşünün, katalizör yüzeyinde NaBO_2 ve KBO_2 oluşumundan kaynaklandığını doğrulamaktadır.



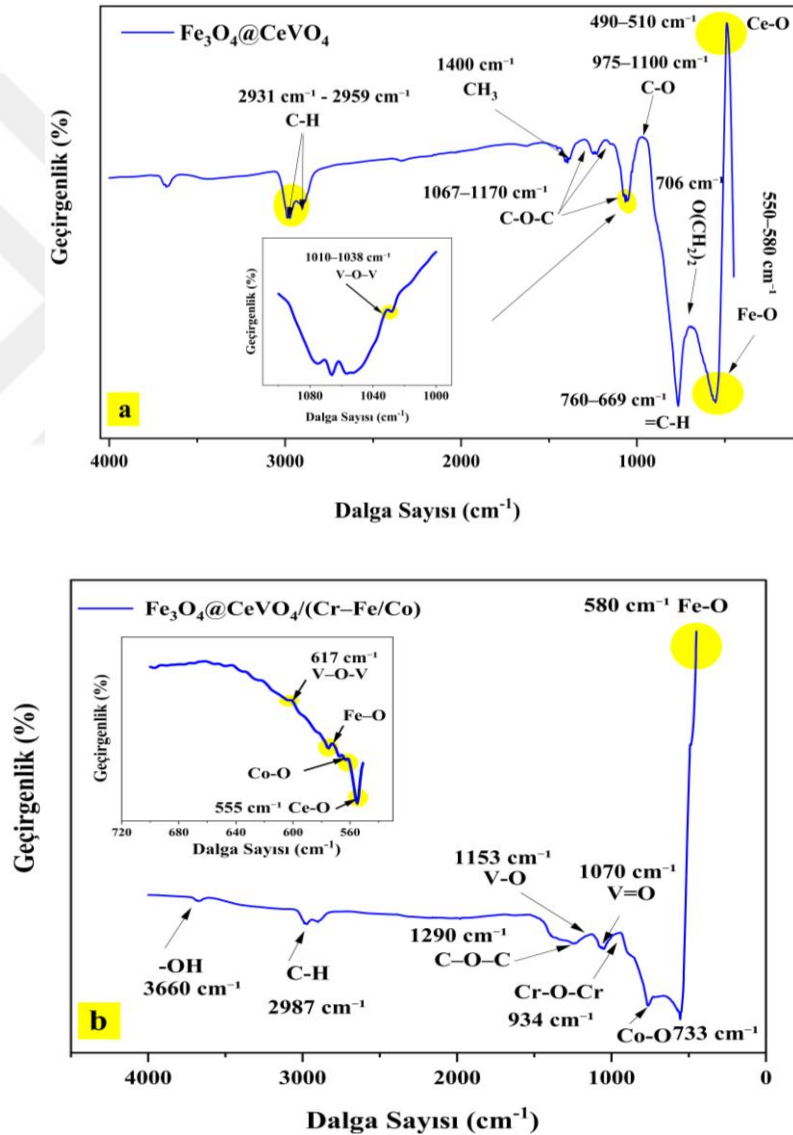
Şekil 4.62. $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ nanokompozit katalizörü varlığında yeniden kullanılabilirlik testleri sonrası FTIR analizi: (a) NaBH_4 hidrolizi, (b) KBH_4 hidrolizi

4.5. NaBH_4 Hidrolizi ile Verimli ve Yeniden Kullanılabilir Hidrojen Üretimi için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ Manyetik Nanokompozit Katalizörünün Geliştirilmesi*

Elde edilen manyetik nanoparçacıkların karakterizasyon analizleri, hidrojen deneyleri yapılmadan önce gerçekleştirilmiştir.

4.6.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün FTIR analizi

FTIR analizi hazırlanan manyetik nanoparçacıklarında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır (Şekil 4.63).



Şekil 4.63. FTIR spektrumları: a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$

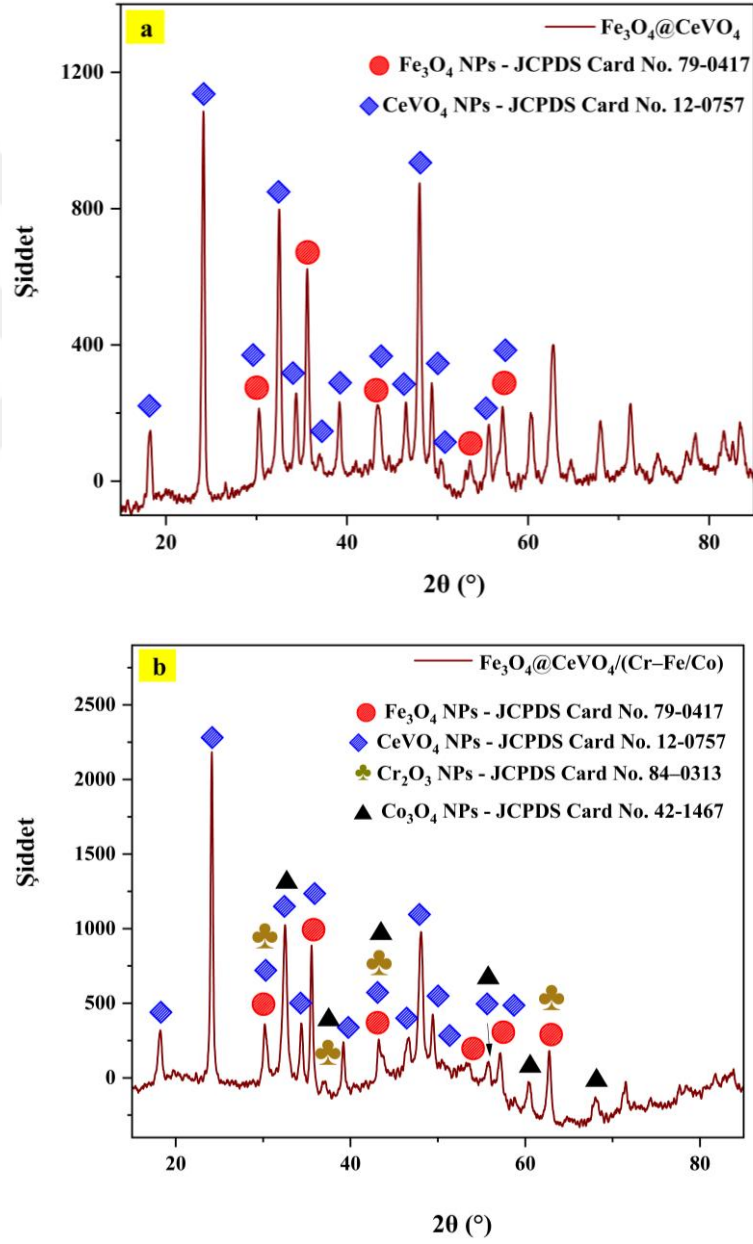
Şekil 4.63-a'da verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompoziti yapısına ait spektrumda, yaklaşık $490\text{--}510\text{ cm}^{-1}$ ve $550\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki gözlemlenen pikler sırasıyla Ce–O, ve Fe–O (Fe_3O_4 fazı) bağlarına karşılık gelmekte olup, Fe_3O_4 'ün başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Şahin, ve diğ., 2025; Toderas ve diğ., 2006). 706 cm^{-1} dalga sayısındaki pikinin $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ gerilme moduna karşılık geldiği belirtilmiştir (Lv ve diğ., 2016). Ayrıca $760\text{--}669\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki aralığında gözlemlenen pikler $=\text{C}\text{--}\text{H}$ bükülme titreşimlerine işaret etmektedir (Lotfy ve Basta, 2024). $975\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki aralığında güçlü pik, C–O bağlarını göstermektedir (Memè ve diğ., 2021; Zhang ve diğ., 2024). $1010\text{--}1038\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki aralığında gözlemlenen pik, V–O–V gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiş olup vanadil grubunun karakteristik pikidir (Barbosa ve diğ., 2005; Shafeeq ve diğ., 2020). Ayrıca, $1067\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ ve $1290\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki aralıklarında gözlemlenen pikler C–O–C gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Kluz-Barłowska ve diğ., 2024; Rudzki ve diğ., 2023). Yaklaşık 1400 cm^{-1} 'de dalga sayısında tespit edilen pik, CH_3 gruplarının bükülme titreşimlerini göstermektedir (Sazonova ve diğ., 2019). 2931 cm^{-1} ve 2959 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pikler, sırasıyla CH_2 ve CH_3 gruplarındaki asimetrik C–H gerilmelerine karşılık gelmektedir (Yang ve diğ., 2021). 3675 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki geniş pik ise bağlı –OH gruplarının varlığını ortaya koymaktadır (Paukshtis ve diğ., 2019).

Şekil 4.63-b'de yer alan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}\text{--}\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait FTIR spektrumunda, yaklaşık 450 cm^{-1} ve 555 cm^{-1} 'de dalga sayılarında gözlemlenen pikler sırasıyla Fe–O ve Ce–O titreşimlerine karşılık gelmektedir (Prabhu ve diğ., 2021). 733 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen keskin pik, Co–O bağına işaret etmektedir (Elfadl ve diğ., 2023). 964 cm^{-1} 'deki pik, Cr=O bağını temsil etmekte olup metastabil CrO_3 oluşumuna işaret etmektedir (Vats ve diğ., 2023). 580 cm^{-1} 'deki dalga sayısındaki pik, oktahedral bölgelerdeki Fe–O titreşimlerinin varlığını doğrulamaktadır (Mohammed ve diğ., 2022). 617 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, V–O–V bağlarına; 1070 cm^{-1} dalga sayısındaki pikiyse $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ redoks geçişine işaret etmektedir (Derkaoui ve diğ., 2017; Gürer ve Yilmaz, 2021). Ek olarak 1153 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen pik simetrik V–O titreşimi göstermektedir (Kunz ve diğ., 2021). 1290 cm^{-1} dalga sayısındaki zayıf pik C–O–C bağlarının varlığına işaret etmektedir (Kluz-Barłowska ve diğ., 2024; Rudzki ve diğ., 2023). 2987 cm^{-1} dalga sayısında simetrik C–H gerilmesine karşılık gelen

pik; 3660 cm^{-1} dalga sayısında geniş pik $-\text{OH}$ gruplarına karşılık gelmektedir (Sharma ve diğ., 2025; Tiama ve diğ., 2023).

4.6.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün XRD analizi

XRD analizi hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompoziti ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 4.64).



Şekil 4.64. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ 'nin XRD kırınım deseni

Şekil 4.64-a’da verilen kırınım deseninde, $2\theta = 30,21^\circ, 35,57^\circ, 43,25^\circ, 53,71^\circ, 57,21^\circ$ ve $62,83^\circ$ konumlarında belirgin kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, JCPDS Kart No. 79-0417’ye göre Fe_3O_4 ’ün kübik yapısıyla uyumludur. Bu veriler, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının başarılı şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır (Navarathna ve diğ., 2020). CeVO_4 nanoparçacıklarına ait karakteristik kırınım desenleri ise Şekil 4.62-a’da açıkça gözlemlenmektedir. $2\theta = 18,18^\circ, 24,05^\circ, 30,33^\circ, 32,42^\circ, 34,30^\circ, 36,84^\circ, 39,07^\circ, 43,50^\circ, 46,40^\circ, 47,88^\circ, 49,23^\circ, 50,41^\circ, 55,55^\circ$ ve $56,64^\circ$ değerlerinde belirgin kırınım pikleri elde edilmiştir. Bu pikler, JCPDS Kart No. 12-0757’ye göre CeVO_4 ’ün kübik yapısıyla eşleşmekte olup sırasıyla (101), (200), (211), (112), (220), (202), (301), (103), (321), (312), (400), (213), (420) ve (004) düzlemlerine atf edilmiştir (Ameri ve diğ., 2017; Phuruangrat ve diğ., 2021; Reddy ve diğ., 2005).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait XRD deseninde (Şekil 4.64-b), yaklaşık $2\theta = 30,61^\circ, 36,06^\circ, 43,77^\circ$ ve $63,55^\circ$ konumlarında Cr_2O_3 fazına ait kırınım pikleri tespit edilmiştir (JCPDS Kart No. 84-0313) (Khatamian ve diğ., 2023). Ayrıca, $31,23^\circ, 36,81^\circ, 44,77^\circ, 55,54^\circ, 59,24^\circ$ ve $65,12^\circ$ değerlerinde gözlenen pikler, Co_3O_4 ’ün (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemleriyle eşleşmekte ve katalizör yapısında kobalt oksitlerin bulunduğunu göstermektedir (Tang ve diğ., 2024).

4.6.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün FE-SEM-EDX analizi

FE-SEM analizi hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompoziti ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünü yüzey morfolojisini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. EDX analizi ise katalizörlerin elementel bileşimini ve dağılımını belirlemek için uygulanmıştır.

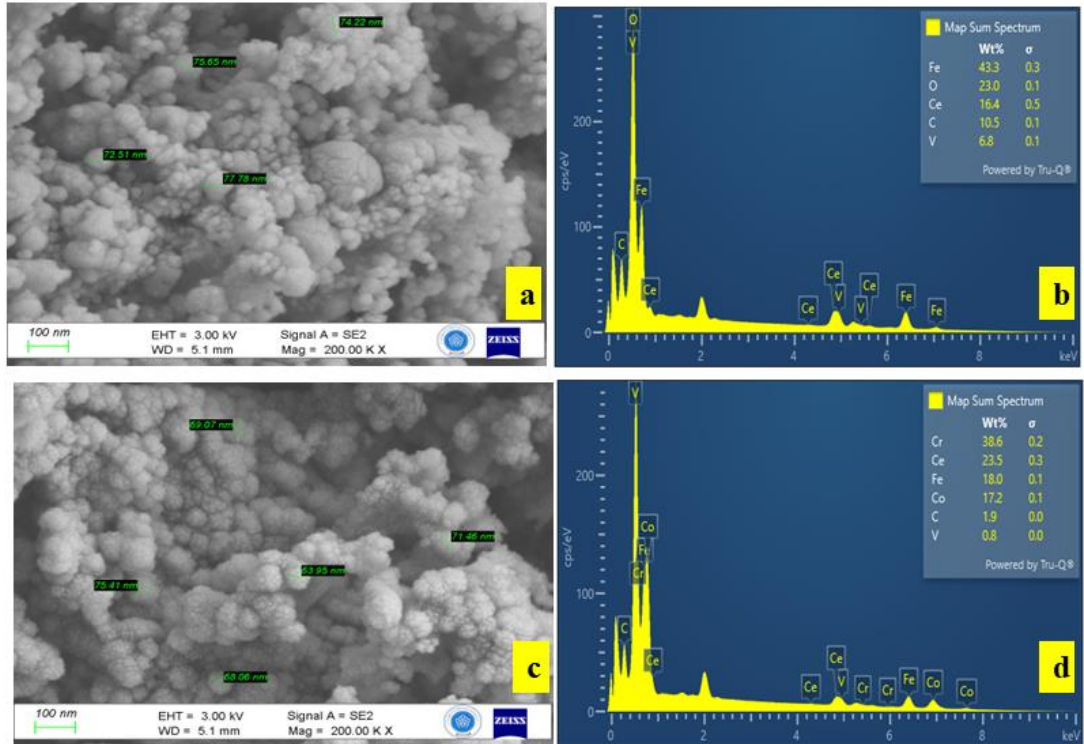
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompozitine ait FE-SEM görüntüsü (Şekil 4.65-a), yaklaşık 70.0–78.0 nm boyut aralığında yarı-küresel nanoparçacıklardan oluşan homojen bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Gözlemlenen aglomerasyon, manyetik nanoyapılar arasındaki dipol–dipol etkileşimlerine atfedilmektedir (Bhole ve diğ., 2023).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompozitine ait EDX spektrumu (Şekil 4.65-b), hedeflenen elementlerin başarıyla sentezlenen nanokatalizöre başarıyla dahil edildiğini

doğrulamaktadır. Elde edilen verilere göre, Fe elementi %43,3 oranında bulunmakta olup bu durum manyetik Fe_3O_4 çekirdeğinin varlığını ortaya koymaktadır. Ce (%16,4) ve V (%6,8) elementlerinin varlığı, CeVO_4 kabuğunun başarılı şekilde oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen %10,5'lik karbon içeriği ise analiz sırasında kullanılan karbon kaplı FE-SEM ızgarasından kaynaklanmaktadır (Hu ve diğ., 2010).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörüne ait FE-SEM görüntüsü (Şekil 4.66-c), yaklaşık 60–70 nm çaplarında değişkenlik gösteren ve birbirine sıkıca istiflenmiş küresel nanoparçacık kümelerinden oluşan bir morfoloji sergilemektedir. Bu düzenli yapı, parçacıklar arası yoğun etkileşimlerin varlığına işaret etmektedir.

EDX analizi (Şekil 4.65-d) ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün yüzey bileşimini ayrıntılı biçimde ortaya koymaktadır. Analiz sonucunda Cr (%38,6), Ce (%23,5), Fe (%18,0), Co (%17,2), C (%1,9) ve V (%0,8) elementlerinin varlığı doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, hedeflenen elementlerin sentezlenen kompozit yapıya başarıyla entegre edildiğini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.65 a-b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ c-d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ 'nin FE-SEM/EDX görüntüleri

4.6.4. Fe₃O₄@CeVO₄/(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün BET analizi

Hazırlanan Fe₃O₄@CeVO₄ manyetik nanokompoziti ve Fe₃O₄@CeVO₄ /(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, BET yöntemi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Fe₃O₄@CeVO₄ manyetik nanokompoziti ve Fe₃O₄@CeVO₄ /(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünün BET sonuçları

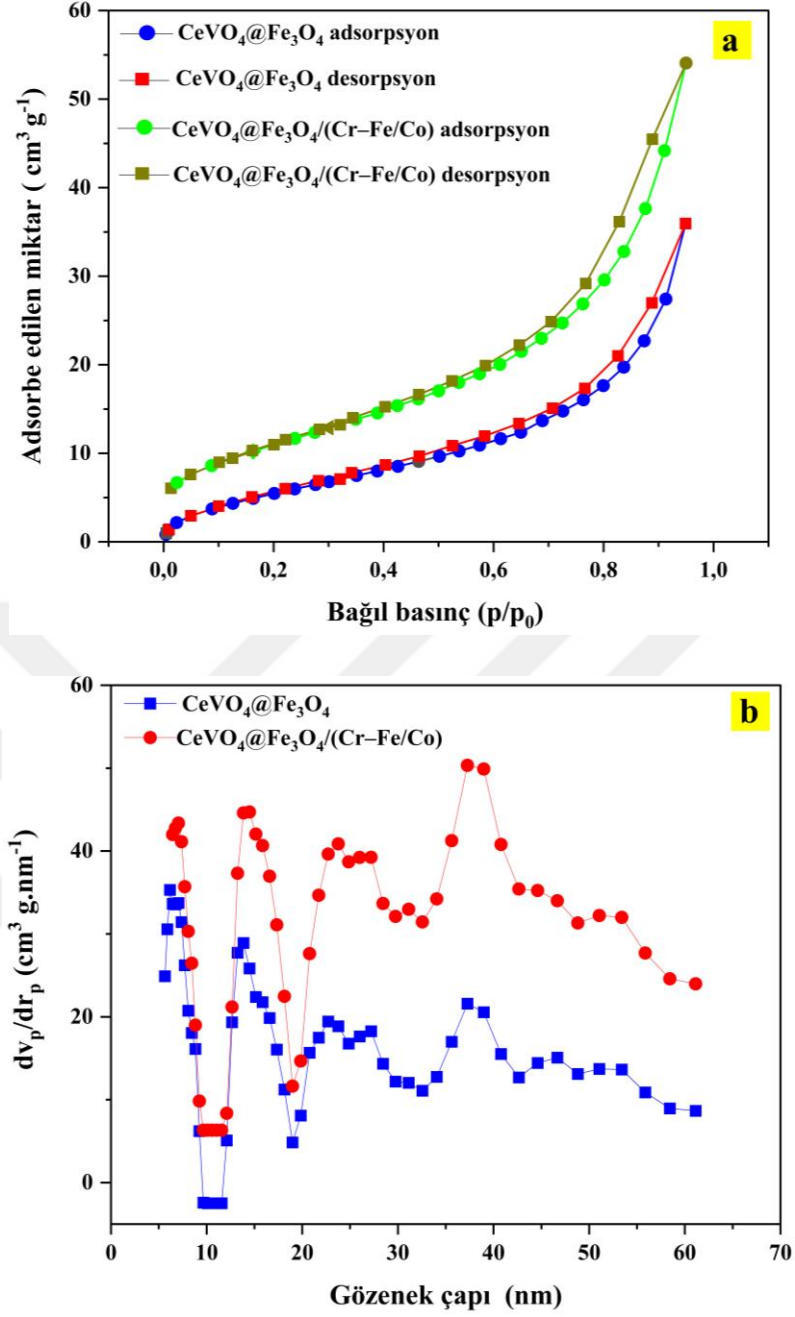
Yüzey özellikler	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄	Fe ₃ O ₄ @CeVO ₄ /(Cr–Fe/Co)
Yüzey alanı (m ² /g)	34,50	46,34
Gözenek hacmi(cm ³ /g)	0,045	0,068
Gözenek çapı (nm)	37,26	38,97

Fe₃O₄@CeVO₄ manyetik nanokompozitin özgül yüzey alanı, (Cr–Fe/Co) tabakasının eklenmesiyle 34,50 m²/g'den 46,34 m²/g'e yükselmiştir. Benzer şekilde, toplam gözenek hacmi de 0,045 cm³/g'den 0,068 cm³/g'e artmıştır.

Kaplama sonrası yüzey alanındaki bu artış dikkat çekicidir. Zira kaplamaların çoğu zaman gözenekleri tıkayarak erişilebilir yüzey alanını azalttığı bilinmektedir. Ancak bu durumda, (Cr–Fe/Co) tabakasının fiziksel bir ayırıcı gibi davranarak parçacıkların sinterleşmesini ve aglomerasyonunu etkin biçimde önlediği düşünülmektedir. Bu yapısal engelleme, yüzey alanının korunmasına ve hatta artmasına katkı sağlamıştır (Channei ve diğ., 2014; Fernandes, ve diğ., 2012; Youn ve diğ., 2010).

Gözenekliliğin daha detaylı incelenebilmesi amacıyla düşük sıcaklıklarda N₂ adsorpsiyon–desorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Şekil 4.66-a'da görüldüğü üzere, her iki örnek de IUPAC sınıflandırmasına göre H₃ histerezis döngüsüne sahip tip IVa izotermine uygunluk göstermektedir. Bu durum, malzemelerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

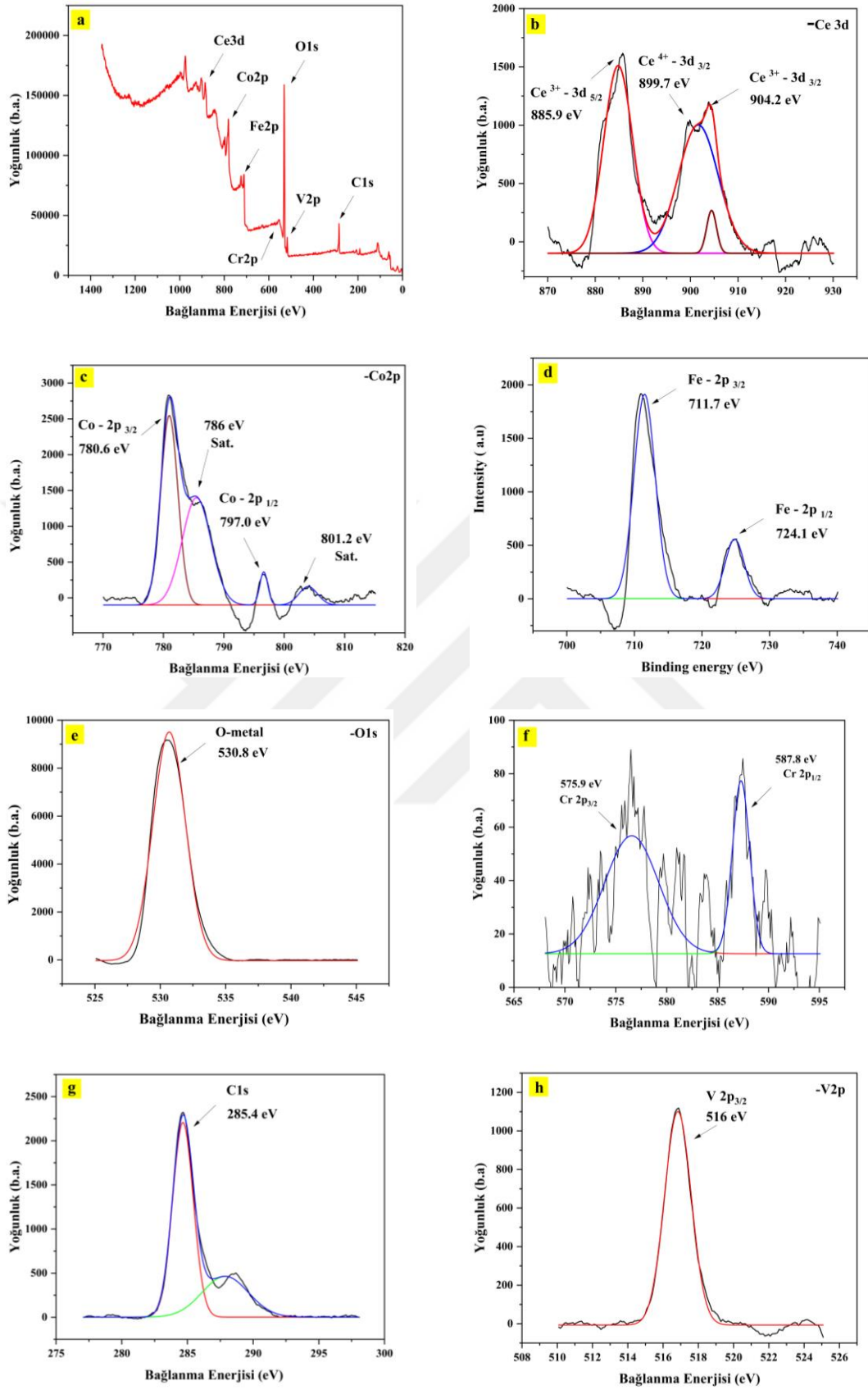
Buna paralel olarak, Şekil 4.66-b'de sunulan gözenek boyutu dağılımı analizleri de bu mezogözenekli karakteri desteklemektedir. Ortalama gözenek çapı Fe₃O₄@CeVO₄ için 37,26 nm, Fe₃O₄@CeVO₄/(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörünü için ise 38,97 nm olarak belirlenmiş olup, her iki değer de mezogözenek aralığı (2–50 nm) içinde yer almaktadır.



Şekil 4.66. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında örneklerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri

4.6.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün XPS analizi

Hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü kimyasal durumları ve elektronik yapısı XPS yöntemi kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 4.67).



Şekil 4.67. a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında XPS spektrumu: (a) genel spektrum, (b) Ce 2p, (c) Co 2p, (d) Fe 2p, (e) O 1s, (f) Cr 2p, (g) C 1s, (h) V 2p

Şekil 4.67-a, Ce, O, Co, Cr, Fe, B, V ve C elementlerinin varlığını doğrulamakta olup sonuçlar, EDX analizi tamamen uyum içerisindedir.

Ce 3d spektrumu (Şekil 4.67-b), hem Ce^{3+} hem de Ce^{4+} türlerinin karakteristik spin-yörünge çiftlerini içermekte olup, Ce'nin yüzeydeki redoks esnekliğini açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle, 885,9 eV ($3d_{5/2}$) ve 904,2 eV ($3d_{3/2}$) pikleri Ce^{3+} 'e, 899,7 eV ($3d_{3/2}$) piki ise Ce^{4+} 'e atfedilmiştir (Kumar ve diğ., 2009; Maslakov ve diğ., 2018; Mullins ve diğ., 1998)

Co 2p spektrumu (Şekil 4.67-c), 780,6 eV ($2p_{3/2}$) ve 797,0 eV ($2p_{1/2}$) konumlarında ana piklere ek olarak, 786,0 eV ve 801,2 eV civarında tipik uyarılmış uydu pikleri sergilemiştir. Bu spektral özellikler, Co'nın esasen Co^{2+} oksidasyon durumunda bulunduğunu göstermektedir (Sim ve diğ., 2019).

Fe 2p spektrumu (Şekil 4.67-d) üzerinde, 711,7 eV ($2p_{3/2}$) ve 724,1 eV ($2p_{1/2}$) değerlerinde belirgin pikler tespit edilmiştir. Bu bağlanma enerjileri, demirin esasen Fe^{3+} formunda bulunduğunu ve yüzeyde demir oksit fazının (Fe_3O_4) mevcut olduğunu göstermektedir (Yamashita ve Hayes, 2008).

O 1s spektrumu (Şekil 4.67-e), 530.8 eV merkezli yoğun bir pik sunmakta olup, bu pik oksit kafesindeki örgü oksijenine (O^{2-}) karşılık gelmektedir. Bu bulgu, malzemedeki metal-oksijen bağlarının güçlü olduğunu ve yapının iyi düzenlenmiş bir oksit fazı içerdiğini göstermektedir (Frankcombe ve Liu, 2023; Sun ve diğ., 2022).

Cr 2p spektrumu (Şekil 4.67-f), 575.9 eV ($2p_{3/2}$) ve 587.8 eV ($2p_{1/2}$) civarında iki ana pik göstermektedir. Bu pikler, kromun hem Cr^{3+} hem de Cr^{6+} oksidasyon durumlarında bulunduğunu işaret etmektedir (Lin ve diğ., 2019).

C 1s spektrumu (Şekil 4.67-g), 285.4 eV'de tek bir yoğun pik göstermekte olup, bu pik atmosferik kontaminasyon sonucu yüzeyde oluşan karbona atfedilmektedir. Bu özellik XPS analizlerinde yaygın olup, aynı zamanda spektrumların şarj düzeltilmesi ve kalibrasyonu için referans noktası olarak kullanılmaktadır (Chen ve diğ., 2020; Fang ve diğ., 2020).

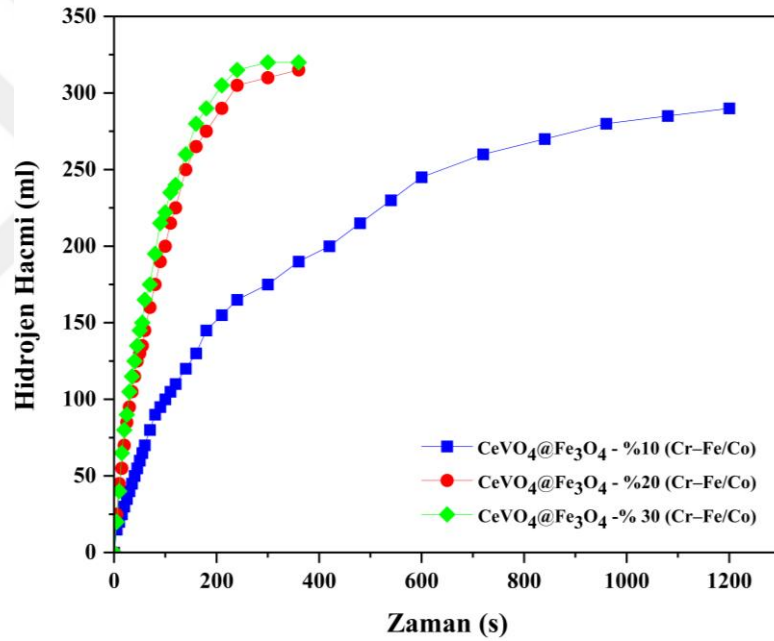
V 2p spektrumu (Şekil 4.67-h), 516.0 eV civarında bir pik göstermektedir. Bu bağ enerjisi, V^{5+} oksidasyon durumuna ve yüzeyde V_2O_5 varlığına karşılık gelmektedir. V^{5+} türlerinin yüksek elektron afinitesi sayesinde, konak yapıdaki katalitik aktivite ve

elektronik iletkenlik üzerinde olumlu etkiler oluşturabileceği bilinmektedir (Jiang ve diğ., 2018; Sim ve diğ., 2019).

4.6.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 Hidroliz reaksiyonunda parametrelerin etkileri

4.6.6.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında $(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ oranının NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

$(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ metalik karışımı içerisindeki metallerin oranı Bölüm 4.5.7.1.'de %80 Co ve %20 (%3 Cr + %97 Fe) şeklinde belirlenmiştir. Bu oran dikkate alınarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompozit yapısı üzerine farklı yüzdelerde $(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ katkısının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar verilen Şekil 4.68'de gibidir.



Şekil 4.68. Farklı oranlarda $(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ üçlü metalik karışımı varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidrolizinde Hidrojen hacmi - zaman değişimi: (%3 NaOH, %1 NaBH_4 , 50 mg katalizör, 30°C)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ manyetik nanokompoziti üzerine %10, %20 ve %30 oranlarında olmak üzere $(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ katkısı yapılarak hazırlanan katalizörler, %1 NaBH_4 , %3 NaOH, 50 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığında olmak üzere NaBH_4 hidrolizinde kullanılmıştır.

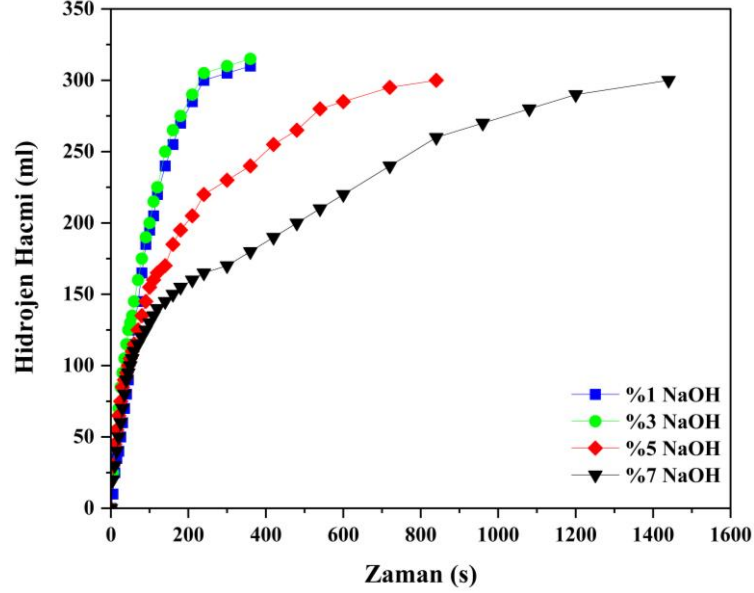
Şekil 4.68'de verildiği gibi, $(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ katkısının %10'dan %20'ye çıkarılması, HGR'de belirgin bir artışa yol açmış; HGR değeri $8,4 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $14,8 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye

yükselmiştir. Ancak katkı oranının %30'a çıkartılması durumunda HGR değeri, 13,2 L/g_{metal} dk.'ye gerilemiştir.

Bu durumun muhtemel sebebinin, artan (Cr-Fe/Co) miktarı ile yüzey üzerine yer alan aktif merkezlerin tıkanması/ kaplanması sebebiyle BH₄⁻ iyonlarının katalizör yüzeyine erişimini sınırlaması sonucu reaksiyon hızının düşmesi olduğu düşünülmektedir ve bu reaksiyon veriminde azalmaya yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %10 (Cr-Fe/Co) varlığında ise yeterli sayıda aktif merkez oluşmaması nedeniyle HGR'nin düşük kaldığı değerlendirilmektedir (Altınsoy ve Ceyhan, 2023; Şahin, ve diğ., 2025). Çalışmanın sonraki aşamalarına (Cr-Fe/Co) katkı oranı %20 oranı dikkate alınarak devam edilmiştir.

4.6.6.2. Fe₃O₄@CeVO₄/(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaOH derişiminin NaBH₄ hidrolizi üzerine etkisi

NaOH derişiminin (%1, %3, %5 ve %7) NaBH₄'ün katalitik hidrolizi üzerine etkisini incelemek amacıyla, %1 NaBH₄, 50 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı şartlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.69).



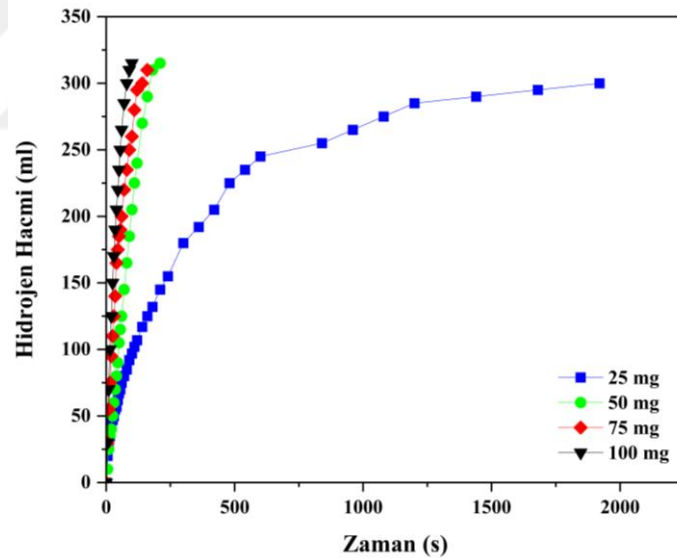
Şekil 4.69. Fe₃O₄@CeVO₄/(Cr-Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaOH derişimine bağlı hidrojen hacmi değişimi (%1 NaBH₄, 50 mg katalizör, 30°C).

Şekil 4.69'da görüldüğü gibi, NaOH derişiminin %1'den %3'e artırılması, HGR değerini 10,61 L/g_{metal} dk.'den 14,87 L/g_{metal} dk.'ye yükseltmiştir. Ancak derişimin %7'ye çıkarılması, HGR değerinde belirgin bir düşüşe neden olmuş ve HGR değeri 3,85 L/g_{metal} dk. seviyesine gerilemiştir.

Düşük NaOH derişimleri, $BH_x(OH)_{4-x}$ gibi ara reaktif türlerin oluşumunu destekleyerek $NaBH_4$ 'ün hidrolizini kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda, düşük derişimlerdeki NaOH varlığı katalizör aglomerasyonunu engelleyerek parçacıkların daha homojen dağılmasını sağlamakta ve aktif bölgelerin erişilebilirliğini korumaktadır (Ding ve diğ., 2021). Bununla birlikte, yüksek NaOH derişimlerinde (%7), çözeltinin viskozitesi artmakta ve BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine difüzyonu zorlaşmaktadır. Ayrıca, fazla miktarda OH^- iyonu, katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri bloke ederek HGR'nin düşmesine yol açmaktadır (Ceyhan ve diğ., 2020). Çalışmanın sonraki adımlarında NaOH derişimi %3 olarak seçilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

4.6.6.3. $Fe_3O_4@CeVO_4/(Cr-Fe/Co)$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında katalizör miktarının $NaBH_4$ hidrolizi üzerine etkisi

$NaBH_4$ hidroliz reaksiyon üzerine katalizör miktarının etkisi, %1 $NaBH_4$, %3 NaOH ve 30°C işlem sıcaklığı şartlarında olmak üzere 25 mg, 50 mg, 75 mg ve 100 mg katalizör miktarları için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.70 verildiği gibidir.



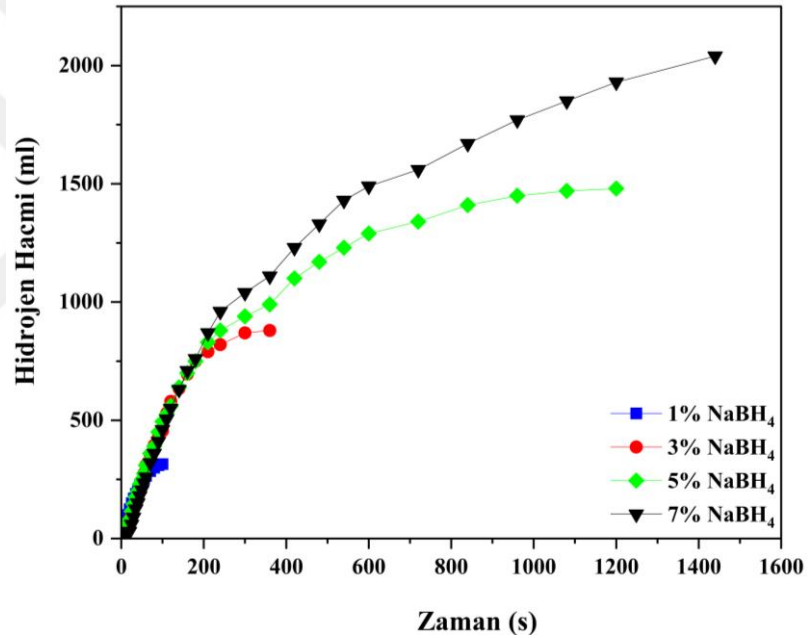
Şekil 4.70. $Fe_3O_4@CeVO_4/(Cr-Fe/Co)$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında $NaBH_4$ hidrolizi için (%1 $NaBH_4$, %3 NaOH, 30°C) katalizör miktarının hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.70'te görüldüğü gibi, katalizör miktarındaki artış, HGR değerinde belirgin bir yükselişe neden olmaktadır. HGR değeri, 25 mg katalizör için 6,3 L/g_{metal} dk. olarak hesaplanırken, 100 mg katalizör kullanıldığında 19,6 L/g_{metal} dk.'ye ulaşmıştır.

Bu artış, katalizör yüklemesinin artmasıyla birlikte yüzeydeki aktif merkez sayısının artmasına bağlanmaktadır. Böylece BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyi ile daha fazla etkileşime girmesi kolaylaşmakta ve reaksiyon hızı artmaktadır (Chen ve Jin, 2020; Ekinci ve diğ., 2023). Çalışmalar bir sonraki aşamasına 100 mg katalizör miktarı dikkate alınarak devam edilmiştir.

4.6.6.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 derişiminin NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 derişiminin (%1, %3, %5 ve %7) NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi 100 mg katalizör, %3 NaOH ve 30°C işlem sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.71 verildiği gibidir.



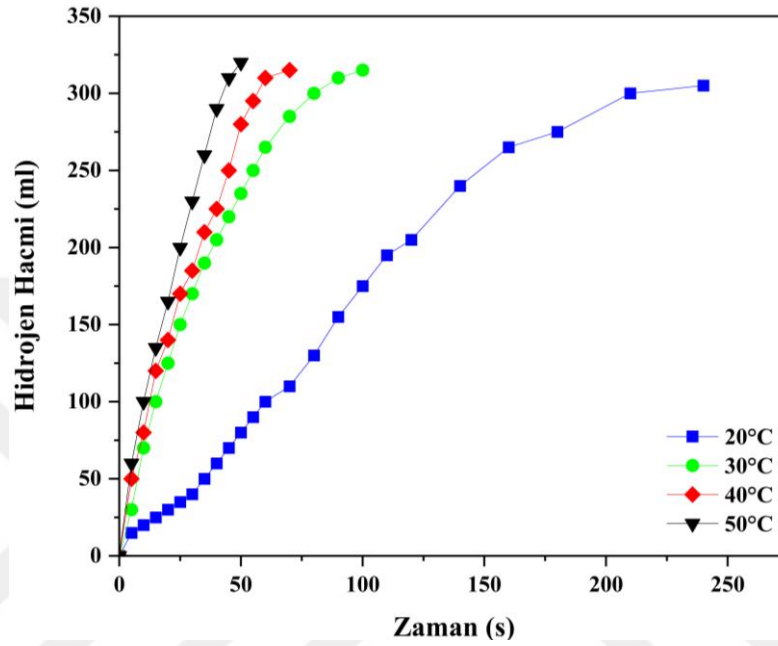
Şekil 4.71. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında NaBH_4 derişimine bağlı hidrojen hacmi değişimi (50 mg katalizör, %3 NaOH, 30°C)

Şekil 4.71'de görüldüğü gibi, NaBH_4 derişiminin %1'den %7'ye yükseltilmesi, HGR değerini $19,65 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'den $11,52 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ 'ye düşürmüştür.

Bu azalmanın muhtemel sebeplerinin artan NaBH_4 derişiminin çözelti viskozitesini artmasına bağlı olarak BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine difüzyonunun kısıtlanması ve/veya reaksiyon yan ürünün NaBO_2 'nin katalizör yüzeyine çökerek aktif merkezlerin tıkanmasına/kaplanmasına yol açması olduğu düşünülmektedir (Ceyhan ve diğ., 2020; Makiabadi ve diğ., 2020).

4.6.6.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında sıcaklığın NaBH_4 Hidrolizi üzerine etkisi

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu üzerine sıcaklık etkisi, %1 NaBH_4 , %3 NaOH ve 100 mg katalizör varlığında olmak üzere 20°C , 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıklarında incelenmiştir (Şekil 4.72).

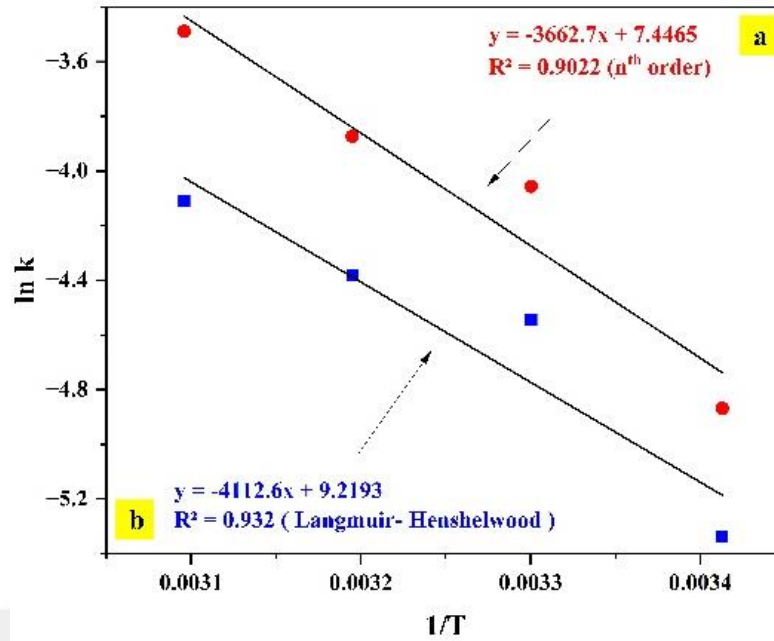


Şekil 4.72. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında sıcaklığa bağlı hidrojen hacmi değişimi (%1 NaBH_4 , %3 NaOH , 100 mg katalizör)

Şekil 4.72'de görüldüğü gibi, HGR değeri, sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde artış göstermiştir. HGR değeri 20°C 'de $5,6 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ iken, 50°C 'de $29,6 \text{ L/g}_{\text{metal}} \text{ dk.}$ seviyesine ulaşmıştır. Bu artış, sıcaklığın yükselmesi ile moleküllerin kinetik enerjisinin ve hareketliliğinin artmasına, dolayısıyla çarpışma sıklıklarının yükselmesine bağlanmaktadır. Ayrıca, katalizör yüzeyi ile reaktan molekülleri arasındaki etkileşimlerin daha etkin hale gelmesi de reaksiyon hızını artırmaktadır (Fangaj ve diğ., 2020; Ramya ve diğ., 2013).

- Kinetik analiz

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler yardımıyla hidroliz reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Kinetik parametreler, n.'inci dereceden kinetik model ve Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.73).



Şekil 4.73. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü varlığında $(1/T)$ ile $\ln k$ arasındaki değişim: (a) n'inci dereceden modeli, (b) Langmuir-Hinshelwood modeli

Elde edilen verilerin n'inci dereceden kinetik model yardımıyla (Eşitlik 3.2-3.5) değerlendirilmesi sonucu oluşturulan $1/T - \ln k$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi 30,43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli (Eşitlik 3.6-3.7) için oluşturulan $1/T - \ln k$ grafiğinin eğiminden de aktivasyon enerjisi 34,17 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan katalizörün performansının kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla, literatürde verilen benzer yapıda olabileceği değerlendirilen katalizörlerle karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.17 verildiği gibidir.

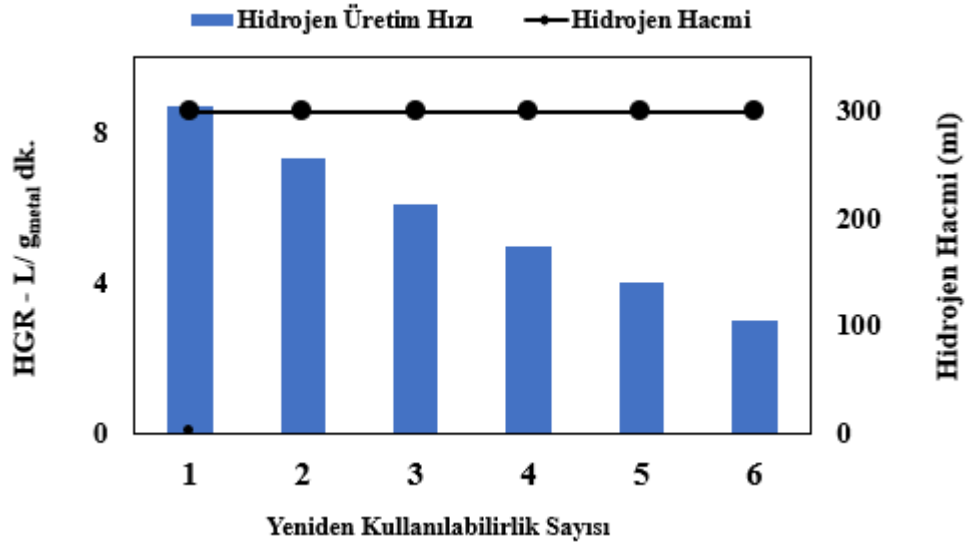
Çizelge 4.17. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ manyetik nanokompozit katalizörü ve literatürde verilen Co, Co, Fe ve Fe_3O_4 tabanlı katalizörlerle karşılaştırılması

Katalizör	Deney Şartları	HGR (L/ g dk)	Ea (kJ/mol)	Kaynak
Co-B-P	%5 NaOH, %2,5 NaBH ₄	3,9	49,11	(Şahin ve diğ., 2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$	%7 NaOH, 1% NaBH ₄	22,2	23,6	(Lakhali ve diğ., 2025)
IA-CNT@Co-Mo	%3 NaOH, %1 NaBH ₄	5,3	24,58	(Lakhali ve diğ., 2025)
Fe/SiO ₂	%5 NaOH %5 NaBH ₄	0,13	59,0	(Shih ve diğ., 2013)
Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}$	50 ml, 158 mM NaBH ₄	1,40	49,20	(Chen ve diğ., 2018)
CoB/CeO ₂	%1 NaBH ₄ , %3,75 NaOH	10,38	55,30	(Lu ve diğ., 2012)
Co- Fe_3O_4 -CNT	%N/A NaOH, %1 NaBH ₄	1,20	42,79	(Bandal ve diğ., 2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$	%3 NaOH, %1 NaBH ₄	19,65	30,43	Bu çalışma

4.6.6.6. NaBH_4 hidrolizinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokompozit katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, 100 mg katalizör, %1 NaBH_4 , %3 NaOH ve 30°C işlem sıcaklığında olmak üzere araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.74 verildiği gibidir. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri toplam beş döngü olacak şekilde yapılmış olup her bir deney sonrasında katalizör, sırasıyla de-iyonize su ve etanol ile yıkanmış, ardından 80°C 'de N_2 atmosferi altında kurutulmuştur.

Şekil 4.74'te görüldüğü gibi, artan yeniden kullanım sayısı ile HGR değeri belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum yıkama ve geri kazanım işlemleri sırasında yaşanan katalizör kaybından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.74. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr}-\text{Fe}/\text{Co})$ manyetik nanokatalizörü varlığında yeniden kullanılabilirlik döngü sayısına bağlı hidrojen hacmi değişimi (%1 NaBH_4 , %3 NaOH , 100 mg katalizör, 30°C)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, hidrotermal yöntemle hazırlanan farklı manyetik nanokatalizörlerin (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co-Cs}$, $\text{CeO}_2@(\text{Cr-Fe/Co})$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$) NaBH_4 ve KBH_4 hidrolizi reaksiyonlarından hidrojen üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, manyetik katalizörlerin NaBH_4 hidrolizi ile hidrojen üretiminde ilk kez kullanımı gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar, bu katalizörlerin yüksek katalitik etkinlik, düşük aktivasyon enerjisi, manyetik geri kazanılabilirlik ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri sayesinde sürdürülebilir hidrojen üretimi için önemli bir potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur.

Çalışmada, katalizörlerin morfolojik, yapısal ve yüzey özelliklerinin hidrojen üretim performansına olan etkileri detaylı biçimde değerlendirilmiş; elde edilen veriler, hem kinetik hem de karakterizasyon analizleriyle desteklenmiştir. Bu doğrultuda, her bir sentezlenen katalizör sistemine ait deneysel sonuçlar ve performans sonuçları aşağıda sunulmuştur.

1. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığı deneysel sonuçları

- Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiştir.
- NaBH_4 'ün metanoliz reaksiyonunda Fe_3O_4 'ün etkili bir katalizör olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.
- Optimum koşullar %1,5 NaBH_4 derişimi, 100 mg katalizör miktarı ve 30°C sıcaklık olarak tespit edilmiştir.
- Bu koşullar altında 2721,9 ml/ g_{kat} dk düzeyinde yüksek bir hidrojen üretim hızı (HGR) elde edilmiştir.
- Aktivasyon enerjisi (E_a) 27,18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- XRD analizleri, kristal yapının saf olduğunu ve ortalama kristalit boyutunun yaklaşık 10,35 nm olduğunu göstermiştir.
- EDX sonuçları, malzeme bileşiminin %66,7 Fe ve %33,3 O oranında olduğunu ortaya koymuştur.
- Katalizör altı döngü boyunca yeniden kullanılmış ve başlangıç aktivitesinin yaklaşık %99'unu korumuştur.

- Bu bulgular, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yüksek yapısal saflık, kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özellikleriyle hidrojen üretimi için verimli bir katalizör olduğunu göstermektedir.

2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü deneysel sonuçları

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ manyetik nanokompozit katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- Katalizör, NaBH_4 ve KBH_4 'ün ortamda hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde başarıyla kullanılmıştır.
- FE-SEM analizleri, homojen dağılmış ve küresel morfolojiye sahip partiküller ortaya koymuştur.
- Ortalama partikül boyutu 100–200 nm aralığında belirlenmiştir.
- BET analizleri, yüzey alanını Fe_3O_4 için 37,17 m^2/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ için 28,37 m^2/g ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Mo}$ için 26,54 m^2/g olarak göstermiştir.
- Kinetik incelemelerde reaksiyonun n'inci dereceden modele uyum sağladığı tespit edilmiştir.
- Aktivasyon enerjisi KBH_4 için 23,72 kJ/mol, NaBH_4 için 32,18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Oda sıcaklığında HGR değeri KBH_4 için 14,5 L/ g_{metal} dk, NaBH_4 için 16,4 L/ g_{metal} dk olarak bulunmuştur.
- Sonuçlar, katalizörün düşük aktivasyon enerjisi ve yüksek hidrojen üretim kapasitesi ile borhidrürlerin hidrolizinde etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir.

3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ manyetik nanokompozit katalizörü deneysel sonuçları

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Co-Cr}$ nanokompozit katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- NaBH_4 hidrolizinde yüksek katalitik aktivite sergilemiştir.
- Katalitik performans, NaOH ve NaBH_4 derişimi, katalizör miktarı ve sıcaklık gibi değişkenler dikkate alınarak optimize edilmiştir.
- Kinetik analizlerde Langmuir–Hinshelwood ve n'inci dereceden modeller kullanılmıştır.
- Aktivasyon enerjisi Langmuir–Hinshelwood modeline göre 23,60 kJ/mol, n'inci derece modele göre 20,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

- Optimum koşullarda hidrojen üretim hızı (HGR) 22,20 L/ g_{metal} dk olarak belirlenmiştir.
- Morfolojik analizler, 100–200 nm aralığında küresel partikül yapısı ortaya koymuştur.
- Fe₃O₄ çekirdeği sayesinde kazandırılan manyetik özellik, katalizörün reaksiyon sonrası hızlı ve kolay geri kazanılmasını sağlamıştır.
- Bu özellik, sistemin endüstriyel ölçekte sürekli reaktör uygulamaları için uygunluğunu güçlendirmiştir.

4. Fe₃O₄@Al₂O₃/Co–Cs manyetik nanokompozit katalizörü deneysel sonuçları

- Fe₃O₄@Al₂O₃/Co–Cs katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- Katalizör, yardımcı promotör olarak sezyum (Cs) elementi içermektedir.
- Deneyler %1 NaBH₄, %3 NaOH, 50 mg katalizör ve 30°C sıcaklık koşullarında yürütülmüştür.
- Bu koşullarda 17,24 L/ g_{metal} dk HGR değeri ve 26,65 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.
- FE-SEM görüntüleri, yığılmış nano tabakalardan oluşan karakteristik bir çiçek benzeri yüzey morfolojisi göstermiştir.
- BET analizleri, özgül yüzey alanını 127,60 m²/g, ortalama gözenek çapını ise 27,19 nm olarak ortaya koymuştur.
- Yeniden kullanılabilirlik deneylerinde, katalizör dört ardışık döngü sonunda aktivitesini korumuştur.
- Bu sonuçlar, Fe₃O₄@Al₂O₃/Co–Cs katalizörünün düşük aktivasyon enerjisiyle ılımlı koşullarda yüksek verimlilikle hidrojen üretebildiğini göstermektedir.

5. CeO₂@(Cr–Fe/Co) nanokompozit katalizörü deneysel sonuçları

- CeO₂@(Cr–Fe/Co) nanokompozit katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- NaBH₄ ve KBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde başarıyla kullanılmıştır.
- TEM analizleri, CeO₂ çekirdeği etrafında 8–16 nm kalınlığında (Cr–Fe/Co) kabuğuna sahip tipik bir çekirdek–kabuk yapısı göstermiştir.
- BET analizi, 27,19 nm ortalama gözenek çapı ile mezogözenekli bir yapı ortaya koymuştur.

- NaBH_4 hidrolizinde 13,05 L/ g_{metal} dk. HGR değeri ve 18,59 kJ/mol aktivasyon enerjisi; KBH_4 hidrolizinde ise 9,06 L/ g_{metal} dk. HGR değeri ve 30,02 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.
- Mezogözenekli yapı, reaktanların difüzyonunu kolaylaştırarak kütle transferini artırmış ve reaksiyon hızını yükseltmiştir.
- Elde edilen sonuçlar, katalizörün yüksek hidrojen üretim kapasitesine ve düşük enerji gereksinimine sahip etkili bir sistem olduğunu ortaya koymuştur.

6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ /(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü deneysel sonuçları

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeVO}_4$ /(Cr–Fe/Co) manyetik nanokompozit katalizörü hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.
- NaBH_4 hidrolizinde katalitik performansı değerlendirilmiştir.
- En yüksek hidrojen üretim aktivitesi %3 NaOH, %1 NaBH_4 , 100 mg katalizör ve 30°C işlem sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir.
- Bu koşullar altında hidrojen üretim hızı (HGR) 19,65 L/ g_{metal} dk., aktivasyon enerjisi ise 30,43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- FE-SEM görüntüleri, 60–70 nm aralığında yarı küresel morfolojiye sahip partiküller göstermiştir.
- BET analizleri, 46,34 m^2/g özgül yüzey alanı ve gözenekli yapının yüksek yüzey erişilebilirliği sunduğunu ortaya koymuştur.
- Katalizör beş ardışık döngü boyunca test edilmiş ve katalitik aktivitesinde anlamlı bir azalma gözlenmemiştir.
- Bu bulgular, katalizörün kararlı yapısı, yüksek yüzey alanı ve yeniden kullanılabilirliği ile hidrojen üretimi uygulamaları için umut verici bir aday olduğunu göstermektedir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, hidrojen depolama ve katalitik hidroliz süreçlerinin geliştirilmesine yönelik önemli bir temel oluşturmaktadır. Ancak sistemin endüstriyel uygulanabilirliğinin, uzun dönem kararlılığının ve reaksiyon mekanizmasının tam olarak aydınlatılabilmesi için ileri düzey deneysel ve hesaplamalı araştırmaların yürütülmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda gelecekte yapılacak çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sunulmaktadır:

- Katalizörlerin uzun süreli döngü testlerinin ve yarı sürekli reaktör sistemlerinde performanslarının değerlendirilmesinin, katalizörlerin endüstriyel ölçekte kararlılığını ve yeniden kullanılabilirliğini ortaya koyacağı düşünülmektedir.
- Gelecekte yapılacak çalışmalarda, katalizörlerin yüzey elektron yoğunluğu ve oksijen boşluğu dinamiklerinin in situ spektroskopik yöntemlerle (örneğin XPS, DRIFTS, Raman) izlenmesinin, reaksiyon mekanizmasının daha derinlemesine anlaşılmasına katkı sağlayacağı öngörülmektedir.
- NaBH_4 - KBH_4 karışımlarının veya bu bileşiklerin MgH_2 ve LiH gibi diğer hidrürlerle hibritleştirilmesinin, düşük sıcaklıkta hidrojen salınımını kolaylaştıracağı ve enerji verimliliğini artıracığı değerlendirilmektedir. Bu nedenle, bu ötektik veya hibrit sistemlerin sentezi ile faz davranışlarının ayrıntılı biçimde incelenmesi önerilmektedir.
- Katalizör sentezinde çevre dostu ve biyolojik yöntemlerin kullanılmasının, sürdürülebilir üretim açısından önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Hidrotermal sentez yöntemlerinin bitki özütleri veya yeşil indirgeme ajanları ile birleştirilmesinin, çevresel etkiyi azaltacağı ve yeşil kimya ilkelerine uygun yeni sentez yollarının geliştirilebileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Ababaii, M. A., Gilani, N., & Pasikhani, J. V. (2023). Hydrogen evolution from NaBH_4 solution using Cr-doped Ni–B metallic catalyst deposited on rice husk via electroless plating. *International Journal of Hydrogen Energy*, (51). 648–662.

Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 726–765.

Abdussalam-Mohammed, W., Ali, A. Q., & Errayes, A. O. (2020). Green chemistry: principles, applications, and disadvantages. *Chem. Methodol*, 4(4), 408–423.

Aceves, S. M., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, E., Ross, T. O., Weisberg, A. H., Brunner, T. C., & Kircher, O. (2010). High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1219–1226.

Adebisi, F. M. (2022). Air quality and management in petroleum refining industry: A review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4, 89–96.

Adeyeye, K., Ijumba, N., & Colton, J. (2020). Exploring the environmental and economic impacts of wind energy: a cost-benefit perspective. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 27, 718–731.

Adimule, V., Yallur, B. C., Pai, M. M., Batakurki, S. R., & Nandi, S. S. (2022). Biogenic synthesis of magnetic palladium nanoparticles decorated over reduced graphene oxide using piper betle petiole extract ($\text{Pd-rGO@Fe}_3\text{O}_4$ NPs) as heterogeneous hybrid nanocatalyst for applications in suzuki-miyaura coupling reactions of biphenyl compounds. *Topics in Catalysis*, 1–14.

Agarwal, T., Verma, S., & Gaurh, A. (2016). Issues and challenges of wind energy. 2016 *International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT)*, 67–72.

Ahmad, T., & Zhang, D. (2020). A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. *Energy Reports*, 6, 1973–1991.

Ahmed, M. H., Byrne, J. A., McLaughlin, J. A. D., Elhissi, A., & Ahmed, W. (2013). Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC. *Applied Surface Science*, 273, 507–514.

Akkus, M. S. (2022). Investigation of hydrogen production performance using nanoporous NiCr and NiV alloys in KBH_4 hydrolysis. *Energies*, 15(24), 9547.

Ali, F., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Enhanced H_2 generation from NaBH_4 hydrolysis and methanolysis by cellulose micro-fibrous cottons as metal templated catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6539–6550.

Alipour, Z., Rezaei, M., & Meshkani, F. (2014). Effects of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CO₂ reforming of methane. *Fuel*, 129, 197–203.

Al-Mokhalelati, K., Karabet, F., Allaf, A. W., Naddaf, M., & Al Lafi, A. G. (2023). Spectroscopic investigations to reveal synergy between polystyrene waste and paraffin wax in super-hydrophobic sand. *Scientific Reports*, 13(1), 9810.

Al-Shuhail, A., Bouzidi, Y., Al-Dossary, S., & Li, Y. (2020). Introduction to this special section: Middle East. *The Leading Edge*.

Alterary, S. S., & AlKhamees, A. (2021). Synthesis, surface modification, and characterization of Fe₃O₄@SiO₂ core@shell nanostructure. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 384–391.

Altinsoy, M., & Ceyhan, A. A. (2023). Synthesis of cobalt-doped catalyst for NaBH₄ hydrolysis using eggshell biowaste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(72), 28018–28033.

Ameen, F., Aygun, A., Seyrankaya, A., Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Kaynak, İ., Majrashi, N., Orfali, R., Dragoi, E. N., & Sen, F. (2023). Photocatalytic investigation of textile dyes and E. coli bacteria from wastewater using Fe₃O₄@MnO₂ heterojunction and investigation for hydrogen generation on NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Research*, 220, 115231.

Ammar, S. H., Elaibi, A. I., & Mohammed, I. S. (2020). Core/shell Fe₃O₄@ Al₂O₃-PMo magnetic nanocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants in an internal loop airlift reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101240.

Anantharaj, S., Karthik, P. E., & Noda, S. (2021). The significance of properly reporting turnover frequency in electrocatalysis research. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(43), 23051–23067.

Antarnusa, G., Nene, A., Umam, R., & Swastika, P. E. (2024). Controlling crystal habit and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles through the stirring velocity for bio-detection applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 38, 101123.

Apunda, M., & Nyangoye, B. O. (2017). *Challenges and opportunities of wind energy technology*.

Arathi, K., Nagashree, K. L., Rao, M. P., Raj, K., Shivakumar, P., & Nagaraju, D. H. (2024). CuO/Co₃O₄ heterojunctions for catalytic nitroarenes reduction and oxygen evolution reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, 113106.

Asadbegi, S., Bodaghifard, M. A., & Mobinikhaledi, A. (2020). Poly N, N-dimethylaniline-formaldehyde supported on silica-coated magnetic nanoparticles: a novel and retrievable catalyst for green synthesis of 2-amino-3-cyanopyridines. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 1629–1643.

Avci, A. K., & Önsan, Z. I. (2024). *Catalysts*. (139-191). Elsevier.

Babanova, O. A., Soloninin, A. V., Stepanov, A. P., Skripov, A. V., & Filinchuk, Y. (2010). Structural and dynamical properties of NaBH₄ and KBH₄: NMR and synchrotron X-ray diffraction studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(8), 3712–3718.

Bajohr, S., Bargende, M., Block, T., Brellochs, J., Eichlseder, H., Frick, V., Gosda, H., Graf, F., Hammer, E., & Hochi, J. (2016). Natural Gas and Renewable Methane. In *Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains: Future Strategies for a Climate-Neutral Mobility* (pp. 49–227). Springer.

Bancroft, G., Nesbitt, H., Ho, R., Shaw, D., Tse, J., & Biesinger, M. (2009). Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si 2p and O 1s linewidths in silicates. *Physical Review B*, 80, 75405.

Bancroft, W. D. (1933). Wilhelm Ostwald, the great protagonist. Part II. *Journal of Chemical Education*, 10(10), 609.

Bandal, H. A., Jadhav, A. R., & Kim, H. (2017). Cobalt impregnated magnetite-multiwalled carbon nanotube nanocomposite as magnetically separable efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 1057–1067.

Barbosa, G. do N., Graeff, C. F. de O., & Oliveira, H. P. (2005). Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films. *Eclética Química*, 30, 7–15.

Baye, A., Abebe, M., Appiah-Ntiamoah, R., & Kim, H. (2019). Engineered iron-carbon-cobalt (Fe₃O₄@C-Co) core-shell composite with synergistic catalytic properties towards hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 273–284.

Baytar, O., Ekinçi, A., Şahin, Ö., & Kutluay, S. (2023). Green synthesis of NiO from watermelon seed shell extract for the evaluation of H₂ production from NaBH₄ hydrolysis and photocatalytic reduction of methylene blue. *Materials Science and Engineering: B*, 296, 116704.

Baytar, O., Izgi, M. S., Horoz, S., Sahin, O., & Nar, S. (2019). Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Dig J Nanomater Biostruct*, 14(3), 673–681.

Baytar, O., Şahin, Ö., Genli, N., & Ekinçi, A. (2024). Green synthesis of Co-based nanoparticles from Rheum ribes shell extract and determination of the effect of their activity on sodium borohydride hydrolysis. *Ionics*, 30(9), 5789–5803.

Behr, A., & Neubert, P. (2012). *Applied homogeneous catalysis*. John Wiley & Sons.

Bera, A., & Kumar, S. (2024). *Subsurface Hydrogen Energy Storage: Current Status, Prospects, and Challenges*.

Bhole, R., Gonsalves, D., Murugesan, G., Narasimhan, M. K., Srinivasan, N. R., Dave, N., Varadavenkatesan, T., Vinayagam, R., Govarthanan, M., & Selvaraj, R. (2023). Superparamagnetic spherical magnetite nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic potential. *Applied Nanoscience*, 13(9), 6003–6014.

Bierkens, J., & Geerts, L. (2014). Environmental hazard and risk characterisation of petroleum substances: a guided “walking tour” of petroleum hydrocarbons. *Environment International*, 66, 182–193.

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

Breeze, P. (2016). *The Natural Gas Resource*. 9–19.

Buonocore, J., Reka, S., Yang, D., Chang, C., Roy, A., Thompson, T., Lyon, D., McVay, R., Michanowicz, D., & Arunachalam, S. (2023). Air pollution and health impacts of oil & gas production in the United States. *Environmental Research: Health*, 1.

Bu, Y., Liu, J., Cai, D., Huang, P., Wei, S., Luo, X., Liu, Z., Xu, F., Sun, L., & Wei, X. (2023). Magnetic recyclable catalysts with dual protection of hollow Co/N/C framework and surface carbon film for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 938, 168495.

Bu, Y., Liu, J., Chu, H., Wei, S., Yin, Q., Kang, L., Luo, X., Sun, L., Xu, F., & Huang, P. (2021a). Catalytic hydrogen evolution of NaBH₄ hydrolysis by cobalt nanoparticles supported on bagasse-derived porous carbon. *Nanomaterials*, 11(12), 3259.

Caglar, A., Kaya, S., Saka, C., Yildiz, D., & Kivrak, H. (2024). Investigation of electrooxidation and methanolysis of sodium borohydride on activated carbon supported Co catalysts from poplar sawdust. *International Journal of Hydrogen Energy*, 75, 171–178.

Cao, W., Chen, Z., Gao, T., Zhou, D., Leng, X., Niu, F., Zhu, Y., Qin, L., Wang, J., & Huang, Y. (2016). Rapid synthesis of single-phase bismuth ferrite by microwave-assisted hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 175, 1–5.

Castleden, W., Shearman, D., Crisp, G., & Finch, P. (2011). The mining and burning of coal: effects on health and the environment. *Medical Journal of Australia*, 195.

Ceyhan, A. A., Edebali, S., & Fangaj, E. (2020). A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34761–34772.

Chahal, S., Singh, S., Devi, S., Kumar, V., Kumar, S., Devi, S., & Kumar, P. (2024). Preparation of CeO₂@ AC and CeO₂@NF nanocomposites for waste water treatment. *Diamond and Related Materials*, 149, 111643.

Chakroborty, S., Malviya, J., Mishra, D. R., Mishra, N. P., Panda, B. S., Panda, A. R., Mohapatra, S. S., Yadav, S., & Gupta, D. (2024). A detailed investigation and catalytic

application of gold nanoparticles towards synthesis of N & O-heterocycles. *Topics in Catalysis*, 67(1), 123–139.

Chang, J., Tian, H., & Du, F. (2014). Investigation into hydrolysis and alcoholysis of sodium borohydride in ethanol–water solutions in the presence of supported Co–Ce–B catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), 13087–13097.

Channei, D., Inceesungvorn, B., Wetchakun, N., & Phanichphant, S. (2014). Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/CeO₂ core–shell magnetic and their application as photocatalyst. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(10), 7756–7762.

Chao, B., & Klebanoff, L. (2012). Hydrogen storage in interstitial metal hydrides. *Hydrogen Storage Technology, Materials and Applications*, 109.

Chen, B., Chen, S., Bandal, H. A., Appiah-Ntiamoah, R., Jadhav, A. R., & Kim, H. (2018). Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(19), 9296–9306.

Chen, H.-I., & Chang, H.-Y. (2005). Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation. *Solid State Communications*, 133(9), 593–598.

Chen, X., Wang, X., & Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048–1058.

Chen, Y., & Jin, H. (2020). Fabrication of amorphous Co–Cr–B and catalytic sodium borohydride hydrolysis for hydrogen generation. *Journal of Materials Research*, 35(3), 281–288.

Chen, Y., & Nan, J. (2023). A strategy to alleviate membrane fouling by optimizing the structure of the cake layer formed by flocs deposited directly on the membrane in the ultrafiltration process through coagulation and nanoscale Fe₃O₄/Fe₃O₄@SiO₂ load. *Journal of Membrane Science*, 680, 121729.

Chiche, P. (1984). Coal Properties, Resources and Utilization. In *Magnetic Resonance: Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy* (pp. 287–323). Springer.

Chikate, R. C., Petkar, D. R., Kadu, B. S., & Jakhade, A. P. (2020). Fe–Ni/MMT nanocomposites as efficient H₂ generation catalyst: Tandem approach towards one-pot synthesis of secondary amines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 31798–31811.

Chin, S. X., Vincent, J., Razak, N. F., Daud, N., Chowdhury, S., Wongchoosuk, C., & Chia, C. H. (2025). Advancements and challenges in sodium borohydride hydrogen storage: A comprehensive review of hydrolysis, regeneration, and recycling technologies. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 17(1).

Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N., & Li, X. (2012). Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Ag}$ magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 383(1), 96–102.

Christian, M. L., & Aguey-Zinsou, K.-F. (2012). Core-shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH_4 . *ACS Nano*, 6(9), 7739–7751.

Cloutier, C. R., Alfantazi, A., & Gyenge, E. (2007). *Physicochemical properties of alkaline aqueous sodium metaborate solutions*.

Cvejn, D., Starukh, H., Koštejn, M., Peikertová, P., & Praus, P. (2024). On mechanism of the synthesis of boron-doped graphitic carbon nitride. *Materials Today Chemistry*, 39, 102157.

Dai, N., Feng, J., Wang, Z., Jiang, T., Sun, W., Qiao, J., & Sun, K. (2013). Synthesis and characterization of B-site Ni-doped perovskites $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) as cathodes for SOFCs. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14147–14153.

Dai, P., Yao, Y., Hu, E., Xu, D., Li, Z., & Wang, C. (2021). Self-assembled ZIF-67@graphene oxide as a cobalt-based catalyst precursor with enhanced catalytic activity toward methanolysis of sodium borohydride. *Applied Surface Science*, 546, 149128.

Daliran, S., Oveisi, A. R., Peng, Y., López-Magano, A., Khajeh, M., Mas-Ballesté, R., Alemán, J., Luque, R., & Garcia, H. (2022). Metal-organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C–H bond activation and functionalization reactions. *Chemical Society Reviews*, 51(18), 7810–7882.

Davis Cortina, M., Romero de Terreros Aramburu, M., Neves, A. M., Hurtado, L., Jepsen, J., & Ulmer, U. (2024). The Integration of Thermal Energy Storage Within Metal Hydride Systems: A Comprehensive Review. *Inorganics*, 12(12), 313.

Deivayanai, V. C., Karishma, S., Thamarai, P., Saravanan, A., & Yaashikaa, P. R. (2025). Artificial neural network modeling for adsorption of Congo red and methylene blue dye removal using pineapple waste-mediated magnetic nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 15(2), 9.

Demirci, U. B., & Miele, P. (2014). Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7–8), 707–716.

Derkaoui, I., Khenfouch, M., Elmokri, I., Mothudi, B. M., Dhlamini, M. S., Moloi, S. J., Zorkani, I., Jorio, A., & Maaza, M. (2017). Structural and optical properties of hydrothermally synthesized vanadium oxides nanobelts. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 186(1), 012007.

De, S., Mishra, S., Poonguzhali, E., Rajesh, M., & Tamilarasan, K. (2020). Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical

composition analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 795–803.

Ding, C., Gao, Z., Wang, J., Ma, L., Shangguan, J., Yuan, Q., Zhao, M., & Zhang, K. (2021). The coralline cobalt oxides compound of multiple valence states deriving from flower-like layered double hydroxide for efficient hydrogen generation from hydrolysis of NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(2), 2390–2404.

Doelsch, E., Stone, W. E. E., Petit, S., Masion, A., Rose, J., Bottero, J.-Y., & Nahon, D. (2001). Speciation and crystal chemistry of Fe (III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO_4 ligands. 2. Characterization of Si–Fe aggregates by FTIR and ^{29}Si solid-state NMR. *Langmuir*, 17(5), 1399–1405.

Dolgov, A., Lopaev, D., Lee, C. J., Zoethout, E., Medvedev, V., Yakushev, O., & Bijkerk, F. (2015). Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source. *Applied Surface Science*, 353, 708–713.

Dong, G., Wang, G., Han, H., & Ru, X. (2007). Catalytic hydrolysis of kalium borohydride using CoTiO_3 /cordierite. *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, 6423, 1442–1447.

Dong, W., & Dunn, B. (1998). Sol–gel synthesis of monolithic molybdenum oxide aerogels and xerogels. *Journal of Materials Chemistry*, 8(3), 665–670.

Dönmez, F., Kiren, B., & Ayas, N. (2022). Investigation of Hydrogen Production from Sodium Borohydride in the Presence of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1050(1), 012012.

Doweidar, H., El-Damrawi, G., & El Agammy, E. F. (2014). Structural correlations in $\text{BaO-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses as inferred from FTIR spectra. *Vibrational Spectroscopy*, 73, 90–96.

Dragan, M. (2022). Hydrogen storage in complex metal hydrides NaBH_4 : hydrolysis reaction and experimental strategies. *Catalysts*, 12(4), 356.

Duan, X., Wang, X., Yu, F., & Liu, X. (2012). Effects of Co content and annealing temperature on the structure and optical properties of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 137(2), 652–659.

Duman, S., Bulent, K., Fatma, C. A. F., Osman, K. O. K., & Tuzun, I. (2024). Magnetite Fe_3O_4 nanoparticles impregnated on *Chlorella vulgaris* microalgae: Its role in obtaining hydrogen from the sodium borohydride-hydrolysis. *Algal Research*, 84, 103745.

Dupont, J. (2019). In My Element: Hydrogen: The Mother Atom. *Chemistry-A European Journal*, 25(14).

- Durbin, D. J., & Malardier-Jugroot, C. (2013). Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14595–14617.
- Ece, M. Ş., Ekinçi, A., Kutluay, S., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2021). Facile synthesis and comprehensive characterization of Ni-decorated amine groups-immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles having enhanced solar cell efficiency. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 18192–18204.
- Ece, M. S., Kutluay, S., Şahin, O., & Horoz, S. (2020). Development of novel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@1,4\text{-DAAQ}$ magnetic nanoparticles with outstanding VOC removal capacity: characterization, optimization, reusability, kinetics, and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(48), 21106–21123.
- Ecer, Ü., Zengin, A., & Şahan, T. (2023). Hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis catalyzed by cobalt (0)-Deposited cross-linked polymer brushes: Optimization with an experimental design approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(34), 12814–12825.
- Ekinçi, A., Genli, N., Şahin, Ö., & Baytar, O. (2023). Facile “Green” synthesis of a novel Co–W–B catalyst from Rheum ribes shell extract and its effect on sodium borohydride hydrolysis: Kinetic mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Ekinçi, A., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2022). Kinetics of catalytic hydrolysis of NaBH_4 solution: Ni-La-B catalyst. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58(1), 113–121.
- Elfadl, A. A., Bashal, A. H., Habeeb, T. H., Khalafalla, M. A. H., Alkayal, N. S., & Khalil, K. D. (2023). Preparation, Characterization, Dielectric Properties, and AC Conductivity of Chitosan Stabilized Metallic Oxides CoO and SrO: Experiments and Tight Binding Calculations. *Polymers*, 15(20), 4132.
- Erat, N., Bozkurt, G., & Özer, A. (2022). Co/CuO–NiO– Al_2O_3 catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(58), 24255–24267.
- Ertl, G. (2001). Heterogeneous catalysis on the atomic scale. *The Chemical Record*, 1(1), 33–45.
- Ertl, G., & Freund, H. (1999). Catalysis and surface science. *Physics Today*, 52(1), 32–38.
- Etezadi, R., Wang, R., & Tsotsis, T. T. (2025). Hydrogen, a versatile chemical for the future: Applications and production methods. *AIChE Journal*, 71(2), e18645.
- Evans, R. (2007). *Fueling Our Future: Renewable energy sources*. 81–114.
- Falek, W., Takouachet, R., Benali-Cherif, R., Baaziz, S., & Benali-Cherif, N. (2024). Exploring a new creatininium crystalline salt with succinic acid organic counterion: Structural establishment, spectroscopic analysis and theoretical simulation. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111806.

Fanchi, J. R. (2023). *Energy In The 21st Century: Energy In Transition*. World Scientific.

Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S., & 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., & 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.

Fang, D., He, F., Xie, J., & Xue, L. (2020). Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 35, 711–718.

Farahmandjou, M., Zarinkamar, M., & Firoozabadi, T. P. (2016). Synthesis of Cerium Oxide (CeO₂) nanoparticles using simple CO-precipitation method. *Revista Mexicana de Física*, 62(5), 496–499.

Farghali, M., Osman, A. I., Mohamed, I. M. A., Chen, Z., Chen, L., Ihara, I., Yap, P.-S., & Rooney, D. W. (2023). Strategies to save energy in the context of the energy crisis: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(4), 2003–2039.

Farouk, M., Samir, A., Ibrahim, A., Farag, M. A., & Solieman, A. (2020). Raman, FTIR studies and optical absorption of zinc borate glasses containing WO₃. *Applied Physics A*, 126, 1–8.

Fayazi, M., Ghanei-Motlagh, M., & Karami, C. (2022). Application of magnetic nanoparticles modified with L-cysteine for pre-concentration and voltammetric detection of copper (II). *Microchemical Journal*, 181, 107652.

Felderhoff, M., Weidenthaler, C., von Helmolt, R., & Eberle, U. (2007). Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21), 2643–2653.

Feliczak-Guzik, A., Szczyglewska, P., & Nowak, I. (2024). Advanced nanostructured materials for heterogeneous catalysis—past, present and future. In *Advances in Catalysts Research* (pp. 23–59). Springer.

Fernandes, R., Patel, N., & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co–B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1–2), 68–74.

Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., & Calliari, L. (2012). Co–Mo–B–P Alloy with Enhanced Catalytic Properties for H₂ Production by Hydrolysis of Ammonia Borane. *Topics in Catalysis*, 55, 1032–1039.

- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Jaiswal, R., & Kothari, D. C. (2012). Dehydrogenation of ammonia borane with transition metal-doped Co–B alloy catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2397–2406.
- Fernandes, R., Patel, N., Paris, A., Calliari, L., & Miotello, A. (2013). Improved H₂ production rate by hydrolysis of Ammonia Borane using quaternary alloy catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3313–3322.
- Fernandes, V. R., Pinto, A., & Rangel, C. M. (2010). Hydrogen production from sodium borohydride in methanol–water mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18), 9862–9868.
- Fouad, O. A., Makhlof, S. A., Ali, G. A. M., & El-Sayed, A. Y. (2011). Cobalt/silica nanocomposite via thermal calcination-reduction of gel precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1–2), 70–76.
- Francis, M. K., Rajesh, K., Bhargav, P. B., & Ahmed, N. (2023). Binder-free phosphorus-doped MoS₂ flexible anode deposited on carbon cloth for high-capacity Li-ion battery applications. *Journal of Materials Science*, 58(9), 4054–4069.
- Frankcombe, T. J., & Liu, Y. (2023). Interpretation of oxygen 1s X-ray photoelectron spectroscopy of ZnO. *Chemistry of Materials*, 35(14), 5468–5474.
- Furutani, Y., Shimizu, H., Asai, Y., Oiki, S., & Kandori, H. (2015). Specific interactions between alkali metal cations and the KcsA channel studied using ATR-FTIR spectroscopy. *Biophysics and Physicobiology*, 12, 37–45.
- Gano, Z. S., Audu, E. A., Osigbesan, A. A., Ade-Ajayi, A. F., & Barminas, J. T. (2024). Novel mesoporous iron oxide synthesized from naturally occurring magnetic sand: A potential and promising catalyst for chemical processes. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111854.
- Garg, R., Anand, N., & Kumar, D. (2016). Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. *Renewable Energy*, 96, 167–171.
- Gasparotto, J., & Martinello, K. (2020). *Coal as an energy source and its impacts on human health*.
- Gautam, A., & Saini, R. (2020). A review on technical, applications and economic aspect of packed bed solar thermal energy storage system. *Journal of Energy Storage*, 27, 101046.
- Ghorbani, B., Zendejboudi, S., Saady, N. M. C., & Dusseault, M. B. (2023). Hydrogen storage in North America: Status, prospects, and challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109957.
- Ghosh, B., Sarma, S., Pontsho, M., & Ray, S. C. (2018). Tuning of magnetic behaviour in nitrogenated graphene oxide functionalized with iron oxide. *Diamond and Related Materials*, 89, 35–42.

Gladkova, O. L., Parkhats, M. V, Gorbachova, A. N., & Terekhov, S. N. (2010). FTIR spectra and normal-mode analysis of chlorin e6 and its degradation-induced impurities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(3–4), 388–394.

Gosalvez, M. A., & Alberdi-Rodriguez, J. (2018). A microscopic perspective on heterogeneous catalysis. *ArXiv Preprint ArXiv:1812.11398*.

Golabiazar, R., Sabr, M. R., Ali, A. A., Qadr, N. S., Rahman, R. S., Othman, K. I., Khalid, K. M., Musa, S. J., & Hamadammin, B. J. (2022). Investigation and characterization of biosynthesized green adsorbent CuO NPs and CuO/Fe₃O₄ NCs using Adiantum CV leaf for removal MO dye and Cr (VI) metal ions: thermodynamic, kinetic, and antibacterial studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(7), 3135–3153.

Grimm, F., Russell, W., Luo, Y.-S., Iwata, Y., Chiu, W., Roy, T., Boogaard, P., Ketelslegers, H., & Rusyn, I. (2017). Grouping of Petroleum Substances as Example UVCBs by Ion Mobility-Mass Spectrometry to Enable Chemical Composition-Based Read-Across. *Environmental Science & Technology*, 51 12, 7197–7207.

Gu, G., Ma, T., Chen, F., Han, C., Li, H., & Xu, F. (2023). Controlling electromagnetic and mechanical behaviors of geopolymer matrix with nano-SiO₂@ Fe₃O₄ magnetofluid for soft magnetic applications. *Cement and Concrete Composites*, 105370.

Guo, L., Zhang, K., Shen, H., Wang, C., Zhao, Q., Wang, D., Fu, F., & Liang, Y. (2019). Magnetically recyclable Fe₃O₄@SiO₂/Bi₂WO_{6-x}F_{2x} photocatalyst with well-designed core-shell nanostructure for the reduction of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*.

Gupta, D., & Saxena, K. (2019). Prediction and Analysis of Ecological Climatic Conditions (Humidity/Temperature) of Different Countries Fly-Ash Using Data Mining Techniques. *Next Generation Computing Technologies on Computational Intelligence: 4th International Conference, NGCT 2018, Dehradun, India, November 21–22, 2018, Revised Selected Papers 4*, 26–37.

Gürer, U., & Yilmaz, E. (2021). Investigation of Electrical Characteristics and Surface Morphology of Vanadium Oxide-Vo 2 Mos Devices. *RAP Conf. Proc*, 5, 11–14.

Gürsan, C., & Gooyert, V. (2020). The systemic impact of a transition fuel: Does natural gas help or hinder the energy transition? *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 110552.

Habib, S., Khan, A., Ismail, S. M., Shakoor, R. A., Kahraman, R., & Ahmed, E. M. (2023). Polymeric smart coatings containing modified capped halloysite nanotubes for corrosion protection of carbon steel. *Journal of Materials Science*, 58(15), 6803–6822.

Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons.

Hallam, P. M., Gómez-Mingot, M., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2012). Facile synthetic fabrication of iron oxide particles and novel hydrogen superoxide supercapacitors. *Rsc Advances*, 2(16), 6672–6679.

Hannauer, J., Demirci, U. B., Pastor, G., Geantet, C., Herrmann, J. M., & Miele, P. (2010). Hydrogen release through catalyzed methanolysis of solid sodium borohydride. *Energy & Environmental Science*, 3(11), 1796–1803.

Hansu, T. A. (2023). Exergy and energy analysis of hydrogen production by the degradation of sodium borohydride in the presence of novel Ru based catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(18), 6778–6787.

Hansu, T. A., & Özarslan, S. (2022). Katalizör Olarak PtAu/CNT Nanokompozit Kullanılarak Sodyum Borhidrür ve Potasyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1657–1664.

Hasan, M. M. U., Hossain, S., Mofijur, M., Kabir, Z., Badruddin, I., Khan, T. Y., & Jassim, E. (2023). Harnessing Solar Power: A Review of Photovoltaic Innovations, Solar Thermal Systems, and the Dawn of Energy Storage Solutions. *Energies*.

Hassan, Q., Viktor, P., Al-Musawi, T. J., Ali, B. M., Algburi, S., Alzoubi, H. M., Al-Jiboory, A. K., Sameen, A. Z., Salman, H. M., & Jaszczur, M. (2024). The renewable energy role in the global energy Transformations. *Renewable Energy Focus*, 48, 100545.

Hebbaz, A., Belhani, M., & Tahraoui, T. (2024). Synthesis of cerium-doped magnesium spinel ferrites and study of their physical properties for photocatalytic applications under sunlight irradiation. *Applied Physics A*, 130(2), 94.

Hendryx, M., Zullig, K., & Luo, J. (2020). Impacts of Coal Use on Health. *Annual Review of Public Health*.

Herbert, G., Iniyar, S., Sreevalsan, E., & Rajapandian, S. (2007). A review of wind energy technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 1117–1145.

Herschlag, D., & Pinney, M. M. (2018). Hydrogen bonds: simple after all? *Biochemistry*, 57(24), 3338–3352.

Homogen, M. (2018). Synthesis and physicochemical properties of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) as potential solid support for homogeneous catalysts. *Malays. J. Anal. Sci*, 22, 768–774.

Hong, R. Y., Zhang, S. Z., Di, G. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., Ding, J., & Wei, D. G. (2008). Preparation, characterization and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ core/shell magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 43(8–9), 2457–2468.

Huang, B., Yu, D., Sheng, Z., & Yang, L. (2017). Novel $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ core-shell nanostructure catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Journal of Environmental Sciences*, 55, 129–136.

Huang, L., Jiao, C., Wang, L., Huang, Z., Liang, F., Liu, S., Wang, Y., Zhang, H., & Zhang, S. (2017). Preparation of Rh/Ag bimetallic nanoparticles as effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of KBH_4 . *Nanotechnology*, 29(4), 044002.

Huang, M., Ouyang, L., Liu, J., Wang, H., Shao, H., & Zhu, M. (2017). Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of Mg doped with flower-like MoS₂ for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 365, 273–281.

Huang, R., Ma, X., Li, X., Guo, L., Xie, X., Zhang, M., & Li, J. (2018). A novel ion-imprinted polymer based on graphene oxide-mesoporous silica nanosheet for fast and efficient removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 544–553.

Huang, Y.-H., Su, C.-C., Wang, S.-L., & Lu, M.-C. (2012). Development of Al₂O₃ carrier-Ru composite catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ hydrolysis. *Energy*, 46(1), 242–247.

Huang, Y., Wang, K., Cui, L., Zhu, W., Asiri, A. M., & Sun, X. (2016). Effective hydrolysis of sodium borohydride driven by self-supported cobalt oxide nanorod array for on-demand hydrogen generation. *Catalysis Communications*, 87, 94–97.

Huang, Y., Zhang, S. L., Lu, X. F., Wu, Z., Luan, D., & Lou, X. W. (2021). Trimetallic spinel NiCo_{2-x}Fe_xO₄ nanoboxes for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution. *Angewandte Chemie*, 133(21), 11947–11952.

Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, L., Ding, H., Li, C., Tian, Y., Shi, X., & Gao, H.-J. (2011). Core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe₃O₄ seeds. *Nanoscale*, 32, 701–705.

Huynh, K., Napolitano, K., Wang, R., Jessop, P. G., & Davis, B. R. (2013). Indirect hydrolysis of sodium borohydride: Isolation and crystallographic characterization of methanolysis and hydrolysis by-products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5775–5782.

İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., & Kazıcı, H. Ç. (2020). CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34857–34866.

İzgi, M. S., Ece, M. Ş., Kazıcı, H. Ç., Şahin, Ö., & Onat, E. (2020). Hydrogen production by using Ru nanoparticle decorated with Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell microspheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30415–30430.

Jacob, A. G., Wahab, R. A., & Misson, M. (2021). Operational stability, regenerability, and thermodynamics studies on biogenic silica/magnetite/graphene oxide nanocomposite-activated *Candida rugosa* Lipase. *Polymers*, 13(21), 3854.

Jafarinejad, S. (2017). *Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Protection Options, and Regulations*. 85–116.

Jain, S. K., & Dhabas, P. C. (2020). Renewable Energy Sources. *Microgrids*.

Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E., Kim, H.-J., Nam, S.-W., Oh, I.-H., Hong, S.-A., & Kim, S. H. (2005). A study on hydrogen generation from NaBH_4 solution using the high-performance Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*, 144(1), 129–134.

Jheeta, K. S., & Jain, D. C. (2007). Investigation of coordination geometry around iron in annealed sapphire (Al_2O_3) using PL, XRD, XAS and FTIR techniques. *African Physical Review*, 1(2), 56–66.

Jiang, J., Sun, F., Zhou, S., Hu, W., Zhang, H., Dong, J., Jiang, Z., Zhao, J., Li, J., & Yan, W. (2018). Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium co-doped nickel (oxy) hydroxide. *Nature Communications*, 9(1), 2885.

Jiao, W., Su, Q., Ge, J., Dong, S., Wang, D., Zhang, M., Ding, S., Du, G., & Xu, B. (2021). Mo_2C quantum dots decorated ultrathin carbon nanosheets self-assembled into nanoflowers toward highly catalytic cathodes for Li- O_2 batteries. *Materials Research Bulletin*, 133, 111020.

Jia, X., Sang, Z., Sun, L., Xu, F., Pan, H., Zhang, C., Cheng, R., Yu, Y., Hu, H., & Kang, L. (2022). Graphene-modified Co-BP catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *Nanomaterials*, 12(16), 2732.

Jia, Z., Zhang, J., Lv, F., Hou, Y., Liu, J., Yu, S., Liu, S., Li, L., & Liu, Y. (2023). Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}/\text{Ni}$ microspheres for enhanced electromagnetic wave absorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 622, 122659.

Jumbo, J. A., Ordinioha, B., Mmom, P., Okokon, E., Teere, M. B., & Tamunomiegbam, A. (2023). Environmental and Health Impacts of Crude Oil Exploration in the Niger Delta. *Journal of Environment*.

Kabeyi, M. (2019). *Geothermal Electricity Generation, Challenges, Opportunities and Recommendations*. 5, 53–95.

K.A.Khan, Manir, S., Islam, M., Jahan, S., Hassan, L., & Ali, M. (2018). Studies on Nonconventional Energy Sources for Electricity Generation. *International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education*, 4, 229–244.

Kalantari, E., Khalilzadeh, M. A., & Zareyee, D. (2021). Effective reduction of Cr (VI) and organic dyes using Pd NPs/ Fe_3O_4 @nanocellulose as a recoverable catalyst in aqueous media. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(1), 319–330.

Kalhor, M., Bigdeli, M., & Moghanian, H. (2023). Ni@zeolite- Fe_3O_4 supported 4-methylpyridinium ionic liquid: design and application as a new multi-functional and magnetically catalytic nanosystem in three-component synthesis of 4-aryl oxazolones. *Research on Chemical Intermediates*, 49(12), 5375–5394.

Kamakshi, T., Sundari, G. S., Erothu, H., & Singh, R. S. (2019). Effect of nickel dopant on structural morphological and optical characteristics of Fe_3O_4 nanoparticles. *Rasayan J. Chem*, 12(2), 531–536.

- Kanwal, Z., Raza, M. A., Manzoor, F., Riaz, S., Jabeen, G., Fatima, S., & Naseem, S. (2019). A comparative assessment of nanotoxicity induced by metal (silver, nickel) and metal oxide (cobalt, chromium) nanoparticles in *Labeo rohita*. *Nanomaterials*, 9(2), 309.
- Karaca, A. E., & Dincer, I. (2020). Hydrogen energy related research and development efforts in Canada: A perspective. In *International Journal of Energy Research* (Vol. 44, Issue 12, pp. 9246–9253). Wiley Online Library.
- Karakaya, Ş., Pehlivan, E., & Ceyhan, A. A. (2024). Preparation of an efficient and reusable cobalt doped vermiculite ore catalyst for hydrogen production from sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 73, 282–293.
- Kaur, H. (2024). A Review on Natural Gas Origin and Composition. *International Journal of Innovative Science and Research Technology (IJISRT)*.
- Kaya, C. (2024). Sodium Borohydride (NaBH_4) as a Maritime Transportation Fuel. *Hydrogen*, 5(3), 540–558.
- Kaya, C., Özdemir, J. H., Elçiçek, H., Özdemir, O. K., Kökkülünk, G., & Ünlügençoğlu, K. (2023). Enhancing the efficiency of sodium borohydride hydrolysis with a novel CoB-Triton catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., & Han, S. (2015). Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co–B nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(23), 7308–7317.
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., & Han, S. (2015). Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co–B nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(23), 7308–7317.
- Keskin, M. S., & Ağırtaş, M. S. (2023). Hydrogen production performance and kinetic behavior from sodium borohydride hydrolysis with TiO_2 -supported Co-Mo-B catalyst. *Ionics*, 29(9), 3713–3721.
- Keskin, M. S., Horoz, S., Şahin, Ö., & Kutluay, S. (2024). Development of Al_2O_3 -supported nanobimetallic Co-La-B catalyst for boosting hydrogen release via sodium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1–11.
- Khai, T., Na, H., Kwak, D., Kwon, Y., Ham, H., Shim, K., & Kim, H.-W. (2012). Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*, 211, 369–377.
- Khatamian, M., Dastar, E., Fazli-Shokouhi, S., & Hosseini Nami, S. (2023). Synthesis of pure nano Cr_2O_3 from chromite ore by a novel method and investigation of its composites with bentonite for their photocatalytic properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(11), 2805–2819.

- Kheradmandfard, M., Kharazi, A. Z., Javanmard, S. H., Minouei, H., Rahimzadeh, R., & Kim, D.-E. (2024). Architecting ultra-thin SiO₂ shell for high magnetic performance of Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 168, 112845.
- Khodadadi, A., Talebtash, M. R., & Farahmandjou, M. (2022). Effect of PVA/PEG-coated Fe₃O₄ nanoparticles on the structure, morphology and magnetic properties. *Physical Chemistry Research*, 10(4), 537–547.
- Khokhryakov, A. A., Paivin, A. S., Barbin, N. M., & Vatolin, N. A. (2008). IR emission spectra of carbonate-chloride melts 2CsCl-NaCl-Cs₂CO₃ containing lithium and beryllium ions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53, 407–411.
- Khoshtam, M., & Salimijazi, H. (2021). Synthesis and characterization of magnetic-photocatalytic Fe₃O₄/SiO₂/α-Fe₂O₃ nano core-shell. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101322.
- Kılınç, D., & Şahin, Ö. (2019). Al₂O₃ based Co-Schiff Base complex catalyst in hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(53), 28391–28401.
- Kılınç, D., & Sahin, O. (2020). High volume hydrogen evolution from KBH₄ hydrolysis with palladium complex catalyst. *Renewable Energy*, 161, 257–264.
- Kılınç, D., & Şahin, Ö. (2024). Effective polymer decoration on nickel-imine complex to enhance catalytic hydrogen evolution. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 12(1), 37–52.
- Kluz-Barłowska, M., Kluz, T., Paja, W., Pancerz, K., Łączyńska-Madera, M., Miziak, P., Cebulski, J., & Depciuch, J. (2024). FT-Raman and FTIR spectroscopy as a tools showing marker of platinum-resistant phenomena in women suffering from ovarian cancer. *Scientific Reports*, 14(1), 11025.
- Kobayashi, Y., Sato, M., Yamada, Y., Kubo, M. K., Mihara, M., Sato, W., Nagatomo, T., Miyazaki, J., Okazawa, A., & Sato, S. (2022). Chemical species of localized Fe atoms in solid hydrogen using in-beam Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 243(1), 13.
- Kojima, Y., Ichikawa, T., & Fujii, H. (2009). *Fuels – hydrogen storage | Complex Hydrides*. 473–483.
- Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625–1638.
- Küçük, İ., & Biçiçi, H. (2024). Adsorption of malachite green into potato peel: nonlinear isotherm and kinetic. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 12(1), 150–161.
- Kumar, A., Babu, S., Karakoti, A. S., Schulte, A., & Seal, S. (2009). Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles: role of vacancy and oxidation states. *Langmuir*, 25(18), 10998–11007.

Kumar, L., Ahmed, J., Assad, E. H., & Hasanuzzaman, M. (2022). Prospects and Challenges of Solar Thermal for Process Heating: A Comprehensive Review. *Energies*.

Kumar, L., Hasanuzzaman, Md., & Rahim, N. (2019). Global advancement of solar thermal energy technologies for industrial process heat and its future prospects: A review. *Energy Conversion and Management*.

Kumar, R. S., Kim, E., & Cornelius, A. L. (2008). Structural phase transitions in the potential hydrogen storage compound KBH_4 under compression. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8452–8457.

Kunz, S. L., Roy, S. C., Bredow, T., Schwarz, U., & Glaum, R. (2021). Kinetically Controlled Reduction of β -Vanadyl (V) Orthophosphate: Synthesis and Characterization of New Metastable Polymorphs of Vanadium (III) Phosphate. *Inorganic Chemistry*, 61(1), 507–519.

Kutluay, S., Şahin, Ö., & Ece, M. Ş. (2022). Fabrication and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{perlite}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{perlite}@ \text{SiO}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{perlite}@ \text{SiO}_2@$ sulfanilamide magnetic nanomaterials. *Applied Physics A*, 128(3), 222.

Lai, R.-H., Chen, Y.-A., Chou, C.-Y., Huang, H.-Y., Mongkonkan, W., Chiu, C.-A., Chen, Y.-H., Yu, M.-H., Hu, C.-C., & Jungsuttiwong, S. (2025). Toughening self-healable and recyclable PDMS supramolecular elastomers through an end-capping agent and a metallic crosslinker. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(20), 14588–14600.

Lakhali, H., Baştaş, S., Türkben, A. B., & Ceyhan, A. A. (2025). Eco-friendly green synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ nano catalysts from Papaver somniferum biomass for efficient NaBH_4 Hydrolysis: Advancing circular bioeconomy and clean hydrogen energy conversion. *Biomass and Bioenergy*, 202, 108240.

Lakhali, H., Ceyhan, A. A., & Şahin, Ö. (2025). Novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Co-Mo-B}$ core-shell magnetic nanocatalyst: A reusable system for high-performance hydrogen evolution in borohydride hydrolysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 114406.

Lakhali, H., Kocaman, S., Ahmetli, G., & Ceyhan, A. A. (2025). Enhanced hydrogen generation in borohydride hydrolysis using an efficient and reusable IA-CNT supported Co-Mo-B catalyst. *Diamond and Related Materials*, 112364.

Lakhali, H., Şahin, Ö., & Ceyhan, A. A. (2025). A novel core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Co-Cr-B}$ magnetic catalyst for efficient and reusable hydrogen evolution from NaBH_4 hydrolysis. *New Journal of Chemistry*.

Lamyaa, M. A. (2013). Discrimination of pork content in mixtures with raw minced camel and buffalo meat using FTIR spectroscopic technique. *International Food Research Journal*, 20(3).

Larpruenrudee, P., Bennett, N. S., Luo, Z., Hossain, M. J., Haque, N., Sauret, E., Fitch, R., & Islam, M. S. (2025). A Review on the Overall Performance of Metal Hydride-Based Hydrogen Storage Systems. *Energies*, 18(5), 1291.

Lavakumar, B., Wasekar, N. P., Srilakshmi, T. S., Sivaprahasam, D., Ramakrishna, L., & Rao, D. S. (2024). An insight into the role of boron content and heat treatment on the corrosion behaviour of Ni–B coatings. *Journal of Materials Science*, 1–27.

Laversenne, L., Goutaudier, C., Chiriach, R., Sigala, C., & Bonnetot, B. (2008). Hydrogen storage in borohydrides comparison of hydrolysis conditions of LiBH_4 , NaBH_4 and KBH_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 785–790.

Lee, M., Lin, Y.-L., Chiueh, P., & Den, W. (2020). Environmental and energy assessment of biomass residues to biochar as fuel: A brief review with recommendations for future bioenergy systems. *Journal of Cleaner Production*.

Lei, L., Zhang, L., Wang, W., Zhou, D., Fan, W., Zou, R., Zhang, X., Zhang, Z., & Zhang, Y. (2024). A stable flow hydrogen production of sodium borohydride hydrolysis using millimeter-scale $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ spheres as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 986, 174121.

Liang, H., Hong, Y., Zhu, C., Li, S., Chen, Y., Liu, Z., & Ye, D. (2013). Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO_3 catalysts. *Catalysis Today*, 201, 98–102.

Li, B., Yan, R., Wang, L., Diao, Y., Li, Z., & Zhang, S. (2014). SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(4), 1386–1394.

Li, H., Liao, J., Zhang, X., Liao, W., Wen, L., Yang, J., Wang, H., & Wang, R. (2013). Controlled synthesis of nanostructured Co film catalysts with high performance for hydrogen generation from sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 239, 277–283.

Li, H., Li, B., Zou, Y., Xiang, C., Zhang, H., Xu, F., Sun, L., & He, K. (2022). Modulating valence band to enhance the catalytic activity of Co-Cr-B/NG for hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 924, 166556.

Li, H., Zhang, H., Luo, M., Dong, Y., Xu, H., Cheng, X., & Cai, Z. (2021). Adsorption of vanadium with amorphous hydrated chromium oxide. *Water Practice & Technology*, 16(4), 1410–1420.

Li, J., Xu, Y., Hou, W., & Yao, X. (2023). Loading Fe_3O_4 nanoparticles on N, S co-doped graphene suppressing polysulfides conversion toward high-performance Li–S batteries. *Journal of Materials Science*, 58(10), 4552–4564.

Lin, K.-Y. A., & Chang, H.-A. (2016). Efficient hydrogen production from NaBH_4 hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework. *Chemical Engineering Journal*, 296, 243–251.

Lin, Y., Tian, Z., Zhang, L., Ma, J., Jiang, Z., Deibert, B. J., Ge, R., & Chen, L. (2019). Chromium-ruthenium oxide solid solution electrocatalyst for highly efficient oxygen evolution reaction in acidic media. *Nature Communications*, 10(1), 162.

Li, R., Zhang, F., Zhang, J., & Dong, H. (2022). Catalytic hydrolysis of NaBH₄ over titanate nanotube supported Co for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5260–5268.

Li, S.-L., Song, J.-M., & Uan, J.-Y. (2019). Mg-Mg₂X (X= Cu, Sn) eutectic alloy for the Mg₂X nano-lamellar compounds to catalyze hydrolysis reaction for H₂ generation and the recycling of pure X metals from the reaction wastes. *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 489–498.

Li, S., Qiu, S., Chua, Y. S., Xia, Y., Zou, Y., Xu, F., Sun, L., & Chu, H. (2024). Co–B supported on waxberry-like hierarchical porous carbon microspheres: An efficient catalyst for hydrogen generation via sodium borohydride hydrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 319, 129399.

Liu, C.-H., & Chen, B.-H. (2015). The concept about the regeneration of spent borohydrides and used catalysts from green electricity. *Materials*, 8(6), 3456–3466.

Liu, P., Liu, S., & Bian, S.-W. (2017). Core–shell-structured Fe₃O₄/Pd@ ZIF-8 catalyst with magnetic recyclability and size selectivity for the hydrogenation of alkenes. *Journal of Materials Science*, 52(20), 12121–12130.

Liu, S., Liu, J.-X., Yang, M., Zhang, X.-L., Zheng, X.-C., & Liu, P. (2020). Ultrafine Pd nanoparticles stabilized on magnetic Fe₃O₄@SiO₂-g-C₃N₄ composites for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30511–30520.

Li, Y., Hou, X., Wang, J., Feng, X., Cheng, L., Zhang, H., & Han, S. (2019). Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Li, Y., Tan, M., Liu, G., Si, D., Chen, N., & Zhou, D. (2022). Thiol-functionalized metal–organic frameworks embedded with chelator-modified magnetite for high-efficiency and recyclable mercury removal in aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(12), 6724–6730.

Li, Y., Wei, H., Zheng, S., Kong, J., Wen, L., Yuan, Q., Liu, Y., Shen, Y., Zhang, Y., & Wu, H. (2024). Hydrogen adsorption and diffusion on the surface of alloyed steel: first-principles studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 1478–1486.

Li, Z. P., Liu, B. H., Morigasaki, N., & Suda, S. (2003). Preparation of potassium borohydride by a mechano-chemical reaction of saline hydrides with dehydrated borate through ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 354(1–2), 243–247.

Li, Z., Wang, L., Zhang, Y., & Xie, G. (2017). Properties of CuCoP/γ-Al₂O₃ catalysts for efficient hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5749–5757.

Loghmani, M. H., & Shojaei, A. F. (2014). Hydrogen production through hydrolysis of sodium borohydride: Oleic acid stabilized Co–La–Zr–B nanoparticle as a novel catalyst. *Energy*, 68, 152–159.

Lotfy, V. F., & Basta, A. H. (2024). Performance effectiveness of nano-lignin in production of gel with nano-chitosan for controlling release of salicylic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 265, 131098.

Lu, Y.-C., Chen, M.-S., & Chen, Y.-W. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254–4258.

Lv, J., Zhang, W., Liu, S., Chen, R., Feng, J., Zhou, S., & Liu, Y. (2016). Analysis of 52 automotive coating samples for forensic purposes with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman microscopy. *Environmental Forensics*, 17(1), 59–67.

Maddila, S., Lavanya, P., & Jonnalagadda, S. B. (2015). Degradation, mineralization of bromoxynil pesticide by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 333–341.

Maddila, S., Lavanya, P., & Jonnalagadda, S. B. (2016). Cesium loaded on silica as an efficient and recyclable catalyst for the novel synthesis of selenophenes. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(6), 891–897.

Mahabadi, A. G., Mirzakhani, A., Azizi, A., Chavoshi, S., & Khaghani, S. (2021). Extracts of *Pelargonium hortorum*: A natural and efficient fluid for fast and eco-friendly biosynthesis of CeO₂ nanoparticles for antioxidant and photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 127, 108553.

Maheswari, N., & Muralidharan, G. (2017). Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices. *Applied Surface Science*, 416, 461–469.

Makiabadi, M., Shamspur, T., & Mostafavi, A. (2020). Performance improvement of oxygen on the carbon substrate surface for dispersion of cobalt nanoparticles and its effect on hydrogen generation rate via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1706–1718.

Ma, N., Zhao, W., Wang, W., Li, X., & Zhou, H. (2024). Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 379–396.

Martelli, P., Caputo, R., Remhof, A., Mauron, P., Borgschulte, A., & Züttel, A. (2010). Stability and decomposition of NaBH₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(15), 7173–7177.

Maslakov, K. I., Teterin, Y. A., Popel, A. J., Teterin, A. Y., Ivanov, K. E., Kalmykov, S. N., Petrov, V. G., Petrov, P. K., & Farnan, I. (2018). XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO₂ bulk and thin film samples. *Applied Surface Science*, 448, 154–162.

Mekonin, A. S., Waclawiak, K., Humayun, M., Zhang, S., & Ullah, H. (2025). Hydrogen storage technology, and its challenges: a review. *Catalysts*, 15(3), 260.

Mekuye, B., Mebratie, G., Abera, B., Yibeltal, A., Lake, A., & Tefera, A. (2024). Energy: An Overview of Type, Form, Storage, Advantages, Efficiency, and Their Impact. *Energy Science & Engineering*.

Melian-Cabrera, I. (2021). Catalytic materials: Concepts to understand the pathway to implementation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(51), 18545–18559.

Memè, L., Notarstefano, V., Sampalmieri, F., Orilisi, G., & Quinzi, V. (2021). Atr-ftir analysis of orthodontic invisalign® aligners subjected to various in vitro aging treatments. *Materials*, 14(4), 818.

Miller, B. (2005). *The Effect of Coal Usage on Human Health and the Environment*. 85–132.

Minaev, B. F., & Aagren, H. (1995). Spin catalysis of ortho-para hydrogen conversion. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(21), 8936–8940.

Mirshafiee, F., & Rezaei, M. (2023). Co/Fe₃O₄@GO catalyst for one-step hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄: Optimization and kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(83), 32356–32370.

Mirshafiee, F., & Rezaei, M. (2024). Bifunctional CoNi/Fe₃O₄@GO catalyst for hydrogen generation through NaBH₄ in different solvolytic environments: The effect of sequential metal introduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 68, 1108–1118.

Mirshafiee, F., & Rezaei, M. (2024). Synergistic catalytic performance of Co–Fe/CQD nanocatalyst for rapid hydrogen generation through NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 79, 139–149.

Mohammed, I., Mohammed, J., Sharma, A., Mahajan, H., Kaur, A., & Srivastava, A. K. (2022). Influence of Mn²⁺-substitution on the structural, morphological and magnetic properties of Co₂Y strontium hexaferrites. *Materials Today: Proceedings*, 61, 1158–1162.

Mohammed, J., Batoo, K. M., Mukhtar, G., Labis, J. P., Raslan, E. H., Hadi, M., & Srivastava, A. K. (2022). Crystal-structure analysis, Raman spectroscopy, dielectric measurements, magnetic and optical properties of Cr³⁺–Ni²⁺-substituted Co₂Y-type barium hexaferrites. *Materials Research Bulletin*, 145, 111564.

Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. (2017). Hydrogen-A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34–40.

Moroz, E. M., Pakharukova, V. P., Kriventsov, V. V., & Larichev, Y. V. (2021). Xrd, Pdf, and Exafs study of the phase composition and local structure of supported ruthenium-cesium catalysts. *Journal of Structural Chemistry*, 62(4), 545–554.

Mosayebi, M., Salehi, Z., Doosthosseini, H., Tishbi, P., & Kawase, Y. (2020). Amine, thiol, and octyl functionalization of GO-Fe₃O₄ nanocomposites to enhance immobilization of lipase for transesterification. *Renewable Energy*, 154, 569–580.

Motte, J., Alvarenga, R., Thybaut, J., & Dewulf, J. (2021). Quantification of the global and regional impacts of gas flaring on human health via spatial differentiation. *Environmental Pollution*, 291, 118213.

Muir, S. S. (2013). *Sodium borohydride production and utilisation for improved hydrogen storage*.

Mullins, D. R., Overbury, S. H., & Huntley, D. R. (1998). Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surface Science*, 409(2), 307–319.

Munawar, M. E. (2017). Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining*.

Mustafa, M. A., Qasim, Q. A., Mahdi, A. B., Izzat, S. E., Alnassar, Y. S., Abood, E. S., Mahmoud, Z. H., Rheima, A. M., & Al-Salman, H. N. K. (2022). Supercapacitor performance of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@SiO₂-bis (aminopyridine)-Cu hybrid nanocomposite. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(10), 221057.

Nagaraju, G., Sekhar, K. C., Shareefuddin, M., & Sagar, D. K. (2023). FTIR and Raman analysis of PbBr₂-CdO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. *Materials Today: Proceedings*.

Nasrollahzadeh, M., Issaabadi, Z., & Safari, R. (2019). Synthesis, characterization and application of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles supported palladium(II) complex as a magnetically catalyst for the reduction of 2,4-dinitrophenylhydrazine, 4-nitrophenol and chromium(VI): A combined theoretical (DFT) and experimental study. *Separation and Purification Technology*.

Naumenko-Dèzes, M., Kloppmann, W., Blessing, M., Bondu, R., Gaucher, E., & Mayer, B. (2022). Natural gas of radiolytic origin: An overlooked component of shale gas. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119.

Navarathna, C. M., Dewage, N. B., Karunanayake, A. G., Farmer, E. L., Perez, F., Hassan, E. B., Mlsna, T. E., & Pittman, C. U. (2020). Rhodamine B adsorptive removal and photocatalytic degradation on MIL-53-Fe MOF/magnetic magnetite/biochar composites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 214–229.

Nehrenheim, E. (2013). *Introduction to Renewable Energy*.

Nickels, E. A. (2010). *Structural and Thermogravimetric Studies of Group I and II Borohydrides*.

Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M., & Wang, J. Q. (2012). Ni–Fe–B catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1568–1576.

Nuñez, S. G., Schott, D. L., & Padding, J. T. (2025). Optimization of operational parameters in the mechanochemical regeneration of sodium borohydride (NaBH_4). *International Journal of Hydrogen Energy*, 97, 640–648.

Ocon, J. D., Tuan, T. N., Yi, Y., de Leon, R. L., Lee, J. K., & Lee, J. (2013). Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe–B nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 243, 444–450.

Ogawa, T., Kobayashi, Y., Mizoguchi, H., Kitano, M., Abe, H., Tada, T., Toda, Y., Niwa, Y., & Hosono, H. (2018a). High electron density on Ru in intermetallic YRu_2 : the application to catalyst for ammonia synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(19), 10468–10475.

Ogawa, T., Kobayashi, Y., Mizoguchi, H., Kitano, M., Abe, H., Tada, T., Toda, Y., Niwa, Y., & Hosono, H. (2018). High electron density on Ru in intermetallic YRu_2 : the application to catalyst for ammonia synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(19), 10468–10475.

O’Keefe, J. M. K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W. A., Eble, C. F., Esterle, J. S., Mastalerz, M., Raymond, A. L., & Valentim, B. V. (2013). On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58–87.

Onat, E., Izgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. (2023). Highly active hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride by caffeine carbon quantum dot-supported cobalt catalyst in ethanol solvent by hydrothermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Onwe, C. A., Rodley, D., & Reynolds, S. (2020). Modelling and simulation tool for off-grid PV-hydrogen energy system. *International Journal of Sustainable Energy*, 39(1), 1–20.

Our World in Data. (2021). *Crude oil reserves, 2021*.

Ozerova, A. M., Skobelkina, A. A., Simagina, V. I., Komova, O. V., Prosvirin, I. P., Bulavchenko, O. A., Lipatnikova, I. L., & Netskina, O. V. (2022). Magnetically recovered Co and Co@ Pt catalysts prepared by galvanic replacement on aluminum powder for hydrolysis of sodium borohydride. *Materials*, 15(9), 3010.

Özkar, S., & Zahmakıran, M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru (0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 404, 728–731.

Páez, D. E. (2024). Homogeneous catalysts preparation methods. In *Homogeneous Catalysis Concepts and Basics* (pp. 37–62). Elsevier.

Paksoy, A., Kurtoğlu, S. F., Dizaji, A. K., Altıntaş, Z., Khoshsima, S., Uzun, A., & Balci, Ö. (2021). Nanocrystalline cobalt–nickel–boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11), 7974–7988.

Partyka, J., Gajek, M., & Gasek, K. (2014). Effects of quartz grain size distribution on the structure of porcelain glaze. *Ceramics International*, 40(8), 12045–12053.

Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH_4 with efficient Co–P–B catalyst: a kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188(2), 411–420.

Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. (2010). Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution. *Journal of Catalysis*, 271(2), 315–324.

Paterakis, C., Guo, S., Heere, M., Liu, Y., Contreras, L. F., Sørby, M. H., Hauback, B. C., Reed, D., & Book, D. (2017). Study of the NaBH_4 –NaBr system and the behaviour of its low temperature phase transition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(35), 22538–22543.

Paukshtis, E. A., Yaranova, M. A., Batueva, I. S., & Bal'zhinimaev, B. S. (2019). A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109582.

Peng, X., Wang, Y., Tang, X., & Liu, W. (2011). Functionalized magnetic core–shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for Hg (II). *Dyes and Pigments*, 91(1), 26–32.

Phae-ngam, W., Prathumsit, J., Chaikereee, T., Bodinthitikul, N., Lertvanithphol, T., Nakajima, H., Jutarosaga, T., Horprathum, M., & Mungchamnankit, A. (2025). Characterization of ternary ZrHfN thin films deposited by closed-field dual-cathode DC unbalanced reactive magnetron sputtering: A preliminary investigation on their reusable SERS with high thermal stability. *Materials Research Bulletin*, 113301.

Phuruangrat, A., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2021). Synthesis, characterization, and UV light-driven photocatalytic properties of CeVO_4 nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(2), 597–604.

Prabhu, R., Jeevananda, T., Reddy, K. R., & Raghu, A. V. (2021). Polyaniline-fly ash nanocomposites synthesized via emulsion polymerization: Physicochemical, thermal and dielectric properties. *Materials Science for Energy Technologies*, 4, 107–112.

Qadrdan, M., Abeysekera, M., Wu, J., Jenkins, N., & Winter, B. (2019). Fundamentals of Natural Gas Networks. *The Future of Gas Networks*.

Raimi, D., Zhu, Y., Newell, R. G., & Prest, B. C. (2024). *Global Energy Outlook 2024: Peaks or Plateaus*. Retrieved from Resources for the Future: [https://www. rff. org/publications](https://www.rff.org/publications)

Ramya, K., Dhathathreyan, K. S., Sreenivas, J., Kumar, S., & Narasimhan, S. (2013). Hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride. *International Journal of Energy Research*, 37(14), 1889–1895.

Rauner, S., Bauer, N., Dirnaichner, A., Dingenen, R., Mutel, C., & Luderer, G. (2020). Coal-exit health and environmental damage reductions outweigh economic impacts. *Nature Climate Change*, 10, 308–312.

Reddy, B. M., Lakshmanan, P., Khan, A., López-Cartes, C., Rojas, T. C., & Fernández, A. (2005). Structural characterization of $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{TiO}_2$ mixed oxide catalysts by XRD, Raman spectroscopy, HREM, and other techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(5), 1781–1787.

Reddy, V. J., Umamahesvari, D. R., Renigunta, P., & Kummara, V. K. (2023). Ftir, Raman and Xps Structural Studies of Bismuth-Oxyfluoride Glasses. *Padmasuvarna and Kummara, Venkata Krishnaiah, Ftir, Raman and Xps Structural Studies of Bismuth-Oxyfluoride Glasses*.

Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Khassin, A. A., Kustova, G. N., Ushakov, V. A., Moroz, E. M., Shmakov, A. N., Kriventsov, V. V., Kochubey, D. I., & Pavlyukhin, Y. T. (2004). Coprecipitated iron-containing catalysts ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Co-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Ni-Al}_2\text{O}_3$) for methane decomposition at moderate temperatures: I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 268(1–2), 127–138.

Rodhe, H. (1990). A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect. *Science*, 248, 1217–1219.

Roduner, E. (2014). Understanding catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(24), 8226–8239.

Roedern, E., Hansen, B. R. S., Ley, M. B., & Jensen, T. R. (2015). Effect of eutectic melting, reactive hydride composites, and nanoconfinement on decomposition and reversibility of $\text{LiBH}_4\text{--KBH}_4$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(46), 25818–25825.

Rohde, M., Eiden, P., Leppert, V., Schmidt, M., Garsuch, A., Semrau, G., & Krossing, I. (2015). $\text{Li}[\text{B}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4]$: synthesis, characterization and electrochemical application as a conducting salt for LiSB batteries. *ChemPhysChem*, 16(3), 666–675.

Rojas, S., Roble, M., Morales-Ferreiro, J. O., & Diaz-Droguett, D. E. (2018). Comparative study on the hydrogen storage capacity of crystalline and amorphous nanomaterials of MoO_3 : effect of a catalytic Pd capping. *Ionics*, 24(10), 3101–3111.

Rossi, L. M., Ferraz, C. P., Fiorio, J. L., & Vono, L. L. R. (2021). Magnetically recoverable nanoparticle catalysts. *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*, 159–181.

Roto, R., Yusran, Y., & Kuncaka, A. (2016). Magnetic adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377, 30–36.

Ruan, Y. (2024). Overview of Key Technologies for Wind Energy Applications. *Frontiers in Science and Engineering*.

Rudzki, A., Chruściel, J., Zalewski, S., & Zając, W. (2023). Thermal analysis and FTIR study of 4-n-hexadecyloxybenzoic acid (16OB). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(20), 10663–10677.

Sabzehmeidani, M. M., Karimi, H., & Ghaedi, M. (2022). Nanofibers based quaternary $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced degradation of organic dyes. *Materials Research Bulletin*, 147, 111629.

Sadeghi, M., Moghimifar, Z., & Javadian, H. (2023). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite immobilized with cellulase enzyme: Stability determination and biological activity. *Chemical Physics Letters*, 811, 140161.

Sadek, O., Touhtouh, S., Rkhis, M., & Hajjaji, A. (2024). Study of the hydroxylation of the TiO_2 thin layer prepared by spin-coating method using FTIR analysis and DFT theory. *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112092.

Şahin, Ö., Baytar, O., Kutluay, S., & Ekinçi, A. (2024). Potential of nickel oxide catalyst from banana peel extract via green synthesis method in both photocatalytic reduction of methylene blue and generation of hydrogen from sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115301.

Şahin, Ö., Ceyhan, A. A., & Lakhali, H. (2025). Core-shell doping of cerium oxide with (Cr-Fe/Co)-B catalyst for enhanced hydrogen evolution in borohydride hydrolysis systems: performance and catalytic efficiency. *Research on Chemical Intermediates*, 1–34.

Şahin, Ö., İzgi, M. S., Tayboğa, S., & Kazıcı, H. Ç. (2021). Effect of plasma pretreatment of Co-Cu-B catalyst on hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133(2), 851–861.

Şahin, Ö., Karakaş, D. E., Kaya, M., & Saka, C. (2017). The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co-B-P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 . *Journal of the Energy Institute*, 90(3), 466–475.

Şahin, Ö., Keleş, G. Y., & Büyükanber, K. (2024). Cobalt-doped carbon spheres: Impact on potassium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 90, 1227–1236.

Şahin, Ö., Lakhali, H., & Ceyhan, A. A. (2025). Highly efficient and reusable $\text{CeVO}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Cr-Fe/Co})$ magnetic nanocatalyst for sustainable hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 151, 150114.

Sahoo, U., Pattanayak, S., Choudhury, S., Aparajita, P., Pradhan, D. K., & Hota, G. (2024). Facile synthesis of defect induced $\text{CeO}_2/\text{MIL-53 (Fe)}$ nanocatalyst: Strategically switching the charge transfer dynamics for remarkable enhancement of photocatalytic Bisphenol A degradation and H_2 evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 343, 123524.

Sahoo, V., Bhowmik, R. N., & Khan, S. A. (2023). Enhancement of electrical conductivity, optical band gap and ferromagnetic properties by co-doping of Co and Ti

ions in canted antiferromagnetic hematite (α -Fe₂O₃) system. *Materials Chemistry and Physics*, 296, 127298.

Saini, A., Jat, S. K., Shekhawat, D. S., Kumar, A., Dhayal, V., & Agarwal, D. C. (2017). Oxime-modified aluminium (III) alkoxides: potential precursors for γ -alumina nano-powders and optically transparent alumina film. *Materials Research Bulletin*, 93, 373–380.

Saka, C. (2021). Metal-free catalysts with phosphorus and oxygen doped on carbon-based on *Chlorella Vulgaris* microalgae for hydrogen generation via sodium borohydride methanolysis reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(7), 5150–5157.

Saka, C. (2024). Rapid and robust hydrogen generation from sodium borohydride in optimum mixture of methanol and ethylene glycol using phosphorus-doped chitosan polymer matrix dispersed on alumina nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 401, 124654.

Saka, C., & Balbay, A. (2018). Fast and effective hydrogen production from ethanolysis and hydrolysis reactions of potassium borohydride using phosphoric acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(43), 19976–19983.

Saka, C., & Balbay, A. (2022). Metal-free catalyst fabrication by incorporating oxygen groups on the surface of the carbonaceous sample and efficient hydrogen production from NaBH₄ methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(11), 7242–7251.

Salih Keskin, M., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2022). Efficiency of TiO₂-supported Ni-Mo-Ru-B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58(3), 973–979.

Sanders, B., & Davis, M. (2023). Effects of Climate Change and Air Pollution on Perinatal Health. *Journal of Midwifery & Women's Health*.

Santos, D. M. F., & Sequeira, C. A. C. (2011). Sodium borohydride as a fuel for the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3980–4001.

Saranya, J., Sreeja, B. S., Padmalaya, G., Radha, S., & Manikandan, T. (2020). Ultrasonic assisted cerium oxide/graphene oxide hybrid: preparation, anti-proliferative, apoptotic induction and G2/M cell cycle arrest in HeLa cell lines. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 2666–2676.

Sathe, R. Y., Kumar, T. J. D., & Ahuja, R. (2023). Furtherance of the material-based hydrogen storage based on theory and experiments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(34), 12767–12795.

Sazonova, S., Grube, M., Shvirksts, K., Galoburda, R., & Gramatina, I. (2019). FTIR spectroscopy studies of high pressure-induced changes in pork macromolecular structure. *Journal of Molecular Structure*, 1186, 377–383.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C., & Finholt, A. E. (1953). The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 205–209.

Schlögl, R., & Niemantsverdriet, J. W. (2013). Volume Editors' Introduction. In J. Reedijk & K. Poeppelmeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (pp. xxxvii–xxxviii). Elsevier.

Scholten, D. (2017). *Renewable Energy Security*. 64.

Schwochow, S. (2010). *From Reservoir to Burner Tip—A Primer on Natural Gas*.

Sead, F. F., Jain, V., Kumar, A., MM, R., Kundlas, M., Gupta, S., Kumari, M., Kazemi, M., & Javahershenas, R. (2025). Magnetically recoverable catalysts for efficient multicomponent synthesis of organosulfur compounds. *RSC Advances*, 15(5), 3928–3953.

Septiani, N. L. W., Chowdhury, S., Hardiansyah, A., Rinawati, M., Yeh, M.-H., Nara, H., Yamauchi, Y., Kaneti, Y. V., & Yuliarto, B. (2024). Selective synthesis of monodisperse bimetallic nickel–cobalt phosphates with different nanoarchitectures for battery-like supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(23), 14045–14058.

Şeşe, A., & Akkus, M. S. (2025). TiO₂-coated thin films: A catalyst for sustainable hydrogen production from potassium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Sethia, G., & Sayari, A. (2016). Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. *Carbon*, 99, 289–294.

Shafeeq, K. M., Athira, V. P., Kishor, C. H. R., & Aneesh, P. M. (2020). Structural and optical properties of V₂O₅ nanostructures grown by thermal decomposition technique. *Applied Physics A*, 126, 1–6.

Sharma, S., Najar, I. N., Radha, A., Nekkala, N., Sharma, V., & Kumar, V. (2025). An effective method for developing cellulose-based polymer from spent lemongrass for use as packaging material. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–13.

Shen, B., Zhang, X., Ma, H., Yao, Y., & Liu, T. (2013). A comparative study of Mn/CeO₂, Mn/ZrO₂ and Mn/Ce–ZrO₂ for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the presence of SO₂ and H₂O. *Journal of Environmental Sciences*, 25(4), 791–800.

Sheng, D., Wu, Y., Wang, X., Huang, D., Chen, X., & Liu, X. (2013). Comparison of serum from gastric cancer patients and from healthy persons using FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116, 365–369.

Shen, X., Wang, Q., Wu, Q., Guo, S., Zhang, Z., Sun, Z., Liu, B., Wang, Z., Zhao, B., & Ding, W. (2015). CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. *Energy*, 90, 464–474.

Shih, Y.-J., Su, C.-C., Huang, Y.-H., & Lu, M.-C. (2013). SiO₂-supported ferromagnetic catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ (sodium borohydride) solution. *Energy*, 54, 263–270.

Shi, L., Chen, Z., Jian, Z., Guo, F., & Gao, C. (2019). Carbon nanotubes-promoted Co–B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19868–19877.

Shi, L., Zhu, K., Yang, Y., Liu, Y., Xu, S., Isimjan, T. T., & Yang, X. (2022). Oxygen-vacancy-rich Ru-clusters decorated Co/Ce oxides modifying ZIF-67 nanocubes as a high-efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(89), 37840–37849.

Shinde, R. S., Adole, V. A., Khairnar, S. D., Koli, P. B., & Pawar, T. B. (2024). Study of Fe₃O₄ and Cu²⁺ doped modified Fe₃O₄ nano catalyst for photocatalytic degradation of methylene blue and eriochrome black-T dyes: Synthesis, characterization, and antimicrobial assessment. *Inorganic Chemistry Communications*, 113206.

Sim, S.-J., Lee, S.-H., Jin, B.-S., & Kim, H.-S. (2019). Improving the electrochemical performances using a V-doped Ni-rich NCM cathode. *Scientific Reports*, 9(1), 8952.

Singh, G., Ramadass, K., DasiReddy, V. D. B. C., Yuan, X., Ok, Y. S., Bolan, N., Xiao, X., Ma, T., Karakoti, A., & Yi, J. (2023). Material-based generation, storage, and utilisation of hydrogen. *Progress in Materials Science*, 135, 101104.

Singh, V., Sarangi, S. N., Samal, D., & Nath, R. (2022). Magnetic phase transition and magneto-elastic coupling in Fe_{1+x}Cr_{2-x}Se₄ (x= 0.0-0.50). *Materials Research Bulletin*, 155, 111941.

Soltani, M., Kashkooli, F., Dehghani-Sani, A., Kazemi, A., Bordbar, N., Farshchi, M., Elmi, M., Gharali, K., & Dusseault, M. (2019). A comprehensive study of geothermal heating and cooling systems. *Sustainable Cities and Society*.

Soltani, M., Kashkooli, F., Souri, M., Rafiei, B., Jabarifar, M., Gharali, K., & Nathwani, J. (2021). Environmental, economic, and social impacts of geothermal energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Soltani, M., & Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(22), 12331–12346.

Speight, J. G. (2019). *Handbook of industrial hydrocarbon processes*. Gulf Professional Publishing.

Sreekanth, T. V. M., Kiran, G. K., Kim, J., & Yoo, K. (2024). NiCo bimetallic metal-organic framework (NiCo-MOFs) with distinct morphologies for efficient HER activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112128.

Sribna, Y., Trokhymets, O., Nosatov, I., & Kriukova, I. (2019). The globalization of the world coal market—contradictions and trends. *E3S Web of Conferences*, 123, 01044.

Srivastava, N., Agarwal, M., Pal, N., & Dohare, R. K. (2024). Utilization of waste tea leaves as metal-free catalyst for hydrogen generation via ethanolysis of Sodium Borohydride. *Biomass and Bioenergy*, 184, 107168.

Su, C.-C., Shih, Y.-J., Huang, Y.-H., & Lu, M.-C. (2011). Synthesis and characterization of Co/SiO₂ as catalyst catalyze hydrogen generation. *Materials Letters*, 65(21–22), 3212–3215.

Suda, S., Sun, Y.-M., Liu, B.-H., Zhou, Y., Morimitsu, S., Arai, K., Tsukamoto, N., Uchida, M., Candra, Y., & Li, Z.-P. (2001). Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts. *Applied Physics A*, 72(2), 209–212.

Sun, G., Yu, F.-D., Lu, M., Zhu, Q., Jiang, Y., Mao, Y., McLeod, J. A., Maley, J., Wang, J., & Zhou, J. (2022). Surface chemical heterogeneous distribution in over-lithiated Li_{1+x}CoO₂ electrodes. *Nature Communications*, 13(1), 6464.

Sun, L.-B., Liu, X.-Q., & Zhou, H.-C. (2015). Design and fabrication of mesoporous heterogeneous basic catalysts. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5092–5147.

Sun, L., Chen, Z., Meng, X., Sun, S., Lv, Z., Liang, Q., Jiang, T., & Feng, J. (2023). Construction of Fe₃O₄/xSiO₂/ySiO₂ Nanoparticles for Pesticide Removal from Water: Improved Dispersion Stability and Adsorption Capacity. *Langmuir*, 39(25), 8749–8759.

Sun, L., Meng, Y., Kong, X., Ge, H., Chen, X., Ding, C., Yang, H., Li, D., Gao, X., & Dou, J. (2022). Novel high dispersion and high stability cobalt-inlaid carbon sphere catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Fuel*, 310, 122276.

Su, X., Chan, C., Shi, J., Tsang, M.-K., Pan, Y., Cheng, C., Gerile, O., & Yang, M. (2017). A graphene quantum dot@Fe₃O₄@SiO₂ based nanoprobe for drug delivery sensing and dual-modal fluorescence and MRI imaging in cancer cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 92, 489–495.

Su, X., Huang, T., Wang, Y., & Yu, A. (2016). Synthesis and electrochemical performance of nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ coated with boron-doped carbon. *Electrochimica Acta*, 196, 300–308.

Szydło, Z. A. (2020). Hydrogen-some historical highlights. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 25(1–2), 5–34.

Tandon, R., Tandon, N., & Patil, S. M. (2021). Overview on magnetically recyclable ferrite nanoparticles: synthesis and their applications in coupling and multicomponent reactions. *RSC Advances*, 11(47), 29333–29353.

Tang, C., Ren, D., Zhang, S., & Zhang, X. (2024). Synthesis of novel zeolite-supported zinc-cobalt bimetallic catalyst by co-precipitation-calcination method for efficient activation of persulfate to degrade tetracycline hydrochloride. *Research on Chemical Intermediates*, 1–22.

- Tang, D., Zheng, J., Yan, C., Xia, A., Kong, W., Proskurin, A., & Wang, X. (2025). Achieving solid-state room temperature dehydrogenation from sodium borohydride composited with glycolic acid. *Journal of Alloys and Compounds*, 1012, 178494.
- Thomas, D., Fernandez, N. B., Mullassery, M. D., & Surya, R. (2020). Iron oxide loaded biochar/polyaniline nanocomposite: Synthesis, characterization and electrochemical analysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 119, 108097.
- Tiama, T. M., Ismail, A. M., Elhaes, H., & Ibrahim, M. A. (2023). Structural and spectroscopic studies for chitosan/Fe₃O₄ nanocomposites as glycine biosensors. *Biointerface Res Appl Chem*, 13, 547.
- Tian, H., Hu, L., Zhang, C., Chen, S., Sheng, J., Mo, L., Liu, W., & Dai, S. (2011). Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a highly crystallized mesoporous TiO₂ electrode modified by boron doping. *Journal of Materials Chemistry*, 21(3), 863–868.
- Tian, H., Liu, X., Dong, L., Ren, X., Liu, H., Price, C. A. H., Li, Y., Wang, G., Yang, Q., & Liu, J. (2019). Enhanced hydrogenation performance over hollow structured Co-CoOx@ N-C capsules. *Advanced Science*, 6(22), 1900807.
- Tian, X., Li, H., Chang, R., Yang, Y., Wang, Z., Dong, T., Lai, J., Feng, S., & Wang, L. (2024). Rapid, self-sacrificing template synthesis of two dimensional high-entropy oxides toward high-performance oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(6), 3276–3282.
- Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Aygun, A., Cherif, A., & Sen, F. (2022). Biosynthesis of Ag–Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Research*, 206, 112622.
- Toderaş, M., Filip, S., & Ardelean, I. (2006). Structural study of the Fe₂O₃-B₂O₃-BaO glass system by FTIR spectroscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 3(8), 1121–1123.
- Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P., & Chierice, G. O. (2010). Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 263–268.
- Tshikovhi, A., & Motaung, T. (2023). Technologies and Innovations for Biomass Energy Production. *Sustainability*.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*.
- van Kampen, M. (2014.). *Hydrogen atom based tin cleaning VMC Crijns*.
- Van Leeuwen, P. W. N. M. (2004). *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Springer.

Varga, M., Izak, T., Vretenar, V., Kozak, H., Holovsky, J., Artemenko, A., Hulman, M., Skakalova, V., Lee, D. S., & Kromka, A. (2017). Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies. *Carbon*, 111, 54–61.

Vargas, M. A., Diosa, J. E., & Mosquera, E. (2019). Data on study of hematite nanoparticles obtained from Iron (III) oxide by the Pechini method. *Data in Brief*, 25, 104183.

Vats, V., Melton, G., Islam, M., & Krishnan, V. V. (2023). FTIR spectroscopy as a convenient tool for detection and identification of airborne Cr (VI) compounds arising from arc welding fumes. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130862.

Vazirov, R. A., Sokovnin, S. Y., Ilves, V. G., Bazhukova, I. N., Pizurova, N., & Kuznetsov, M. V. (2018). Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 1115(3), 032094.

Veers, P., Bottasso, C., Manuel, L., Naughton, J., Pao, L., Paquette, J., Robertson, A., Robinson, M., Ananthan, S., Barlas, T., Bianchini, A., Bredmose, H., Horcas, S., Keller, J., Madsen, H., Manwell, J., Moriarty, P., Nolet, S., & Rinker, J. (2023). Grand challenges in the design, manufacture, and operation of future wind turbine systems. *Wind Energy Science*.

Veers, P., Dykes, K., Lantz, E., Barth, S., Bottasso, C., Carlson, O., Clifton, A., Green, J., Green, P., Holttinen, H., Laird, D., Lehtomäki, V., Lundquist, J., Lundquist, J., Manwell, J., Marquis, M., Meneveau, C., Moriarty, P., Munduate, X., ... Wiser, R. (2019). Grand challenges in the science of wind energy. *Science*, 366.

Vijayan, N., Nayak, D., Sarkar, N., Sridhar, B., Thirughanasambantham, N., Singh, P., & Balachandran, V. (2024). Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and nonlinear optical characteristics of glycine cobalt sulfate pentahydrate single crystal. *Inorganic Chemistry Communications*, 164, 112392.

Vogt, C., & Weckhuysen, B. M. (2022). The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, 6(2), 89–111.

Wan, L., Yan, D., Xu, X., Li, J., Lu, T., Gao, Y., Yao, Y., & Pan, L. (2018). Self-assembled 3D flower-like Fe₃O₄/C architecture with superior lithium ion storage performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(48), 24940–24948.

Wang, A., Ding, J., Li, M., Song, P., Zhao, Z., Guo, Y., Guo, Y., Wang, L., Dai, Q., & Zhan, W. (2024). Robust Ru/Ce@Co catalyst with an optimized support structure for propane oxidation. *Environmental Science & Technology*, 58(28), 12742–12753.

Wang, C., Cheng, L., Ye, S., Yan, P., & Sun, L. (2023). Aerogel of chitosan/graphene oxide loaded Ru-CoP as a monolithic catalyst for hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 952, 169994.

Wang, C., Tuninetti, J., Wang, Z., Zhang, C., Ciganda, R., Salmon, L., Moya, S., Ruiz, J., & Astruc, D. (2017). Hydrolysis of ammonia-borane over Ni/ZIF-8 nanocatalyst: high

efficiency, mechanism, and controlled hydrogen release. *Journal of the American Chemical Society*, 139(33), 11610–11615.

Wang, H., Feng, Tong, X., Liu, Z., Zhang, X., Wu, Z., Li, D., Wang, B., Xie, Y., & Yang, L. (2016). Assessment of global unconventional oil and gas resources. *Petroleum Exploration and Development*, 43, 925–940.

Wang, H., Zhang, M., & Lv, Q. (2019). Removal efficiency and mechanism of Cr (VI) from aqueous solution by maize straw biochars derived at different pyrolysis temperatures. *Water*, 11(4), 781.

Wang, L., Li, Z., Liu, X., Zhang, P., & Xie, G. (2015). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co–W–P supported on γ -Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25), 7965–7973.

Wang, L., Li, Z., Zhang, P., Wang, G., & Xie, G. (2016). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using Co–Ni–Mo–P/ γ -Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1468–1476.

Wang, L., Li, Z., Zhang, Y., Zhang, T., & Xie, G. (2017). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co–Ni–W–P/ γ -Al₂O₃ as catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 649–658.

Wang, L.-L., Wang, X.-R., Wang, H.-J., Zhang, C., Li, J.-J., Feng, G.-J., Cheng, X.-X., Qin, X.-R., Yu, Z.-Y., & Lu, T.-B. (2025). Tailoring Lewis Acidity of Metal Oxides on Nickel to Boost Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Neutral Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 147(9), 7555–7563.

Wang, X., Peng, P., Witman, M. D., Stavila, V., Allendorf, M. D., & Breunig, H. M. (2025). Technoeconomic insights into metal hydrides for stationary hydrogen storage. *Advanced Science*, 12(21), 2415736.

Wang, Y., & Liu, X. (2021). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable CoFe₂O₄-modified transition-metal nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 11312–11320.

Wang, Y., Zhang, D., Wang, X., Zhang, K., Cao, Z., Qi, N., Wu, S., Bai, S., & Li, G. (2021). Co–Fe–B as an effective catalyst for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Materials Letters: X*, 12, 100104.

Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., & Deng, X. (2012). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, 27, 632–637.

Wei, Y., Wang, M., Fu, W., Wei, L., Zhao, X., Zhou, X., Ni, M., & Wang, H. (2020). Highly active and durable catalyst for hydrogen generation by the NaBH₄ hydrolysis reaction: CoWB/NF nanodendrite with an acicular array structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 836, 155429.

- Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., & Zhang, K. (2017). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co–Mo–B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945–9951.
- Wei, Y., Wang, Y., Wei, L., Zhao, X., Zhou, X., & Liu, H. (2018). Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 592–600.
- Wu, C.-D., Fang, T.-H., & Lo, J.-Y. (2012). Effects of pressure, temperature, and geometric structure of pillared graphene on hydrogen storage capacity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19), 14211–14216.
- Wu, D., Shen, R., Yang, R., Ji, W., Jiang, M., Ding, W., & Peng, L. (2017). Mixed molybdenum oxides with superior performances as an advanced anode material for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 7(1), 44697.
- Wu, J., Ke, K., Qin, N., Lin, E., Kang, Z., & Bao, D. (2023). Magnetically retrievable Fe₃O₄@SiO₂@ZnO piezo-photocatalyst: Synthesis and multiple catalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 636, 167–175.
- Xie, Y., Dong, J., Li, Y., Ma, X., Wang, N., Meng, X., & Huang, Y. (2025). Stress-mediated copper-molybdenum alloy enables boosted hydrogen evolution activity. *Acta Materialia*, 286, 120706.
- Xie, Z., Jin, Q., Su, G., & Lu, W. (2024). A review of hydrogen storage and transportation: progresses and challenges. *Energies*, 17(16), 4070.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., & Ji, S. (2011). Catalytic behavior of carbon supported Ni–B, Co–B and Co–Ni–B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH₄. *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1606–1610.
- Xue, Y., Cai, H., Shang, J., & Wang, G. (2023). Dandelion-like ZIF-67 supported ternary transition metal borides as efficient hydrolysis catalysts for KBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Yadav, A., & Bhagoria, J. (2018). *Renewable Energy Sources: An Application Guide*.
- Yadav, D. K., Uniyal, S., & Uma, S. (2023). Identification of high ionic conducting members (M (iii)= Co, Ni) in the new lithium rich Li_{4.50} M_{0.50} TeO₆ (M (iii)= Co, Ni, In) series. *Dalton Transactions*, 52(29), 10126–10135.
- Yadav, V. K., Ali, D., Khan, S. H., Gnanamoorthy, G., Choudhary, N., Yadav, K. K., Thai, V. N., Hussain, S. A., & Manhrdas, S. (2020). Synthesis and characterization of amorphous iron oxide nanoparticles by the sonochemical method and their application for the remediation of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, 10(8), 1551.
- Yamashita, T., & Hayes, P. (2008). Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254(8), 2441–2449.

- Yang, C.-C., Chen, M.-S., & Chen, Y.-W. (2011). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1418–1423.
- Yang, G., Möbus, G., & Hand, R. J. (2006). Cerium and boron chemistry in doped borosilicate glasses examined by EELS. *Micron*, 37(5), 433–441.
- Yang, M., Wu, Y., Liu, Y., Li, Z., Cheng, M., Wu, C., Feng, W., Cai, W., & Wang, X. (2023). Hydrogen production from hydrolysis of NaBH₄-NH₃BH₃ composite catalyzed by porous spherical Co₃O₄. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*.
- Yang, R., Fan, Y., & Zhu, R. (2020). One step preparation of in-situ carbon-modified artificial leaf BiVO₄ for photocatalytic pollutants degradation. *Materials Research Bulletin*, 124, 110756.
- Yang, X., Ou, Q., Yang, W., Shi, Y., & Liu, G. (2021). Diagnosis of liver cancer by FTIR spectra of serum. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 263, 120181.
- Yang, X., Wu, H., Wang, S., Cheng, F., Feng, C., & Liu, K. (2020). Synthesis and electrochemical properties of CeVO₄/Fe₃O₄ as a novel anode material for lithium-ion batteries. *Ionics*, 26, 4859–4867.
- Youn, M. H., Seo, J. G., & Song, I. K. (2010). Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8), 3490–3498.
- You-Xing, Y. (2012). Phanerozoic Carbonate Reservoir Characteristics and Petroleum Resource Distribution in the World. *Natural Gas Geoscience*.
- Yuan, J., Fu, R., Fan, L., Dong, Y., Zong, Z., Kang, H., Yan, H., Liu, Y., Zhang, X., & Zhao, G. (2023). Silica islands regulated external Ti-site environment of TS-1 for enhanced performance of 1-hexene epoxidation. *AIChE Journal*, 69(4), e17955.
- Yuan, X., Jia, C., Ding, X.-L., & Ma, Z.-F. (2012). Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt–Manganese–Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 995–1001.
- Yunchao, L., Tao, W., Lvdan, L., Guangming, L., & Guangzhao, Z. (2013). *Ion Specificity at a Low Salt Concentration in Water–Methanol Mixtures Exemplified by a Growth of Polyelectrolyte Multilayer*.
- Yu, T., Zhao, X., Ma, L., & Shen, X. (2017). Intercalation and electrochemical behaviors of layered FeOCl cathode material in chloride ion battery. *Materials Research Bulletin*, 96, 485–490.

Zahmakiran, M., & Ozkar, S. (2009). Zeolite-confined ruthenium (0) nanoclusters catalyst: record catalytic activity, reusability, and lifetime in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Langmuir*, 25(5), 2667–2678.

Zahraee, S., Shiwakoti, N., & Stasinopoulos, P. (2020). Biomass supply chain environmental and socio-economic analysis: 40-Years comprehensive review of methods, decision issues, sustainability challenges, and the way forward. *Biomass & Bioenergy*, 142, 105777.

Zaki, E., Mirabella, F., Ivars-Barceló, F., Seifert, J., Carey, S., Shaikhutdinov, S., Freund, H.-J., Li, X., Paier, J., & Sauer, J. (2018). Water adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface: dissociation and network formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(23), 15764–15774.

Zarei, F., Jahromi, F. B., Elhambakhsh, A., & Keshavarz, P. (2023). Enhanced CO₂ absorption and reduced regeneration energy consumption using modified magnetic NPs. *Energy*, 278, 127776.

Zhan, F., Geng, B., & Guo, Y. (2009). Porous Co₃O₄ nanosheets with extraordinarily high discharge capacity for lithium batteries. *Chemistry—A European Journal*, 15(25), 6169–6174.

Zhang, H., Sun, Q., Bian, L., Peng, Q., Han, S., Liu, B., & Fan, Y. (2023). Alloy-exciting effect of palladium-rhodium on MXene for enhanced hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Zhang, H., Zhang, L., Rodríguez-Pérez, I. A., Miao, W., Chen, K., Wang, W., Li, Y., & Han, S. (2021). Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Applied Surface Science*, 540, 148296.

Zhang, J., Li, H., Xiao, X., & Ouyang, L. (2023). Preparation and regeneration of metal borohydrides for high-density hydrogen supply: Progress, challenges, and perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 951, 169887.

Zhang, J., Lin, F., Yang, L., He, Z., Huang, X., Zhang, D., & Dong, H. (2020). Ultrasmall Ru nanoparticles supported on chitin nanofibers for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Chinese Chemical Letters*, 31(7), 2019–2022.

Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S., & Gore, J. P. (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 164(2), 772–781.

Zhang, Q., Jiang, J., Gao, F., Zhang, G., Zhan, X., & Chen, F. (2017). Engineering high-effective antifouling polyether sulfone membrane with P (PEG-PDMS-KH570)@SiO₂ nanocomposite via in-situ sol-gel process. *Chemical Engineering Journal*, 321, 412–423.

Zhang, W., Chen, W., Pan, H., Sanaeifar, A., Hu, Y., Shi, W., Guo, J., Ding, L., Zhou, J., & Li, X. (2024). Rapid identification of the aging time of Liupao tea using AI-multimodal fusion sensing technology combined with analysis of tea polysaccharide conjugates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 278, 134569.

- Zhang, X., Li, C., Qu, J., Guo, Q., & 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.
- Zhang, X., Sloof, W. G., Hovestad, A., Van Westing, E. P. M., Terryn, H., & De Wit, J. H. W. (2005). Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM. *Surface and Coatings Technology*, 197(2–3), 168–176.
- Zhang, Y., Zhang, C., Li, W., Xiao, Q., Jiao, F., Xu, S., Lan, Y., Fu, Y., Shu, C.-M., & Cao, W. (2023). Reaction mechanism of stearic acid pyrolysis via reactive molecular dynamics simulation and TG-IR technology. *Renewable Energy*, 217, 119115.
- Zhang, Y., Zou, J., Luo, Y., & Wang, F. (2020). Study on preparation and performance of Ru-Fe/GO catalyst for sodium borohydride alcoholysis to produce hydrogen. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(10), 786–793.
- Zhao, J., Ma, H., & Chen, J. (2007). Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co–B as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4711–4716.
- Zhao, Q., Song, Q., Zhu, H., Zhang, Z., Jiang, Z., & Zhou, B. (2020). Origin of the structural diversity of the alkaline metal borohydride MBH₄ (M= Li, Na, K, Rb and Cs): Insights from first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9946–9958.
- Zhao, S., Zhang, J., Chen, Z., Tong, Y., Shen, J., Li, D., & Zhang, M. (2019). Hydrogen generation and simultaneous removal of Cr (VI) by hydrolysis of NaBH₄ using Fe-Al-Si composite as accelerator. *Chemosphere*, 223, 131–139.
- Zhao, Y., Ning, Z., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Y., & Li, X. (2012). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution on Co–Mo–Pd–B amorphous catalyst with efficient catalytic properties. *Journal of Power Sources*, 207, 120–126.
- Zhihua, L., Li, Q., Li, F., Zhao, S., & Xia, X. (2017). Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 3971–3980.
- Zhou, L., Li, X., Yao, Z., Chen, Z., Hong, M., Zhu, R., Liang, Y., & Zhao, J. (2016). Transition-metal doped ceria microspheres with nanoporous structures for CO oxidation. *Scientific Reports*, 6(1), 23900.
- Zhou, S., Yang, Y., Zhang, W., Rao, X., Yan, P., Isimjan, T., & Yang, X. (2021). Structure-regulated Ru particles decorated P-vacancy-rich CoP as a highly active and durable catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 591, 221–228.

Zhou, Y., Wang, G., Wu, J., Chen, Z., Zhang, C., Li, P., Zhou, Y., & Huang, W. (2023). Multi-Prismatic Hollow Cube CeVO_4 with Adjustable Wall Thickness Directed towards Photocatalytic CO_2 Reduction to CO. *Nanomaterials*, 13(2), 283.

Zohuri, B., & Zohuri, B. (2019). The chemical element hydrogen. *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, 1–35.

Zou, Y., Nie, M., Huang, Y., Wang, J., & Liu, H. (2011). Kinetics of NaBH_4 hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12343–12351.

