



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



VERMİKÜLİT CEVHERİNDEN KATALİZÖR
HAZIRLANMASI VE SODYUM BORHİDRÜR
HİDROLİZİ İÇİN KULLANIMI

ŞEYMA ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Şeyma ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “Vermikülit Cevherinden Katalizör Hazırlanması ve Sodyum Borhidrür İçin Kullanımı” adlı tez çalışması 25/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN
(Necmettin Erbakan Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 221016034 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

Şeyma ÖZDEMİR

Tarih:

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****VERMİKÜLİT CEVHERİNDEN KATALİZÖR HAZIRLANMASI VE SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZİ İÇİN KULLANIMI****Şeyma ÖZDEMİR**

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

Danışman: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**Yıl, 72 Sayfa****Jüri**

**Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN
Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN**

Bu çalışmada Sivas ili Yıldızeli ilçesinden çıkarılan vermikülit cevherinden hazırlanan Co^{2+} katkılı katalizörün $[(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}]$ sodyum borhidrür (NaBH_4)'den hidrojen üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR), X-Işını Kırınım Spektrometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü ve X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) analizleri ile yapılmıştır. En yüksek katalitik aktivite, 1M HCl ile aktifleştirme işlemi sonrasında %30 Co^{2+} katkısı içeren katalizörün 0,15 g kullanıldığı ve %7 NaOH, %2,5 NaBH_4 , 30°C işlem sıcaklığında elde edilmiştir. Bu şartlar için hidrojen üretim hızı $4405,79 \text{ ml g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $44,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve reaksiyon hız sabiti (k) 0,18 olarak bulunmuştur. Hazırlanan $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün yüksek tekrar kullanılabilir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, vermikülit, hidrojen, katalizör, kobalt, hidroklorik asit

MS THESIS**PREPARATION OF CATALYST FROM VERMICULITE ORE AND ITS USE
FOR SODIUM BORONHYDRIDE HYDROLYSIS****Şeyma ÖZDEMİR****Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering****Advisor: Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN****Year, 72 Pages****Jury****Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Assoc. Prof. Dr. Muhammed Emre AYHAN
Assoc. Prof. Dr. Süheyla KOCAMAN**

In this study, the usability of a Co^{2+} doped catalyst $[(\text{Co-Ver})_{\text{cat}}]$ prepared from vermiculite ore extracted from the Yıldızeli town of Sivas province was investigated for hydrogen generation via sodium borohydride (NaBH_4) hydrolysis. The prepared $(\text{Co-Ver})_{\text{cat}}$ catalyst was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and X-ray Fluorescence (XRF) analyses. After activation, the highest catalytic activity was obtained with 1M HCl, using 0.15 g of 30% Co^{2+} doped catalyst and 7% NaOH, 2.5% NaBH_4 at a process temperature of 30°C. Under these conditions, the hydrogen generation rate was calculated as 4405.79 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. For the NaBH_4 hydrolysis reaction, the activation energy was found to be 44.6 kJ mol^{-1} , while the reaction rate constant (k) was 0.18. It has been determined that the prepared $(\text{Co-Ver})_{\text{cat}}$ catalyst has a highly reusable structure.

Keywords: Sodium borohydride, vermiculite, hydrogen, catalyst, cobalt, hydrochloric acid

ÖNSÖZ

"Vermikülit Cevherinden Katalizör Hazırlanması ve Sodyum Borhidrür Hidrolizi İçin Kullanımı" başlıklı bu çalışmada, Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün sağladığı imkanlar ve destek büyük önem taşımıştır.

Danışman hocam Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN' a, rehberliği, yol gösterici tavsiyeleri ve sabrı için derin bir minnettarlık duyuyorum. Kendisinin bilgi birikimi ve rehberliği, bu tezin olgunlaşmasına ve gelişimine önemli katkılarda bulundu.

Başta Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü akademisyenleri olmak üzere, değerli hocalarım Prof. Dr. Erol PEHLİVAN ve Doç. Dr. Havva TUTAR KAHRAMAN' a bilgi ve rehberlikleriyle bu çalışmanın gelişimine katkı sağlayan herkese teşekkürü borç bilirim.

Sevgili eşim Yunus ÖZMEDİR ve aile bireylerimin her bir ferdine içten teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Onların sabrı, destekleri ve cesaretlendirmeleri olmadan, bu süreçteki zorlukları aşmak çok daha güç olabilirdi. Onların varlığı, her zaman en büyük motivasyon kaynağım oldu.

Ayrıca, bu süreçte yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Housseem LAKHALİ' ye teşekkürlerimi iletmek isterim. Onun samimi desteği ve cesaretlendirmeleri, bu çalışmanın başarıyla tamamlanmasında büyük rol oynadı.

Bu tez çalışması, yukarıda isimlerini belirttiğim değerli kişilerin destekleriyle hayat buldu. Onların katkıları ve destekleri olmadan bu çalışmanın tamamlanması mümkün olamazdı. Kendilerine olan derin minnet ve şükranlarımı sunuyorum.

Şeyma ÖZDEMİR
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2. 1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları	3
2. 2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	6
2. 2. 1. Hidrojen enerjisi	8
2. 2. 2. Hidrojenin özellikleri	9
2. 2. 3. Hidrojen üretim yöntemleri	11
2. 2. 4. Hidrojen depolama ve taşıma yöntemleri	13
2. 3. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	15
2. 4. Kil Mineralleri	18
2.5. Vermikülit Cevheri	23
2. 5. 1. Vermikülit cevheri ile ilgili yapılan çalışmalar	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3. 1. Katalizörün Hazırlanması	26
3. 2. Hidrojen Üretim Deneyleri	27
3. 3. Karakterizasyon Yöntemleri	28
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	29
4. 1. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi.....	29
4. 2. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	30
4. 3. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	32
4. 4. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün X-Işını Floresans (XRF) Spektrometresi Analizi	33
4. 5. Hidroklorik Asit (HCl) Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi	34
4. 6. Kobalt Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi	35
4. 7. NaOH Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi	36
4. 8. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörü Miktarının NaBH_4 Hidrolizine Etkisi.....	37
4. 9. NaBH_4 Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi	38
4. 10. İşlem Sıcaklığının NaBH_4 Hidrolizine Etkisi	39
4. 11. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün NaBH_4 Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği.....	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45

5. 1. Sonuçlar	45
5. 2. neriler	46
KAYNAKLAR	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	:	Santigrat Derece
g	:	Gram
kJ	:	Kilo Joule
K	:	Kelvin
L	:	Litre
MPa	:	Mega Pascal
m ³	:	Metreküp
dk.	:	Dakika
%ağ.	:	Ağırlıkça yüzde
%v	:	Hacimce yüzde
pH	:	Power of Hydrogen

Kısaltmalar

FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Işını Kırınımı
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
XRF	:	X- Işını Floresans
NaBH ₄	:	Sodyum Borhidrür
NaBO ₂	:	Sodyum Metaborat
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
HCl	:	Hidroklorik Asit
(Co-Ver) _{kat}	:	Vermikülit Cevherinden Hazırlanan Kobalt Katkılı Katalizör
HGR	:	Hydrogen generation rate (hidrojen üretim hızı)
PV	:	Fotovoltaik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.2.	1971-2019 yılları arasında Dünya genelindeki enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı.....	4
Şekil 2.3.	1971-2019 yılları arası yakıt kaynaklı Dünya CO ₂ emisyonu dağılımı	5
Şekil 2.4.	Sera gazlarının sera etkisine bireysel katkıları.....	6
Şekil 2.5.	Ana senaryoya göre Avrupa'nın ülke bazında yenilenebilir enerji kapasitesi (2021 -2027)	7
Şekil 2.6.	Hidrojenin Tarihsel Gelişimi	8
Şekil 2.7.	Çeşitli ülkelerin hidrojen hedefleri	9
Şekil 2.8.	Hidrojen üretim yöntemleri	11
Şekil 2.9.	PV ünitesinin hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.10.	NaBH ₄ 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması	17
Şekil 2.11.	Kil minerallerinin sınıflandırılması	19
Şekil 3.1.	a) Ham vermikülit cevheri, b) (Co-Ver) _{kat} katalizörü.....	27
Şekil 3.2.	Katalizör hazırlanması ve hidrojen üretim deneylerinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.1.	FT-IR spektrumları (a) ham vermikülit cevheri (b) (Co-Ver) _{kat} katalizörü.....	30
Şekil 4.2.	X-Işını kırınım spektrumları (a) Ham Vermikülit cevheri (b) (Co-Ver) _{kat} katalizörü.....	31
Şekil 4.3.	SEM görüntüleri (a) ham vermikülit cevheri (b) (Co-Ver) _{kat} katalizörü.....	32
Şekil 4.4.	Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının HCl asit konsantrasyonu ile değişimi (30°C, 0,1g katalizör, %2,5 NaBH ₄ , NaOH yok).....	34
Şekil 4.5.	Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % Co oranı ile değişimi (30°C, 0,1g katalizör, %2,5 NaBH ₄ , NaOH yok).....	35
Şekil 4.6.	Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % NaOH oranı ile değişimi (30°C, 0,1g katalizör, %30 Co ²⁺ , %2,5 NaBH ₄).....	36
Şekil 4.7.	Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının katalizör miktarı ile değişimi (30°C, %30 Co ²⁺ , %2,5 NaBH ₄ , %7 NaOH)	37
Şekil 4.8.	Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % NaBH ₄ oranı ile değişimi (30°C, %30 Co ²⁺ , 0,15g katalizör, %7 NaOH)	38

Şekil 4.9.	Hidrojen hacminin işlem sıcaklığı ile değişimi (%30 Co^{2+} , 0,15g katalizör, %2,5 NaBH_4 , %7 NaOH).....	39
Şekil 4.10.	Farklı işlem sıcaklıkları için $1/C_{\text{NaBH}_4}^{n-1} \sim t$ değişimleri.....	41
Şekil 4.11.	$\ln k \sim 1/T$ grafiği.....	42
Şekil 4.12.	(Co-Ver) _{kat} katalizörü için hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin tekrar kullanım sayısı ile değişimi (30°C, %30 Co^{2+} , 0,15g katalizör, %2,5 NaBH_4 , %7 NaOH).....	43
Şekil 4. 13.	(Co-Ver) _{kat} katalizörü SEM görüntüleri (a) ilk kullanım öncesi (b) 10.kullanım sonrası.....	44



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım yöntemleri.....	7
Çizelge 2.2.	Hidrojenin genel özellikleri.....	10
Çizelge 2.3.	Hidrojen, benzin ve doğalgazın karşılaştırılması	10
Çizelge 2.4.	Hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	13
Çizelge 2.5.	Hidrojen depolama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	15
Çizelge 2.6.	NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	16
Çizelge 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal listesi.....	26
Çizelge 3.2.	Çalışmada kullanılan cihaz listesi.....	26
Çizelge 4.1.	Ham vermikülit cevheri ve $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün XRF analizi.....	33
Çizelge 4.2.	NaBH_4 'ün hidrolizi için çeşitli katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması.....	42

1. GİRİŞ

Thomas Young "enerji" kelimesini "iş yapabilme yeteneği" olarak tanımlamıştır. Enerji, insan yaşamı için hayati bir gerekliliktir. Sanayi Devrimi öncesi insanlar, enerjiyi kas gücünden, hayvanlardan, rüzgâr ve su gibi doğal kaynaklardan elde ederken, motorun icadıyla birlikte insanlık fosil yakıtları kullanmaya yönelmiştir. Fosil yakıtların hızla tükenmesi, sürdürülebilir olmaması, sera etkisi ve iklim değişikliği gibi ciddi sorunları beraberinde getirmesi, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışına sebep olmuştur.

Hidrojen enerjisi, çok yönlü kullanımı, çeşitli kaynaklardan (yenilenmez ve yenilenebilir) elde edilebilmesi, çevre dostu olması ve kullanım sonrası yan ürün olarak sadece su oluşması gibi avantajlara sahiptir. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha geniş bir kullanım alanına sahip olup üretim için tek bir kaynağa bağımlı değildir. Bu durum hidrojen enerjisini daha sürdürülebilir bir seçenek olarak ön plana çıkarmaktadır.

Hidrojen gazı, moleküler hidrojen olarak yüksek basınçlı kaplarda veya sıvılaştırılmış halde depolanabilirken, atomik hidrojen olarak metal hidrürlerde de depolanabilmektedir. Metal hidrürlerin hidrolizi ile hidrojen üretme yöntemi, güvenilir olması, çevre dostu yapısı, etkili ve kontrol edilebilir bir yöntem olması gibi avantajları sebebiyle son yıllarda dikkat çekmektedir. Metal hidrürler içerisinde yüksek hidrojen depolama kapasitesine (%10,6) sahip olması, çevre açısından zararsız bir formda bulunması, düşük maliyetli olması, güvenilir olması, düşük sıcaklıklarda hidrolize olabilmesi ve geri dönüşüm sürecinin kolay olması gibi avantajlarından dolayı özellikle NaBH_4 dikkat çekmektedir.

NaBH_4 oda sıcaklığında hızı düşük olsa da kendiliğinden hidrolize olmaktadır. Bu sebeple çözeltinin kararlılığını sağlamak amacıyla alkali ilavesi yapılarak çözeltiler saklanmaktadır. Arzu edilen miktarda ve hızda hidrojen elde edilebilmesi için bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla soy metaller (Pt, Ru, Rh vb.) ve geçiş metalleri (Ni, Co, Cu vb.) başta olmak üzere farklı yapılarda destekli/desteksiz katalizörler kullanılmaktadır.

Metal katalizörlerin yanı sıra kil minerallerinden hazırlanan katalizörlerde son yıllarda NaBH_4 'ten hidrojen üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Kil mineralleri çimento ve tuğla sanayi, döküm ve kaplama sanayi, kauçuk ve plastik sanayi ile organik sentezlerde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Doğal halleri ile doğrudan kullanılabilir

yapıda olmadıklarından modifiye edilmeleri ve aktifleştirme işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Literatürde modifiye edilmiş ve metal katkılı kil minerallerinin NaBH_4 hidrolizinde kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Kil katalizörleri, çevreci, ekonomik, verimli, tekrar kullanılabilir ve işlenme kolaylığı gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır. Kil mineralleri içerisinde yer alan yüksek adsorpsiyon/iyon değişimi kapasitesine sahip olan ve yanmayı önleyici malzeme yapımı, inşaat, tarım, izolasyon ve su arıtımında yaygın biçimde kullanılan vermikülit cevherinin NaBH_4 hidrolizinde kullanılması ile ilgili herhangi bir çalışma literatürde yer almamaktadır. Bu çalışmanın temel amacı Sivas ili Yıldızeli ilçesinden çıkarılan vermikülit cevherinden metal katkılı bir katalizör hazırlanması ve NaBH_4 hidrolizinde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

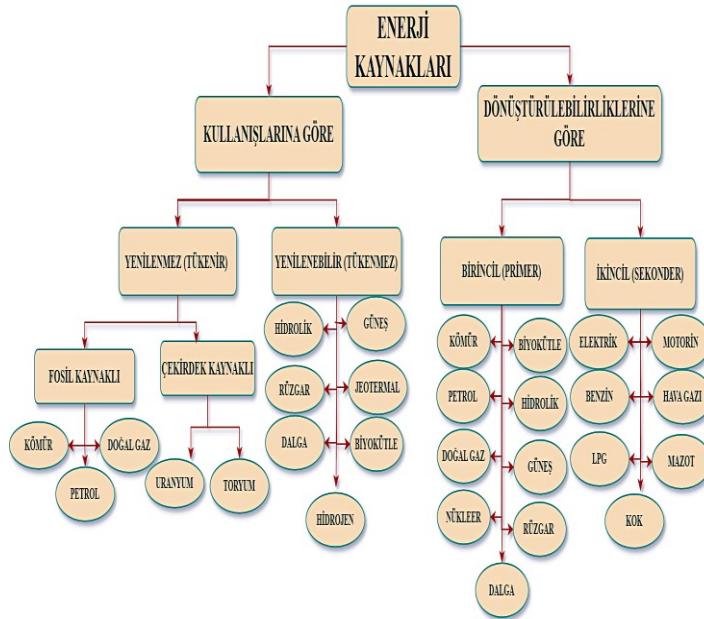


2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2. 1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları

Enerji kavramı, ilk olarak M.Ö. 4. yüzyılda Antik Yunan filozoflarından Aristoteles'in eserlerinde ortaya çıkmış ve daha sonra Thomas Young tarafından "vis visa" kavramının yerine kullanılmıştır. Bu terim, Yunanca "energeia" kelimesinden türetilmiş olup bir cismin yapabileceği iş miktarını veya kabiliyetini ifade etmektedir (Satman, 2006; Aslan, 2023). Canlı organizmalar, hayatlarını sürdürebilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu ihtiyaç, besin maddelerinin oksijenle birleşerek tüketilmesi suretiyle, canlıların ihtiyaçlarını karşılayarak enerji üretmelerini sağlar. Enerji, insan yaşamının sürdürülmesinden temel ihtiyaçların karşılanmasına kadar geniş bir alanda kritik öneme sahiptir (Karadağ, 2023).

Enerji günlük hayatımızda kimyasal, nükleer, mekanik (kinetik ve potansiyel), termal (ısı), jeotermal, hidrolik, güneş, rüzgâr, elektrik enerjisi gibi çeşitli biçimlerde kullanılmakta ve uygun yöntemler ile birbirlerine dönüştürülebilmektedir (Koç ve Kaya, 2015). Enerji kaynakları kullanım biçimlerine göre ve dönüştürülebilirliğine göre iki farklı kritere göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1). Kullanış biçimlerine göre enerji kaynakları, yenilenemez (tükenen) ve yenilenebilir (sürdürülebilir) olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Dönüştürülebilirlik özelliğine göre ise, birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak ayrılmaktadır.

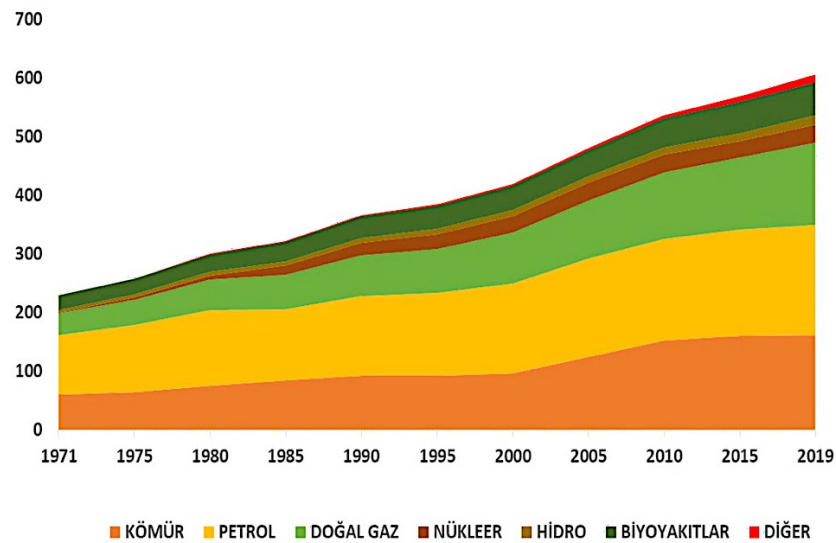


Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Kaya vd., 2018)

Birincil enerji kaynakları doğal kaynaklardan elde edilmekte olup kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil esaslı enerji kaynakları ile güneş, rüzgâr, hidrolik, nükleer, biyokütle ve dalga gibi çeşitli kaynaklarını içermektedir. Doğal enerji kaynakları dış müdahale ile işlenerek veya dönüştürülerek farklı bir forma dönüştürülmektedir. Bu aşamada ortaya çıkan enerji formu, ikincil enerji olarak adlandırılmaktadır. Elektrik, benzin, mazot, motorin, sıkıştırılmış petrol gazı (LPG), etanol, metanol gibi enerji türleri ikincil enerji formuna örnek olarak gösterilebilir (Kaya vd., 2018; Aydoğdu, 2021).

Fosil yakıtlar, bitki ve hayvan kalıntılarının yeryüzünün derinliklerinde milyonlarca yıl boyunca, kaya ve toprak benzeri yapıların altında, yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik tepkimelerin sonucunda oluşmuştur. Fosil yakıtların en temel özelliği esas itibarı ile organik bir madde olması ve yüksek oranda hidrokarbon içermesidir. Fosil yakıtlar, oluşum süreçlerinin zorluğu sebebiyle daha çok belirli bölgelerde ve kısıtlı miktarlarda bulunmaktadır. Buhar makinesinin icadı ile fosil yakıtlar arasında yer alan kömür kullanımı önemli oranda artmıştır. İçten yanmalı motorların ve dizel motorların geliştirilmesiyle ise petrolün ve yan ürünlerinin kullanımı yaygınlaşmıştır (Karadağ, 2023).

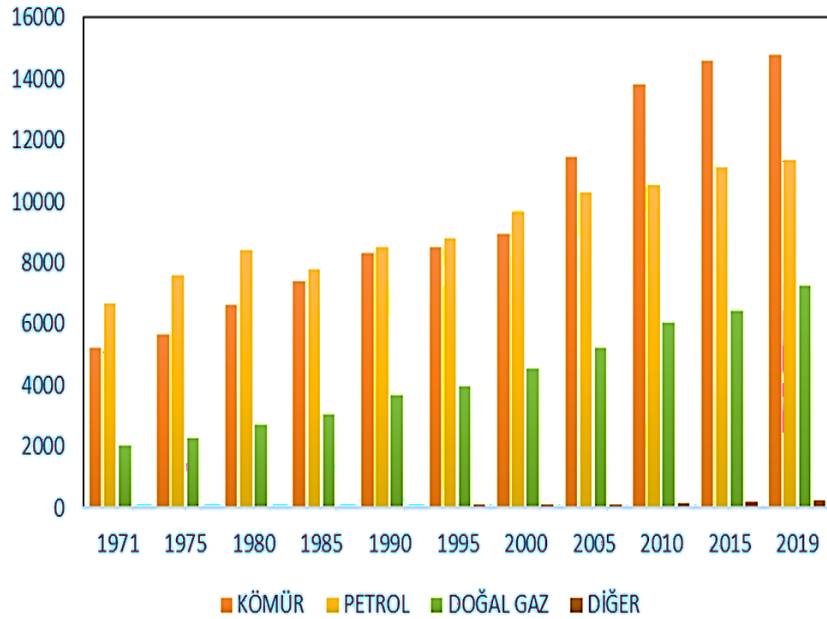
Günümüzde petrol, doğalgaz ve kömür başta olmak üzere fosil esaslı yakıtlar dünyadaki enerji tüketiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin %80'inden fazlası bu kaynaklardan karşılanmaktadır (Şekil 2.2). 2022 yılı itibarı ile Dünya enerji arzı içerisinde petrolün %31, kömürün %27 doğal gazın ise %24'lük paya sahip olduğu açıklanmıştır (Erdoğan, 2020; BP, 2022).



Şekil 2.2. 1971-2019 yılları arasında Dünyada enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı (IEA, 2021a).

Fosil yakıtların yanması sonucu, CO₂, NO_x, SO₂ gibi gazlar başta olmak üzere farklı yapılardaki hidrokarbonlar ve uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, atmosfere salınan diğer maddeler arasında nikel, kadmiyum, kurşun ve arsenik esaslı farklı yapılarda zehirli bileşikler de bulunmaktadır. Sera gazı olarak tanımlanan CO₂, küresel sıcaklık artışına sebep olarak iklim dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. SO₂ ve NO_x gazları ise atmosferde yer alan su buharı ile birleşerek asit yağmurlarının oluşmasına sebep olmaktadır (Kumbur vd., 2005). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre fosil yakıtların yanması sonucu oluşan CO₂ emisyonlarının kaynaklara göre dağılımı yıllara göre değişiklik göstermekle birlikte temel olarak doğal gaz kömür ve petrol kaynaklı olarak ortaya çıkmaktadır. 1973 yılında Dünya genelindeki CO₂ emisyonlarının %35,7'si kömür, %49,9'u petrol ve %14,4'ü doğal gazdan oluşurken 2019 yılında; %44'ü kömür, %33,7'ü petrol, %21,6'sı doğal gaz ve %0,7'si diğer gazlardan oluşmaktadır (IEA, 2021b; c).

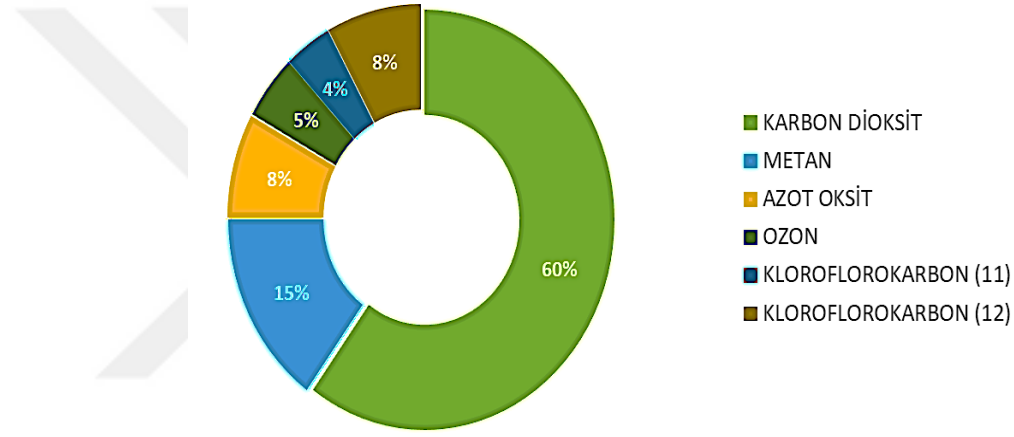
Hükümetlerarası İklim Değişikliği Komitesi (IPCC) 6. Değerlendirme Raporu'na göre 2019 yılı verilerinde atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu son 2 milyon yılın en yüksek değerini göstermektedir. Aynı dönem içerisinde azot oksit ve metan konsantrasyonları sekiz yüzyıllık süre içerisindeki en yüksek değerlerde ölçülmüştür. (IPCC, 2021). Benzer şekilde, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre 1971 ile 2019 arasında yakıt kullanımından kaynaklanan Dünya CO₂ emisyonlarında ilk sırayı kömür, petrol ve doğal gaz almaktadır (Şekil 2.3) (IEA, 2021d).



Şekil 2.3. 1971-2019 yılları arası yakıt kaynaklı Dünya CO₂ emisyonu dağılımı (IEA, 2021d)

2. 2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerjiye olan ilginin sürekli artışına bağlı olarak fosil yakıtların kullanımının artması, geri dönüşü mümkün olmayan çevresel zararların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Fosil yakıtların kullanımındaki bu artış küresel ısınma, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi ve iklim değişikliğine yol açan CO₂, CH₄, NO_x ve kloroflorokarbonların (CFC'ler) yüksek miktarda ve kontrolsüz biçimde atmosfere salınımı sonucunu doğurmuştur. Söz konusu bu gazların sera etkisine katkısı Şekil 2.4'te gösterildiği gibidir (Fangaj, 2021). Küresel ölçekte artan enerji talebi, fosil yakıtların rezervlerinin sınırlı olması, bu kaynakların çevresel etkileri, çevreye duyarlı yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına olan ilgiyi hızla arttırmıştır.



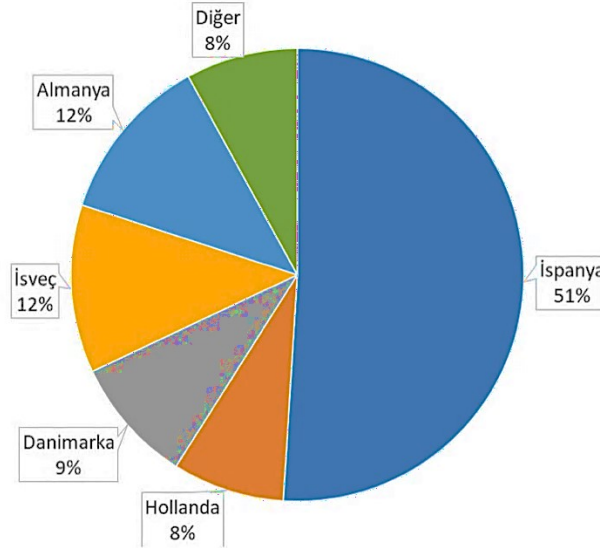
Şekil 2.4. Sera gazlarının sera etkisine bireysel katkıları (Fangaj, 2021)

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal süreçlerde sürekli olarak var olan, fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak görülen, uzun ömürlü ve yüksek verimlilikte enerji kaynaklarıdır (Yılmaz ve Öziç, 2018). Bütün ülkelerin çeşitli düzeylerde bu kaynaklara sahip olduğu bilinmektedir. Rüzgâr, güneş, hidroelektrik, biyokütle, dalga, jeotermal ve hidrojen enerjileri, yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar doğada bolca bulundukları için sürekli (tükenmeyen) enerji kaynağı olarak kabul edilmektedirler. Yenilenebilir enerji kaynakları, enerji üretiminin kolaylığı, düşük maliyet ve yatırım sonrasında hızlı geri dönüşüm gibi sebeplerle önemli alternatif enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Sera gazı salınımına sebep olmadıklarından çevresel etkileri, fosil yakıtlara kıyasla yok denecek kadar azdır. Günümüzde, enerji kaynaklarının kullanımında çevrenin ve doğal denge faktörlerinin korunması son derece kritik öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynakları ve bu kaynakların farklı endüstri alanlarındaki kullanımları Çizelge 2.1'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.1. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım yöntemleri (Twidell, 2021)

Enerji Kaynakları	Enerji Dönüştürme ve Kullanım Şekilleri
Hidrojen	Ulaşım, Sanayi, Havacılık
Biyokütle	Isı ve Güç Üretimi, Piroliz, Gazlaştırma, Sindirim
Jeotermal	Kentsel Isıtma, Enerji Üretimi, Hidrotermal, Sıcak Kuru Kaya
Güneş	Güneş Enerjili Ev Sistemi, Güneş Kurutucuları, Güneş Ocakları
Doğrudan Güneş	Fotovoltaik, Termal Güç Üretimi, Su Isıtıcıları
Rüzgâr	Rüzgâr Jeneratörleri, Yel Değirmenleri, Su Pompaları
Dalga	Çok Sayıda Tasarım
Gelgit	Baraj, Gelgit Akışı

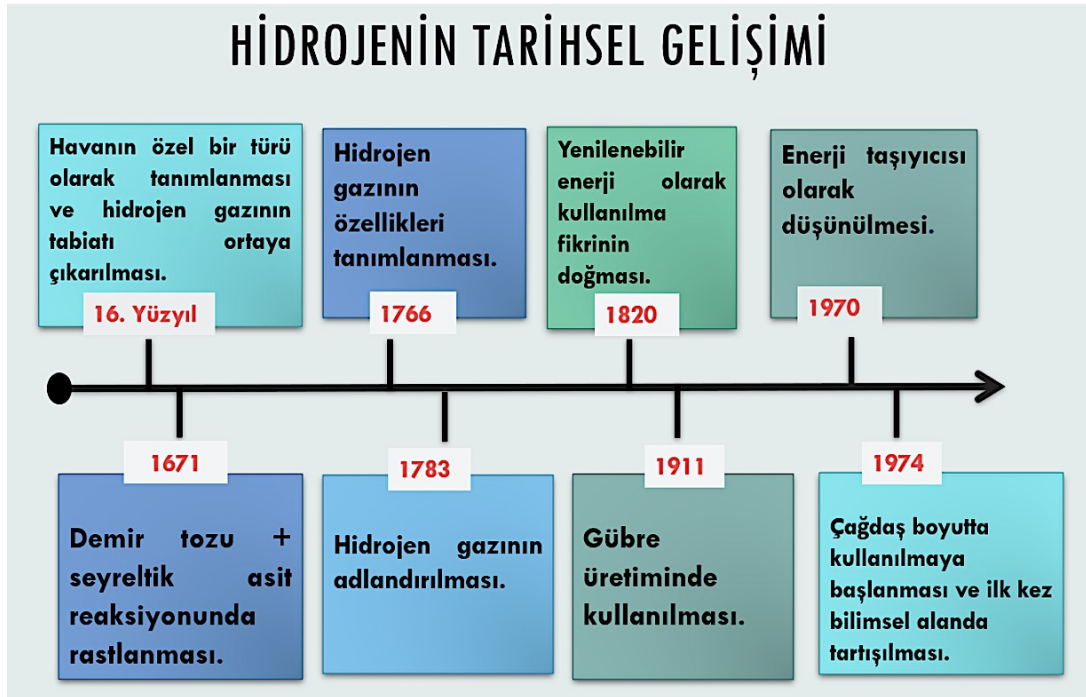
Fosil esaslı enerji tüketiminden kaynaklı çevresel zararların azaltılması, enerji kaynaklarının farklılaştırılarak dışa bağımlılığın azaltılması ve bu sayede sürdürülebilir yerel kaynaklar ile enerji üretimi ülkeler için son derece önemli hale gelmiştir. Şekil 2.5’ te Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre Avrupa’da yer alan bazı ülkelere ait yenilenebilir enerji kapasiteleri verilmektedir. Günümüzde tüketilen enerjinin yaklaşık %20’si yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmakta olup bu oranın getirilen yasal zorunluluklar çerçevesinde daha da artacağı beklenmektedir (Kaya vd., 2018).

**Şekil 2.5.** Ana senaryoya göre Avrupa’nın ülke bazında yenilenebilir enerji kapasitesi (2021 -2027) (IEA, 2022)

2. 2. 1. Hidrojen enerjisi

Hidrojen enerjisi, yenilenebilir enerji sistemleri içerisinde en önemli, düşük karbon salınımına sahip, temiz, esnek ve yüksek verimli alternatif bir enerji kaynağıdır (Gao ve An, 2022). Evrenin ana bileşenlerinden birisi olan hidrojenin renksiz, kokusuz, havadan hafif ve zehirsiz olması onu öncelikli doğal bir enerji kaynağı ve enerji taşıyıcısı haline getirmektedir (Şahin, 2022). Suyun ve organik yapıların temel bileşenlerinden birisi olan hidrojen, nadiren saf halde bulunmaktadır ve fosil yakıtlardan veya alternatif diğer enerji kaynaklarından üretilebilmektedir.

Hidrojen ilk olarak İsviçreli kimyager Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (bilinen adıyla Paracelsus) tarafından gaz formunda elde edilmesinin ardından (1520) İngiliz kimyager Henry Cavendish tarafından özellikleri tanımlanmıştır (1776). Fransız kimyager Antoine-Laurent Lavoisier, Yunanca “su” ve “doğmak” anlamına gelen “hidro” ve “genler” kelimeleri yardımıyla isimlendirilmesini yapmıştır (1783) (Zohuri, 2019). 18.yy’ın sonlarında alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabileceğinin fark edilmesinin ardından günümüze kadar üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hidrojenin tarihsel gelişimi kronolojik olarak Şekil 2.6’da özetlenmiştir (Selvitepe, 2019).



Şekil 2.6. Hidrojenin Tarihsel Gelişimi

Güvenle ve enerji kaybı olmadan taşınabilmesi, birim kütle başına yüksek enerji içeriğine sahip olması ve yanma ürünü olarak sera gazı vb., organik kirleticilerin açığa çıkmaması avantajlarına sahip olan hidrojen enerjisinin yaygın kullanımı için, Çin, ABD, Japonya ve Almanya başta olmak üzere, pek çok ülkede hidrojen enerjisi ile çalışan hibrit sistemler geliştirilerek gelecek projeksiyonları belirlenmiştir (Şekil 2.7) (Özdemir ve Mutlubaş, 2019; Karabağ vd., 2021). Ülkemizde de Giresun, Samsun, Zonguldak ve Sinop gibi şehirlerde hidrojen üretim tesislerinin kurulması için fizibilite çalışmaları gerçekleştirilmektedir (Aslan, 2023).



Şekil 2.7. Çeşitli ülkelerin hidrojen hedefleri (Baird vd., 2021)

2. 2. 2. Hidrojenin özellikleri

Evrende en yaygın bulunan element olan hidrojen (H), periyodik tabloda 1A grubunda yer almaktadır. Çekirdeğinde bir elektron ve bir proton yer almaktadır. Serbest halde bulunmayıp genellikle gaz olarak H_2 şeklinde ve oksijenle bileşik halinde su (H_2O) formunda bulunmaktadır. Yaklaşık olarak evrenin kütlelerinin %75'i, suyun %11,2'si ve insan vücudunun %10'u hidrojenden oluşmaktadır. Hidrojen petrol ve kömürde karbonla bağ yapmış olarak bulunurken kil ve minerallerde daha çok oksijenle bileşik halinde bulunur. Kokusuz, renksiz ve tatsız bir gaz olan hidrojenin genel özellikleri Çizelge 2.2' de verildiği şekildedir (Selvitepe, 2019; Fangaj, 2021).

Çizelge 2.2. Hidrojenin genel özellikleri (Oral ve Çelik, 2005)

Özellik	Hidrojen (H)	Birimi
Molekül ağırlığı	1,016	kg kmol ⁻¹
Yoğunluğu	0,0838	kg m ⁻³
Üst ısı değer (kütlesel)	141,9	MJ kg ⁻¹
Alt ısı değer (kütlesel)	119,9	MJ kg ⁻¹
Kaynama sıcaklığı	20,3	K
Sıvı yoğunluğu	70,8	kg m ⁻³
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	858	K
Havada tutuşma limitler	4-75	% hacimsel
Havada stokiyometrik karışımı	29,53	% hacimsel
Havadaki alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0,61	cm ² s
Özgül ısısı	14,89	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹

Sahip olduğu enerji miktarı, birim kütle bazında, metana kıyasla 2,4, petrole kıyasla 2,8, kömüre kıyasla 4 kat yüksek olan hidrojenin benzin ve doğalgaz ile karşılaştırması Çizelge 2.3'te verildiği gibidir (Ödemiş, 2016).

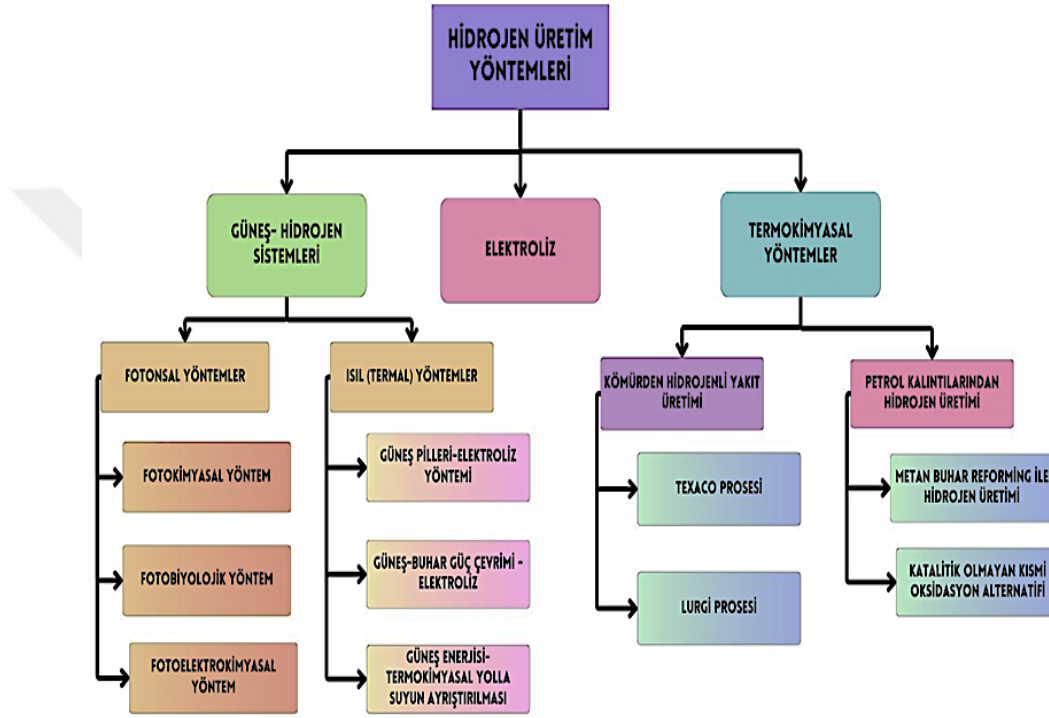
Çizelge 2.3. Hidrojen, benzin ve doğalgazın karşılaştırılması (Selvitepe, 2019)

Özellik	Benzin	Doğal gaz	Hidrojen
Yoğunluk, (kg m ⁻³)	4,4	0,65	0,0838
Hava içindeki difüzyon, (cm ² s ⁻¹)	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçtaki özgül ısısı, (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1,20	2,22	14,89
Ateşleme sınırı, (% hacim)	1,0-7,6	5,3-15,0	4-75
Ateşleme enerjisi, (MJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşleme sıcaklığı, (°C)	228-471	540	585
Alev sıcaklığı, (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	34-43	25-33	17-25
Isıl kapasitesi, (MJ kg ⁻¹)	45,5	50	141,9
Patlama enerjisi, (gTNT kJ ⁻¹)	0,25	0,19	0,17

Hidrojen yenilenebilir veya yenilenemez pek çok enerji kaynağından üretilmektedir. Gaz sıvı veya metalik hidrür bileşiklerinde depolanabilmektedir. Tankerler veya boru hatları ile son kullanıcıya nakledilebilmektedir. Yanma ürünü sadece su olup sera etkisi veya asit yağmurlarına sebep verecek yan ürün oluşumu yoktur. Farklı kaynaklardan üretilabilir olması dikkate alındığında çok yüksek rezerve sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte enerji üretiminde talep edilen yüksek saflık değeri üretim maliyetini artırmaktadır. Günümüzde hidrojen ile çalışan yakıt hücrelerinin maliyeti dizel-benzinli motorlara kıyasla 10 kat yüksektir. Ayrıca düşük yoğunluğundan dolayı gaz halinde yüksek miktarlarda depolanması zor ve maliyetlidir. Sıvı olarak depolanmasında ise çok düşük sıcaklık derecelerine inilmesi gerekmektedir (Şahin, 2022).

2. 2. 3. Hidrojen üretim yöntemleri

Günümüzde üretilen hidrojenin %95'i fosil yakıtlardan üretilmektedir. Bu amaçla buhar-metan reformasyonu, kömür gazlaştırma ve güneş-hidrojen yöntemleri yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bunun dışında elektroliz ve biyokütlelerin gazlaştırılmasından da üretilmektedir. Şekil 2.8' de hidrojen üretim yöntemleri şematik olarak gösterilmektedir (Abdulkaki Oğlu ve Fahrettin Kızı, 2022).



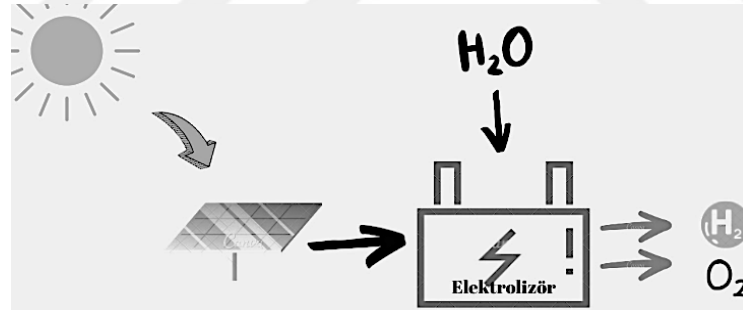
Şekil 2.8. Hidrojen üretim yöntemleri (Abdulkaki Oğlu ve Fahrettin Kızı, 2022)

Kömürden hidrojen üretimi; kömür, bataklıklarda biriken bitki ve ağaç artıklarının milyonlarca yıl süren kimyasal ve fiziksel dönüşümler sonucunda oluşmuş, organik ve inorganik bileşenlerden meydana gelen bir sedimanter kayaç türü olarak nitelendirilmektedir (TKİ, 2023). Kömürden hidrojen üretiminde sabit yatak ve akışan yatak olmak üzere farklı teknikler kullanılmaktadır. Karbon-gaz dönüşüm verimini arttırmak amacıyla akışkan yatak daha çok tercih edilmektedir. Kömürün gazlaştırılması sırasında, H_2 gazının yanı sıra CO ve sentez gazı gibi yan ürünler de oluşmaktadır. İşlem endotermik olup yüksek enerji ihtiyacı gerektirmektedir. Kömürün gazlaştırılması reaksiyonu Eşitlik 2.1'de verildiği gibidir (Bradhurst vd., 1981).



Metan buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi; yüksek saflıkta hidrojen eldesi için uygulanan en önemli ticari üretim yöntemidir (Acar ve Dinçer, 2014). Yöntem temel olarak safsızlıkların uzaklaştırılması, katalitik yeniden düzenleneme, sentez gazı üretimi, su gazı kayma reaksiyonu, metanasyon veya gaz saflaştırma adımlarından oluşmaktadır. Çalışma şartları 700-850°C, 3-25 bar ve buhar/karbon oranı 3,5 şeklindedir (Ersöz, 2008). Reformasyon reaksiyonunda nikel, platin ve rodyum gibi farklı metalleri içeren katalizörler kullanılmaktadır (Adris vd., 1996). Elde edilen H₂ gazı basınç azaltma ve adsorpsiyon işlemleriyle saflaştırılmaktadır (Chen vd., 2008).

Güneş-hidrojen sistemleri hidrojen üretimi; güneş enerjisi yöntemleri, fotovoltaiik (PV), termal (ısı), foto-elektrokimyasal ve foto-biyolojik yöntemlerden oluşmaktadır (Özcan ve Dinçer, 2014). Elektroliz yoluyla sudan H₂ üretmek için PV hücrelerin kullanımı 1970 yılında başlamıştır. Burada PV hücreleri tarafından güneş enerjisinden dönüştürülen elektrik enerjisi, suyun elektrolizi için kullanılmıştır (Şekil 2.9). Günümüzde, foto-dönüştürücülerin verimliliği %20 seviyelerindeyken elektrolizörlerin verimliliği ise %80 civarındadır. Güneş enerjisi dönüşümünde elde edilen verimlilik ise %16 seviyesindedir (Rzayeva vd., 2001; Yılancı vd., 2009; Abdalla vd., 2018).



Şekil 2.9. PV ünitesinin hidrojen üretim sisteminin şematik gösterimi (Yılmaz vd., 2016)

Yukarıda açıklanan kömürden, metan buhar reformasyonundan ve güneş-hidrojen üretim yöntemlerinin dışında, kısmi oksidasyon, biyokütle pirolizi, biyofotoliz, foto-fermantasyon ve foto-elektroliz yöntemleri ile hidrojen üretimi de gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.4’ te hidrojen üretim yöntemleri ile avantaj ve dezavantajları toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 2.4. Hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Abdalla vd., 2018)

İşlem	Avantaj	Dezavantaj
Buhar reformasyonu	Sanayi süreçlerinde en gelişmiş teknolojidir. Ek alt yapı gereksinimine ihtiyaç yoktur. Oksijene ihtiyaç duymaz. Düşük işletme sıcaklığı yeterlidir. H ₂ /CO oranı iyi seviyededir	CO ₂ emisyonu vardır.
Kısmi oksidasyon	Az kükürt giderimi gereksinimi vardır. Katalizör gerektirmez. Düşük metan kaçağı söz konusudur. Mevcut altyapı ve mevcut teknoloji ile uyumdur.	H ₂ /CO oranı düşüktür. İşletme sıcaklığı yüksektir. İşlem süreci karmaşıktır.
Biyokütle pirolizi	Bol ve ucuz hammadde kaynağı söz konusudur.	Katran oluşumu söz konusudur. H ₂ içeriği hammadde bulunabilirliğine ve kirliliklere bağlıdır.
Biyo-fotoliz	Yan ürün olarak O ₂ elde edilir. CO ₂ tüketilir. Ilımlı koşullarda çalışır. Bol miktarda ham madde kaynağına sahiptir.	Güneş ışığına ihtiyaç duyulmaktadır. H ₂ oranı ve verimi düşüktür. Hammaddeler pahalıdır. O ₂ 'ye duyarlı olup büyük reaktör hacmi gerektirir.
Foto-fermantasyon	Farklı organik atıklar ve atık sular kullanır. Atık geri dönüşümüne katkı sağlar. Neredeyse tam substrat dönüşümü sağlar.	Güneş ışığı gerektirir. H ₂ oranı ve verimi düşüktür. O ₂ 'ye duyarlıdır. Büyük reaktör hacmi gerektirir.
Foto-elektroliz	Bol miktarda hammadde kaynağı söz konusudur. Emisyon içermez. Yan ürün olarak O ₂ elde edilir.	Dönüşüm verimliliği düşüktür. Güneş ışığına ihtiyaç duyulur. Fotokatalitik malzemeler görece düşük aktivitelidir.

2. 2. 4. Hidrojen depolama ve taşıma yöntemleri

Hidrokarbonlara kıyasla kütlece yüksek enerji yoğunluğa sahip hidrojenin, mevcut teknolojik alt yapı dikkate alındığında, geniş ölçekte taşınması ve depolanması yaygın biçimde kullanımının önündeki en önemli dar boğazlardan birisidir. İyi bir hidrojen depolama malzemesinden beklenen özellikler, ağırlıkça ve hacimce yüksek depolama kapasitesi, hafiflik, düşük maliyet ve yeniden kullanılabilirliktir (Roes ve Patel, 2011; Koşar, 2021).

Hidrojen depolama teknolojileri fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve hibrit yöntemler şeklinde sınıflandırılabilir. Fiziksel yöntemler olarak sıkıştırılmış gaz halinde, sıvılaştırılmış halde ve kriyojenik sıkıştırma şeklinde depolama yöntemleri söz konusudur. Kimyasal yöntemler, katı halde ve kimyasal depolama şeklinde uygulanmaktadır. Katı halde depolama için fiziksel adsorpsiyon ve hidrürler (metal hidrürler, kompleks hidrürler) kullanılmaktadır. Kimyasal depolama için ise sıvı organikler ile NaBH₄, amonyum boran, alüminyum hidrür gibi bileşikler tercih

edilmektedir. Hibrit yöntemlere, kriyojenik adsorpsiyon örnek olarak verilebilir (Koşar, 2021). Hidrojen depolamada kullanılan malzemeler içerisinde yüksek kapasitesi, düşük fiyatı ve hafifliği ile magnezyum (Mg) özellikle tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir. Kendi ağırlığının %7,6'sı kadar hidrojen depolayabilmesi yakıt hücreli araçlarda kullanılmasında tercih edilmesine sebep olmaktadır. Aktif karbon esaslı nikel (Ni) katalizörler ortam sıcaklığında ve yüksek basınçta hidrojen depolanması amacıyla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra azot (N_2) veya bor esaslı N_2H_4 , $Li/NaBH_4$, $LiNH_2$ – LiH gibi bileşikler sahip oldukları yüksek H_2 konsantrasyonu sebebiyle tercih edilmektedir. Ayrıca bor nitrit nano tüpleri (BNNTs) düşük ağırlıkları, yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve yüksek yüzey alanları açısından hidrojen gazı depolanması için kullanılmaktadır. Metal hidrürler de (CaH_2 , MgH_2 , LiH , $LiAlH_4$, $NaBH_4$ ve NH_3BH_3) yakıt hücrelerine hidrojen sağlanması amacıyla üzerinde araştırma yapılan hidrojen depolama materyalleridir. Yüksek hidrojen kapasitesi (10,8 % ağı.), güvenli olması ve kullanım sırasında kararlılığı ile $NaBH_4$ bileşiği, metal hidrürler içerisinde, en önemli potansiyel hidrojen depolama materyalidir (Zieliński vd., 2005; Qureshi vd., 2021).

Hidrojen gazının 1g'ının atmosferik şartlarda yaklaşık 11 litre hacime sahip olduğu dikkate alındığında, hidrojenin 50 litrelik silindirik tanklarda depolanması için en az 200-250 bar basınç gerekmektedir. Yüksek basınçta depolama gereği sebebiyle depolama tankları ağır olmakta ve yaygın kullanımı sınırlanmaktadır. Sıvı halde depolama yönteminde ise çok düşük sıcaklıklara ($-253^{\circ}C$) ihtiyaç duyulmaktadır. Soğutma işlemi için gereken enerji, hidrojenden elde edilecek enerjinin dörtte biridir. Bu sebeple depolama maliyetleri artmaktadır (Şengül, 2007; Kaya vd., 2017; Özdemir ve Mutlubaş, 2019). Hidrojen depolama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları ile ilgili detaylı bilgi Çizelge 2.5' te verilmiştir.

Birim hacimde depolanabilecek H_2 kapasitesi açısından hibrit sistemler daha avantajlı durumdadır. Fiziksel depolamada sıkıştırılmış (350 bar) şekilde %ağı. 2,8-3,8 ve %v 16-18 oranında, kimyasal hidrürlerde %ağı. 2,6-3,5 ve %v 22-29 oranında depolanırken kriyojenik sıkıştırma ile hibrit depolamada %ağı. 5-5,8 ve %v 28-38 oranında depolanabilmektedir (Koşar, 2021).

Çizelge 2.5. Hidrojen depolama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Hwang ve Varma, 2014)

Depolama Şekli	Avantajı	Dezavantajı
Sıkıştırılmış	Kullanılmaktadır	Düşük hacimsel kapasite Sıkıştırma için yüksek enerjisi ihtiyacı Şarj sırasında ısıtma gereği
Sıvı halde	Kullanılmaktadır	H ₂ kaybı sebebiyle güvenlik sorunu, Sıvılaştırma için yüksek enerji ihtiyacı Kaynamayı azaltmak için ısı yönetimi gereği
Kriyo-Sıkıştırılmış	Yüksek hacimsel kapasite	Yüksek sıkıştırma/sıvılaştırma enerjisi gereği
Metal Hidrürde	Yerleşik olarak tersine çevrilebilir.	Düşük ağırlıkça/hacimce kapasite Şarj sırasında ısıtma yönetimi gereği H ₂ salınımı için yüksek sıcaklık ihtiyacı
Sorbent/Karbon Bazlı Malzemelerde	Yerleşik olarak tersine çevrilebilir.	Düşük hacimsel yoğunluk
Kimyasal Hidrürlerde	Yüksek hacimsel kapasite	Isı kontrolü gereği Re-jenerasyonun araç dışında yapılma gereği

Hidrojen son kullanım noktasına deniz yoluyla veya boru hatları/demiryolu kullanılarak karayolu ile taşınabilmektedir. Sahip olduğu düşük yoğunluk, depolanmasında olduğu gibi taşınmasında da maliyet ve güvenlik problemlerini barındırmaktadır. Boru hatları kullanılarak yapılacak taşınmada başlangıç maliyetleri yüksek olmakla birlikte, orta ve uzun mesafeli transferler için tercih edilmektedir. Gaz halinde sıkıştırılmış olarak taşındığı durumda öncelikle yüksek basınca sıkıştırılmaktadır. Bununla birlikte arzu edilen miktarda hidrojen depolanamamaktadır (40 MPa basınçta yaklaşık 1,8 kg depolanabilmekte). Sıvı halde taşınması durumunda düşük sıcaklıklar söz konusu olduğundan ısı kayıplarını düşürmek için yalıtım malzemesi olarak sıvı azot kullanılmaktadır. Bu sebeple çift cidarlı konteynerler kullanılmaktadır. Tank dolum maliyetlerine bakıldığında, gaz halde sıkıştırılmış H₂'nin dolumu için 30,03 \$ kg⁻¹ ve sıvı halde depolanması durumunda 37,95 \$ kg⁻¹ maliyet söz konusudur (Balachandra ve Reddy, 2007; Qureshi vd., 2021).

2. 3. Sodyum Borhidrür (NaBH₄)

Sodyum borhidrür (NaBH₄), 1940'lı yıllarda ilk kez sentezlenmiş ve hidrojen salınım kapasitesinin yüksek olması sebebiyle askeri uygulamalar açısından dikkatleri üzerine çekmiştir. 1990'lı yıllarda hidrojen depolama malzemesi olarak potansiyel kullanımının keşfedilmesiyle önemi daha da artmıştır (Demirci ve Miele, 2009).

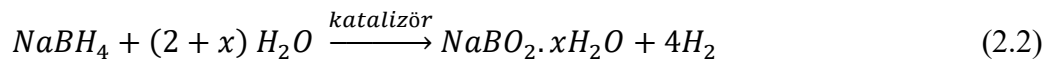
Sodyum tetrahidroborat olarak da isimlendirilen NaBH_4 'ün endüstriyel ölçekli üretimi, Browne-Schlesinger prosesi olarak bilinen sodyum hidrürün trimetil borat ile $250\text{-}280^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki reaksiyonu ile yapılmaktadır (Schlesinger vd., 1953).

Sodyum borhidrürün hidrolizi, oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında kolaylıkla gerçekleşmektedir. NaBH_4 çözeltisinden, hidroliz reaksiyonu sonunda stokiometrik hidrojen miktarının %90'ı serbest hale geçmektedir. Üretilen hidrojenin %50'sinin sudan sağlanması sebebiyle, "su ayırıcı" madde olarak da tanımlanan NaBH_4 'ün sulu çözeltisi toksik olmayıp, yanmayan ve çevre dostu bir yapıya sahiptir (Abdelhamid, 2021b). Hidroliz işlemi, oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilmektedir. NaBH_4 'ten salınan teorik hidrojen kapasitesi ağırlıkça %10,6'dır. NaBH_4 'ün hidrojen depolama açısından sahip olduğu avantajlar; hidrojen açısından zengin olması, uygun koşullar altında de-hidrojenasyonu ve yeniden hidrojenasyonu, diğer depolama malzemelerine göre daha düşük maliyeti, yüksek güvenlik sağlaması, sıvı fazdaki hidrojen depolama için umut verici olması ve boratlar için basit hidroliz ve geri dönüşüm sürecidir (Demirci, 2015; Ouyang vd., 2018). NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 2.6' da verilmektedir.

Çizelge 2.6. NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Fangaj, 2021)

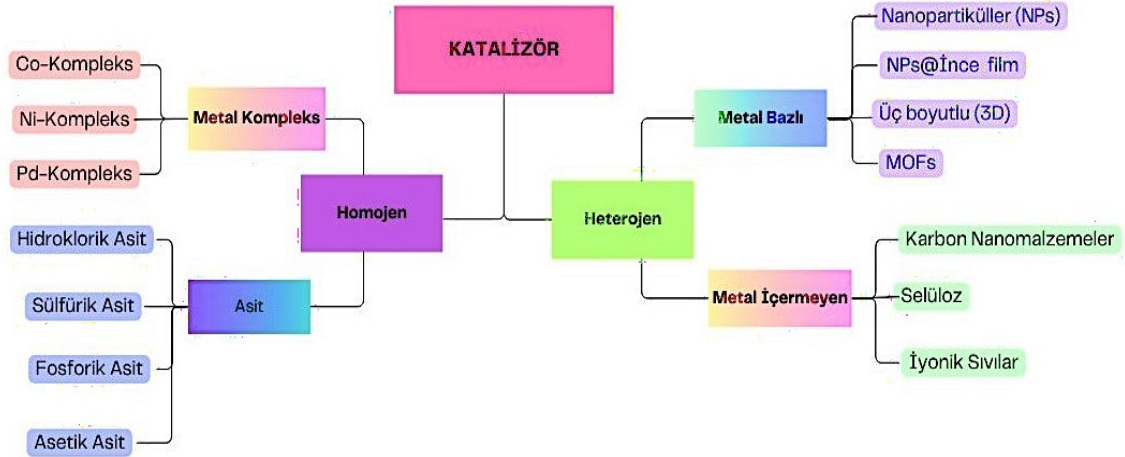
Kimyasal formülü	NaBH_4
Molekül ağırlığı	$37,84 \text{ g mol}^{-1}$
Teorik olarak hidrojen içeriği (%ağ.)	%10,6
Bozunma ısısı (vakum altında)	400°C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik ($a=6,15\text{\AA}$)
Oluşum entalpisi (25°C)	$-188,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C)	$-123,96 \text{ kJ mol}^{-1}$
Entropi	$101,3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Isı kapasitesi (25°C)	$86,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Sodyum borhidrürün Eşitlik 2.2' de verilen hidroliz reaksiyonu sonucu hidrojen ve sodyum metaborat (NaBO_2) üretilmektedir.



Reaksiyon entalpisi (ΔH°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değişimi, sırasıyla -217 kJ mol^{-1} ve 318 kJ mol^{-1} 'dür. Bu sonuçlar, reaksiyonun ısı açığa çıkaran ve kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığında reaksiyonun hızı oldukça düşük olduğundan reaksiyonun hızını ve verimini artırmak

için katalizör kullanılması gerekmektedir. Katalizör kullanımı hidroliz reaksiyonunun oda sıcaklığında hızlı ve verimli şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır (Kojima vd., 2004; Mitsushima ve Hacker, 2018). Hidroliz reaksiyonu, homojen ve heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. NaBH₄'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması (Abdelhamid, 2021b)

Homojen katalizörler, reaktanlar ile aynı fazda bulunan asitler (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, CH₃COOH) ve metal komplekslerden (Co-kompleks, Ni-kompleks, Pd-kompleks) oluşan katalizörlerdir. Bu katalizörler, reaksiyon çözeltisine rahatlıkla eklenebilmektedir ve reaksiyon hızını önemli ölçüde artırmaktadırlar. Ancak, reaksiyon sonunda katalizörleri ayırma işleminin zorluğu, bir kısmının toksik veya korozif olması ve metal tuzlarının indirgenmeleri gereği gibi dezavantajları vardır. Heterojen katalizörler ise reaktanlar ile farklı fazda bulunan metaller, metal oksitler, metal seramikler ile karbon bileşikleri gibi bileşiklerdir. Heterojen katalizörler, reaksiyon sonunda ortamdan ayırma işlemlerinin kolaylığı, güvenilirliği ve çevre dostu olması özellikleri sebepleri ile NaBH₄ hidrolizinde homojen katalizörlere kıyasla daha yaygın biçimde kullanılmaktadır (Keçeli ve Özkar, 2008; Abdelhamid, 2021b).

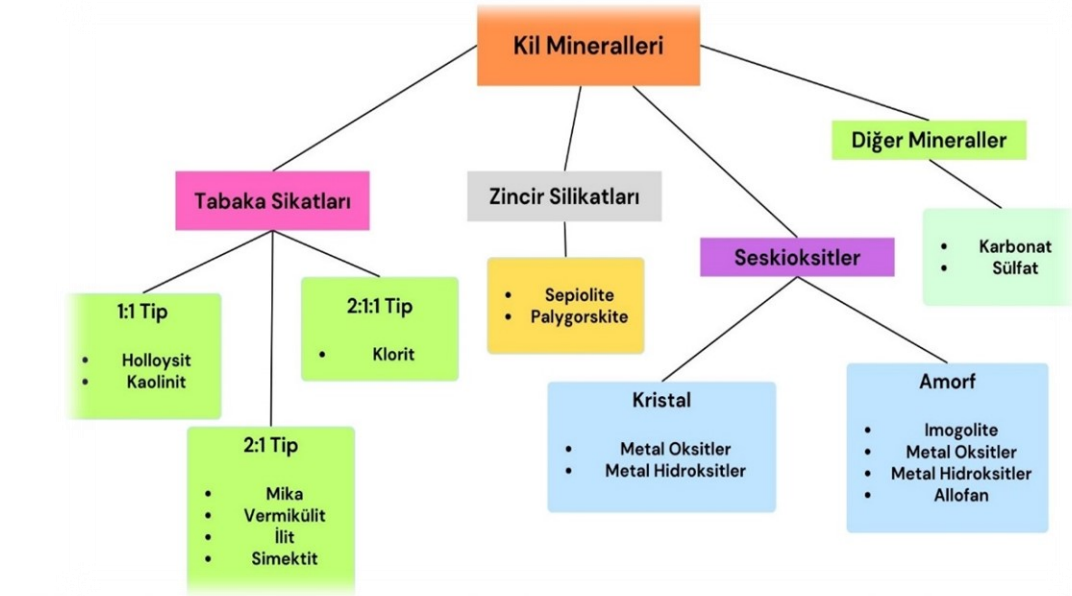
Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretim reaksiyonunda kullanılan platin grubu (Pd, Ru, Rh, Pt vb.) metaller en yüksek katalitik aktiviteye sahipken, bu metallerin yüksek fiyatları ve sınırlı rezervleri, yaygın kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu sebeple araştırmacılar, nikel, demir ve kobalt gibi daha düşük maliyetli ve yüksek katalitik aktiviteli alternatif metallere yönelmişlerdir. Bu metallerin kullanıldığı katalizörlerin geliştirilmesi, NaBH₄'ün ticari amaçlı kullanımının önünü açmıştır (Zhou vd., 2018; Yılmaz, 2023).

Metallerin doğrudan katalizör olarak kullanımlarının dışında, destek malzemelerine tutturularak hazırlanan katalizörler şeklinde kullanımları da yaygındır. Bu şekilde hazırlanan katalizörlere; biyoatik temelli Co-B katalizör (Altınsoy ve Ceyhan, 2023), metalürjik atık temelli katalizör (Fangaj vd., 2020b), reçine temelli Co-B katalizör (Ceyhan vd., 2020), grafen ve karbon destekli Co-B katalizör (Özdemir, 2015), aktif karbon destekli Co-Cr-B katalizör (Baytar, 2018), Pd ile aktifleştirilmiş TiO_2 destekli Co-Ni-P katalizör (Rakap vd., 2011), kolloidal karbon destekli Co katalizör (Zhu vd., 2012), Co-Cu-B katalizör (Ding vd., 2010), kil destekli Co-B katalizör (Tian vd., 2010), karbon nanotüp destekli Co-B katalizör (Huang vd., 2008), Ni köpük destekli Co-B katalizör (Dai vd., 2008), kayısı çekirdeği esaslı metal içermeyen katalizör (Fangaj vd., 2020a), metal organik çerçeve (MOF's) üzerine Co-C destekli katalizör (Lin vd., 2021), zeolit-Y üzerine paladyum tutturmuş katalizör (Rakap ve Özkar, 2010) örnek olarak verilebilir. Destek maddeleri içerisinde son yıllarda sınırlı sayıda olmakla birlikte kil grubu destek maddelerinin kullanımı da dikkat çekmektedir. Sepiyolit kili Co-B katalizör (Selvitepe vd., 2019), montmorillonit kili Fe-Co-B katalizör (Balbay vd., 2021), kobalt yüklü organik asitle modifiye edilmiş kaolin kili bu kapsamda yapılan çalışmalara örnek olarak verilebilir (Saka vd., 2021).

2. 4. Kil Mineralleri

Kil mineralleri, volkanik kayaçların çözünmesi/değişmesi sonucu oluştuğundan, yapısında alüminyum silikatın yanı sıra demir, potasyum, kalsiyum, kuvars, magnezyum ve sodyum mineralleri de bulunmaktadır. Su ile teması sonrasında plastik özellik kazanırken pişirme işlemi sonrasında yapının dayanımı artmaktadır (Malayoğlu ve Akar, 1995).

Dünya'da yaygın bulunan ve endüstriyel/ticari uygulamalarda kullanılan mineral grubu olan kil mineralleri, oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşan, tabaka yapılı minerallerdir. Oktahedral tabaka, merkezinde alüminyum, magnezyum, silisyum veya demir atomlarından birisi bulunan, köşelerinde bu merkez atomuna eşit uzaklıkta yer alan oksijen veya hidroksil atomlarından oluşmaktadır. Tetrahedral tabaka, merkezinde silisyum atomu bulunan, köşelerinde bu merkez atomuna eşit uzaklıkta yer alan oksijen atomlarından oluşmaktadır (Şekil 2. 11) (Poyraz, 2019).



Şekil 2.11. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Pohl, 2011)

Çevre dostu olmasının yanı sıra, ucuz, yüksek verimli, yeniden kullanılabilir ve işleme kolaylığından dolayı katalitik uygulamalarda tercih edilen kil mineralleri, reaksiyonlarda doğrudan kullanılmamaktadır. Aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından sahip olduğu özellikler iyileşmekte ve reaksiyon verimi artmaktadır. Killerin katalitik özellikleri yükleme, sütunlama ve asitleştirme gibi modifikasyon işlemleri sonrasında artırılmaktadır (Kalpazan, 2021). Son yıllarda katalizör destek maddesi olarak farklı yapılardaki zeolitlerin ve killerin kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmektedir.

Lin ve ark. tarafından yapılan çalışmada, kobalt bazlı zeolit imidazolat çerçevesi (ZIF-67) üzerine karbon tutturularak elde edilen kobalt/karbon manyetik kompoziti kullanılarak NaBH_4 'ten hidrojen eldesi araştırılmıştır. Sodyum hidroksit varlığında veya yokluğunda, yüksek katalitik aktivitenin söz konusu olduğu ve aktivasyon enerjisinin düşük olduğu ($25,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) ifade edilmiştir. Ayrıca katalizörün aktivitesinin herhangi bir işlem yapılmadan 5 kullanım sonrasında dahi azalmadan devam ettiği ileri sürülmüştür (Lin vd., 2016).

Saka ve ark., tarafından, hidroklorik asit ve asetik asit ile modifiye edilmiş zeolit (clinoptilolite + Cristobalite Feldspar) üzerine kobalt katkılanarak Co-B katalizörleri hazırlanmış ve NaBH_4 hidrolizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hidroliz reaksiyonun aktivasyon enerjisinin $42,45 \text{ kJ mol}^{-1}$, hidrojen üretim hızının ise $2738 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir (Saka vd., 2020).

Abdelhamid tarafından zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF-8) üzerine kobalt tutturularak ortam sıcaklığında tek kademeli reaksiyon ile katalizör (Co@ZIF-8) hazırlanmıştır. Katalizörün NaBH_4 hidrolizinde yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiş ve maksimum hidrojen üretim hızı $7230 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Abdelhamid, 2021a).

Balbay ve ark., montmorillonit cinsi kile, H_3PO_4 ile aktifleştirmelerinin ardından, Co ve Fe katkıları ilave ederek hazırlamış oldukları MMT- H_3PO_4 -Co-B ve MMT- H_3PO_4 -Co-Fe-B katalizörleri NaBH_4 'ten hidrojen eldesinde kullanmışlardır. En yüksek hidrojen üretim hızı, yedi gün süre ile 5M H_3PO_4 ile muamele edilmiş montmorillonitten hazırlanan MMT- H_3PO_4 -Co-B için $1869 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ ve MMT- H_3PO_4 -Co-Fe-B için ise $4536 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir (Balbay vd., 2021).

Joydev ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, NaBH_4 'ün hidrolizi üzerine Co(II) katkılı, zeolit-X ve K-şabazit katalizörlerinin etkisini incelemişlerdir. Hidrojen üretim hızı Co-X katalizörü kullanıldığında 75°C 'de $456 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, Co-CZ katalizörü kullanıldığında ise 50°C 'de $480 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Co(II) katkılı K-şabazit ve zeolit-X katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla $30,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve 48 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur (Joydev vd., 2014).

Zahmakıran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, zeolit-Y çerçevesine oda sıcaklığında iyon değişimi yöntemi ile Ni(0) nano parçacığı katkılanarak hazırlanan katalizörün (Ni@zeolit) amonyum boran (NH_3BH_3) ve NaBH_4 'den hidrojen eldesinde yüksek aktivite gösterdiği ifade edilmiş ve yüksek tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Zahmakıran vd., 2011).

Li ve Kim tarafından solvotermal yöntemle Co-ZIF-9 katalizörü sentezlenmiş ve hidrojen üretimi için NaBH_4 hidrolizinde kullanılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı, 40°C 'de, $3641,69 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve katalizörün tekrar kullanılabilir karakterde olduğu belirtilmiştir (Li ve Kim, 2012).

Rakap ve ark., zeolit-Y üzerine iyon değişimi yöntemi ile Co^{2+} tutturmuş ve oda sıcaklığında NaBH_4 ile indirgeme işlemi sonrasında katalizör hazırlamışlardır. Sodyum hidroksit varlığında veya yokluğunda aktivitesinde önemli bir azalmanın olmadığı ve kobalt konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının birinci dereceden kinetik ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 34 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Rakap ve Özkar, 2009).

Rakap ve ark., diğer bir çalışmalarında, zeolit-Y üzerine iyon değişimi yöntemi ile paladyum (Pd) tutturmuş ve NaBH_4 yardımıyla indirgeme işlemi sonrasında

katalizör hazırlamışlardır. Elde edilen katalizörün amonyum borandan hidrojen eldesinde kullanılabilir olduğu, reaksiyonun aktivasyon enerjisinin 56 kJ mol^{-1} olduğu ve Pd konsantrasyonuna göre reaksiyonun birinci dereceden olduğu ileri sürülmüştür (Rakap ve Özkar, 2010).

Zahmakıran ve ark., da zeolit-Y üzerine iyon değişimi yöntemi ile bakır (Cu) tutturularak hazırlanan katalizörün amonyum boran hidrolizinde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin $51,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu ve Cu^{2+} konsantrasyonuna göre reaksiyonun birinci mertebeden olduğu ifade edilmiştir (Zahmakıran vd., 2010).

Li ve ark., elektro-eğirme yöntemi ile, zeolit-Y/ CoCl_2 katkılı polivinilden florür (PVDF) kompozit nanofiber hazırlamış ve NaBH_4 hidrolizinde kullanımını araştırmıştır. Reaksiyon hızının birinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu, hidrojen üretim hızının $1977 \text{ ml g}_{\text{CoCl}_2}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir (Li vd., 2012).

Tuan ve ark., ZIF-67 üzerine rutenyum (Ru) katkılama ve ardından NaBH_4 ile indirgeme işlemleri ile hazırladıkları katalizörü NaBH_4 hidrolizinde kullanmışlardır. Hazırlanan katalizörün %7,5 NaOH varlığında en yüksek aktiviteye sahip olduğu, reaksiyonun aktivasyon enerjisinin $36,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Hidrojen üretim hızının en yüksek değerinin $3500 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olduğu ve beş kez tekrar kullanım sonrasında katalizör aktivitesinde önemli bir azalmanın olmadığı ifade edilmiştir (Tuan ve Lin, 2018).

Didebhan ve ark., manyetik altlıklar üzerine Co^{2+} - Ni^{2+} katkılı katalizör sentezi gerçekleştirmiştir. Manyetik katalizör hazırlanmasında bentonit, zeolit (klinoptilolit), ceviz bazlı aktif karbon ve Scharlau aktif karbon (ticari numune) kullanılmıştır. En verimli bimetalik katalizörün manyetik bentonit üzerine Co^{2+} - Ni^{2+} katkılanarak hazırlanan katalizör olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen üretim hızı 30°C 'de, $186 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Manyetik bentonit destekli bimetalik katalizörün stabilitesinin, ortam sıcaklığında, altı kullanım sonrasında yaklaşık %10 azaldığı ileri sürülmüştür (Didebhan vd., 2020).

Kıpçak ve ark., ham bentonit ve Na formundaki bentonit üzerine Co^{2+} impegasyonu ve ardından NaBH_4 ile indirgeme yöntemi ile Co-B/bentonit ile Co-B/Na-bentonit katalizörlerini hazırlamışlardır. NaBH_4 hidrolizinde en yüksek katalitik aktivitenin, 50°C 'de %5 NaBH_4 ve %10 NaOH varlığında, Co-B/bentonit için $921,94 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, CoB/Na-bentonit için $1601,45 \text{ ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir.

Reaksiyonların aktivasyon enerjileri ise, CoB/bentonit için 55,76 kJ mol⁻¹, CoB/Na-bentonit için 56,61 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Kıpçak ve Kalpazan, 2020).

Liu ve ark., demir ile modifiye edilmiş doğal kili, lantanyum (La), alüminyum (Al) ve mangan (Mn) ile zenginleştirilmişlerdir. Ele geçen yapılar üzerine impregnasyon yöntemiyle Ni²⁺ katkılama işlemi yaparak katalizörler hazırlamışlardır. 600°C-850°C arasındaki sıcaklıklarda metanın kuru reformasyonun (MKR)'da kullanılan La/Al destekli katalizörün yüksek katalitik performansa sahip olduğu, Mn destekli katalizörün ise düşük performans sergilediği ifade edilmiştir. Al destekli katalizörün en yüksek katalitik aktivite gösterdiği, CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile H₂/CO molar oranının teorik değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir (Liu vd., 2019).

Dai ve ark., montmorillonit (MMT) içerisinde immobilize edilmiş rutenyum (Ru) nanopartikülleri hazırlamışlar ve amonyum boranın (AB) metanoliz reaksiyonunda kullanmışlardır. Metanoliz reaksiyonu için hidrojen üretim hızı 29 l ml g_{Ru}⁻¹ dk⁻¹ olduğu, katalizörün yirminci kullanımında başlangıç aktivitesinin %95'ini koruduğunu ve AB'in %100 dönüşümünü sağladığı belirtilmiştir (Dai vd., 2010).

Li ve ark., gözenekli silika kapsüllü atapulgit (ATP) kili destekli nikel katalizörleri, CO üretimi prosesinde amonyağın ayrışmasında kullanılmak üzere ardışık çökeltme-biriktirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu katalizörlerin, CO_x eldesinde 30/ATP katalizörlerine kıyasla daha yüksek bir spesifik aktivite (17,0 mol g⁻¹Ni⁻¹h⁻¹, 650°C) ve serbest hidrojeninde daha fazla stabilite gösterdiği ileri sürülmüştür. ATP destekli Ni katalizörlerinin yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğu partikül boyutunun ise nano düzeyde olduğu tespit edilmiştir (Li vd., 2016).

Selvitepe ve ark., fosforik asitle işlem görmüş sepiyolit kili üzerine Co²⁺ tutturarak hazırlamış oldukları katalizörü NaBH₄ hidrolizinde kullanmışlardır. Fosforik asitle işlem görmüş %20 Co²⁺ katkılı katalizör kullanılması durumunda, reaksiyonun tamamlanma süresinin 80 dk. olduğu, fosforik asitle işlem görmemiş %20 Co²⁺ katkılı katalizör kullanımında ise reaksiyonunun tamamlanma süresinin 260 dk.'ya çıktığı belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızı 30°C' de 1486 ml g_{kat}⁻¹ dk⁻¹, 60°C' de ise 5025 ml g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ olarak ölçülmüştür. Aktivasyon enerjisinin 21,4 kJ mol⁻¹ olmasının, fosforik asit ile aktiveleştirme işleminin sepiyolit kili üzerine etkili olduğunu gösterdiği ifade edilmiştir (Selvitepe vd., 2019).

2.5. Vermikülit Cevheri

Vermikülit cevheri, mineral dünyasında mikaların bir benzeri olarak kabul edilmektedir. Fakat mikalardan farklı olarak, elektrik yükleri daha düşük ve katmanlar arası boşluklarında potasyum yerine su tutmuş değişebilir katyonları, özellikle kalsiyum ve magnezyum gibi elementleri barındırmaktadır. Bu özellik, vermikülit cevherine katmanlarının genişleyebilmesi gibi benzersiz bir özellik kazandırmaktadır. Vermikülit genellikle mika ve kloritlerin ayrışmasıyla meydana gelen bir dönüşüm sonucu oluşmaktadır. Bu dönüşüm, mikanın topraktaki kimyasal işlemlere uğramasının sonrasında vermikülit oluşumu şeklindedir. Bitkilerin yaşamını desteklemede önemli rol oynayan vermikülit, toprak kalitesini artırma, su tutma kapasitesini artırma ve bitkilerin beslenmesine katkı sağlama gibi önemli işlevler görmektedir (Schulze, 2005).

Latince “vermiculare” kelimesinden türetilen vermikülit, hızlı ısıtma işlemi sonucunda yapraklara ayrılıp, küçük kurtçuklara benzemesi sebebiyle bu ismi almaktadır (Toksoy, 1997). Monoklinik kristal sistemde kristallenen vermikülit, daha çok yeşil, sarımsı kahverengi veya siyah renktedir. Mohs sertliği 1,2 - 2,0, pH değeri 5,0 - 7,0 ve yoğunluğu 2,4 - 2,7 g cm⁻³ değerindedir. Özellikle yüksek sıcaklıklara ısıtma sonrasında katmanlar arasında yer alan suyun buharlaşması ile vermikülit genişlemektedir. Genleşme sonrasında açık koyu kahve rengi, akordiyon-tane şekilli görünümüne sahip, Mohs sertliği 1,0 - 2,0 ve yoğunluğu 64 - 160 kg m⁻³ arasında değişen vermikülit elde edilmektedir (Malayoğlu ve Akar, 1995; Kaya, 2011).

Yüksek adsorpsiyon/iyon değişimi kapasitesine ve yüksek ısıl dirence sahip olması sebebiyle yanmayı önleyici malzeme yapımı, inşaat ve tarım sektörü, izolasyon ve su arıtımında özellikle genişlemiş formu kullanılmaktadır (Nazlı, 2018).

Rezerv miktarı dünya geneli dikkate alındığına 50 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Vermikülit yatakları daha çok ABD, Güney Afrika Cumhuriyeti, Rusya, Avustralya Arjantin, Çin, İspanya, Brezilya ve Türkiye’de bulunmaktadır. Dünya vermikülit rezervinin yaklaşık %50’si ABD’de Libby Montana bölgesinde, %40’ı ise Güney Afrika Cumhuriyeti’nin Palabora bölgesinde yer almaktadır. Ülkemizde ise daha çok Sivas (Yıldızeli), Malatya (Darende), Eskişehir (Sarıcakaya) ve Elazığ (Harput)’da yer almaktadır (Ehsani, 2015).

2. 5. 1. Vermikülit cevheri ile ilgili yapılan çalışmalar

Ticari olarak kullanılan kil türlerinden birisi de vermikülit'dir. Vermikülit, 2:1 tabakalı, sulu magnezyum-alüminyum-demir silikat bileşimine sahip bir kil mineralidir. $(Mg,Fe,Al)_3(AlSi)_4O_{10}(OH)_2(x:0,6-0,9)$ genel formülü ile ifade edilmektedir (Ehsani, 2015).

Vermikülit cevheri, silikat grubunun bir üyesi olup parlak pullara sahiptir. Mika benzeri bir mineral olan vermikülit, 650 - 950°C sıcaklık aralığında orijinal hacminin 30 katına kadar genleşebilmektedir. Genleşmiş vermikülit, düşük ısı iletkenliği, düşük kütle yoğunluğu, mekanik dayanıklılık, kimyasal inertlik ve nispeten yüksek erime noktası gibi özelliklerinden dolayı başta kimya endüstrisi ve tarım olmak üzere, inşaat sektöründe de farklı uygulama alanlarında yer bulmaktadır.

Metalik olmayan değerli bir mineral olan vermikülit cevheri ile ilgili olarak literatürde verilen çalışmalar incelendiğinde; cevherin çıkartılması/saflaştırılması ve akış şemalarının oluşturulması (He vd., 2010), temel olarak, farklı kil grupları ile karışım halinde kullanımı ile topraktan metal giderimi (Akemoto vd., 2019), bu amaçla metal kompleks yapıların sentezi (Uehara vd., 1999), sulu çözeltilerden azo/katyonik boyaların giderimi (Węgrzyn vd., 2018; Lv vd., 2021), termal depolama malzeme sentezi, fotokatalitik katalizör sentezi (Zhu vd., 2019), heterojen katalizör sentezi (Wan vd., 2019), alev geciktirici kompozit malzeme yapımında dolgu olarak (Szadkowski vd., 2020), poliüretan köpüklerin alev geciktirici özellik kazanması için katkı malzemesi olarak (Miedzińska vd., 2021), polimer atıkların geri dönüşüm/kazanımı için metal destekli katalizör olarak (Valášková vd., 2021), plastik malzemelerin pirolizinde katalizör olarak (Chen vd., 2021), petrol endüstrisinde kraking işleminde organik yapıların dekompoze edilmesi veya farklı bileşiklere dönüştürülmesinde (Ravichandran vd., 1996; Chmielarz vd., 2010; Amaya vd., 2020), NH_3 -SCR prosesinde NO_x 'lerin düşük sıcaklıkta indirgenmesinde seçici katalizör olarak (Wan vd., 2021), endüstriyel yağlarının pirolizinde pahalı sentetik katalizörlere alternatif olarak kompozit katalizör olarak (Oliveira vd., 2021), petrolden üretilen suyun atık içeriğinin giderilmesinde adsorban olarak (Bartilotti vd., 2021), sulu çözeltilerden metallerin geri kazanımı/giderimi (Rehman vd., 2021), atık vermikülit-metalik kompozit hazırlanması ve lityum iyon pillerde anot olarak kullanımı (Hou vd., 2022), CO_2 giderimi için adsorban olarak (Simplício Pereira vd., 2022), metanın kuru reformasyonunda metal katkılı katalizör olarak (Ge vd., 2021), hidro-esterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel

retiminde heterojen katalizör olarak (de Lacerda vd., 2019), antibakteriyel malzeme üretiminde metal katkılı kompozit malzeme olarak (ech Barabaszov vd., 2020), içme sularında metal kontaminasyonunu ve sedimentasyonu nleme amacıyla biyo-bariyer olarak (Ferronato vd., 2016), düşük ve orta seviyeli radyoaktif sıvı atık depolarında olası sızıntıları önlemede adsorban olarak (Fuks ve Herdzik-Koniecko, 2018), imento ve jeo-polimer katkı malzemesi olarak (Rashad, 2016), sulu çözeltilerden metilen mavisinin (Tang vd., 2015), ve gaz fazda H₂S'in fotokatalitik parçalanmasında katalizör olarak (Preethi ve Kanmani, 2016) kullanıldığđ görülmektedir.

Endüstrinin farklı pek çok alanında yaygın biçimde kullanılan vermikülit cevherinin, NaBH₄' den hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanımı ile ilgili olarak literatürde herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Bu çalışmanın temel amacı metal katkılı vermikülit esaslı bir katalizör hazırlanması ve NaBH₄ hidrolizinde etkinliğinin araştırılmasıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Vermikülit cevherinden hazırlanan katalizörün NaBH_4 'ten hidrojen eldesi için kullanılabilirliğinin incelendiği bu çalışma kapsamında analiz saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de, cihazlar ise Çizelge 3.2'de verildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal listesi

Adı	Formülü	Üretici	Kullanım sebebi
Vermikülit	$\text{Mg}_3(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Organik Tarım	Katalizör hammaddesi
Sodyum borhidrür	NaBH_4	Sigma-Aldrich	Hidrojen üretiminde
Kobalt klorür	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	Katalizör hazırlanmasında
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	Hidrojen üretiminde
Hidroklorik asit	HCl	Merck	Katalizör hazırlanmasında

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihaz listesi

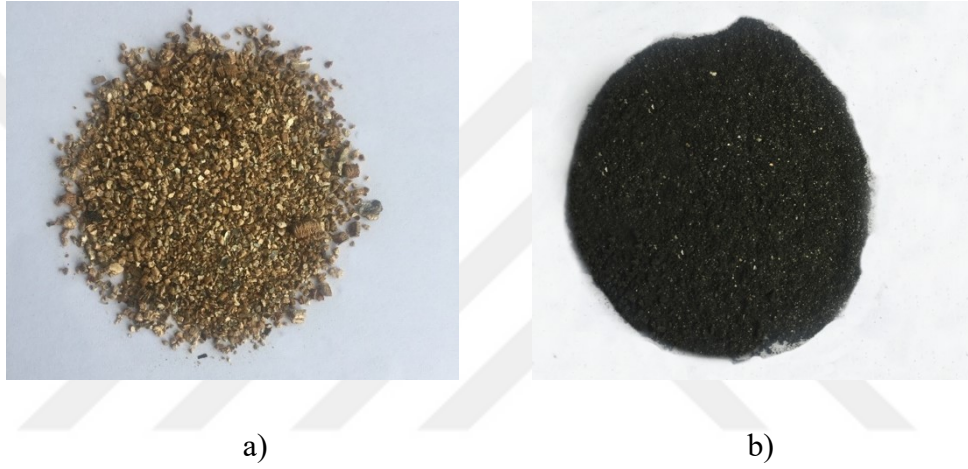
Cihaz Adı	Marka	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözelti karıştırılması
Elek Cihazı	Retsch AS basic	Boyuta bağlı ayırma
Hassas Terazı	Kern ABJ A201	Tartım işlemleri
Çalkalamalı Su Banyosu	GFL 1086	Hidrojen üretimi
Etüv	Termal	Kurutma işlemi

3. 1. Katalizörün Hazırlanması

Çalışmanın başlangıcında Sivas ilinde çıkartılan vermikülit cevheri temin edilmiş, sırasıyla kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiş ve elek analizi yardımıyla partikül boyut sınıflandırması yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, eleme işlemi sonunda en fazla ele geçen (-500+125) μm aralığındaki vermikülit cevheri tozu kullanılmıştır.

10 g vermikülit cevheri 500 ml hacmindeki behere alınmış, üzerine 1M HCl asit ilave edilerek, 1 sa. kaynatma işleminin ardından oda sıcaklığında 24 sa. bekletilmiştir.

Filtrasyon işlemi ile katı sıvı ayrımı gerçekleşmiş ve ele geçen katı kısım de-iyonize su ile üç kez yıkama işlemine tabi tutulmuştur. 110°C sıcaklığındaki etüvde 24 sa. kurutulan işlem görmüş vermikülit üzerine %10, %20, %30, %40 oranlarında Co^{2+} içerecek şekilde hazırlanan 25 ml hacminde kobalt klorür çözeltileri ilave edilmiştir. Çözeltiler 110°C'deki etüvde 24 sa. kurutulmuş ve suyun tamamı uzaklaştırılmıştır. Ele geçen katı kısım, NaBH_4 çözeltisi varlığında ve azot ortamında olmak üzere 0-5°C sıcaklık aralığında indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme işlemi sonrasında hazırlanmış olan katalizör, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklama kaplarına alınmıştır (Saka vd., 2020).

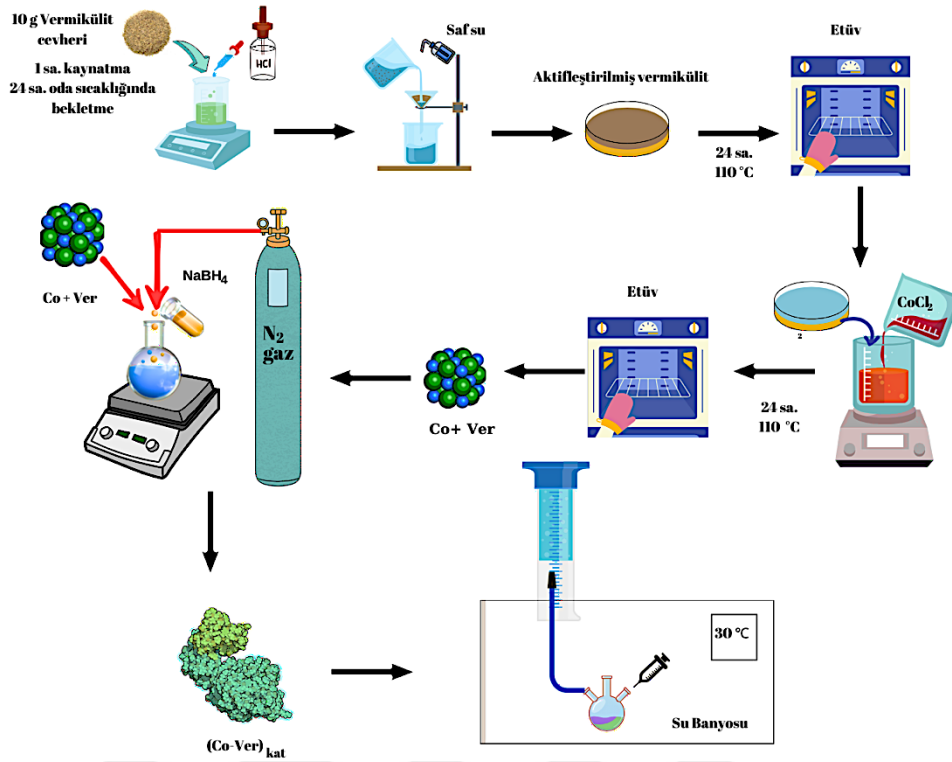


Şekil 3.1. a) Ham vermikülit cevheri, b) (Co-Ver)_{kat} katalizörü

3. 2. Hidrojen Üretim Deneyleri

Hidrojen üretim deneyleri sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu içerisinde yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, katalizör verimini etkilediği düşünülen, HCl asit konsantrasyonu, % Co^{2+} miktarı, % NaOH, katalizör kütlesi, % NaBH_4 ile sıcaklık parametrelerinin muhtemel etkileri incelenmiştir. Son aşamada ise, katalizörün tekrar kullanılabilirlik davranışı araştırılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, katalizör her kullanım sonrasında filtrasyon ile ayrılmış, de-iyonize su ile yıkanmış ve etüvde 110°C'de kurutulması sonrasında diğer deneyde kullanıma alınmıştır.

Katalizör hazırlanması ve hidrojen üretim deneylerinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Katalizör hazırlanması ve hidrojen üretim deneylerinin şematik gösterimi

3. 3. Karakterizasyon Yöntemleri

Ham vermikülit ve (Co-Ver)_{kat} katalizörü, FT-IR, XRD, SEM, BET ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla, Bruker D8 Advance marka XRD cihazında CuK (=1.54060) radyasyonu ile kristalografik yapı analizi, Zeiss EVO LS 10 SEM cihazı ile yüzey morfolojisi, Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR spektroskopi cihazında 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında fonksiyonel grupların analizi, Quantachrome Nova 1200 BET cihazında, spesifik yüzey alanı ölçümü yapılmıştır.

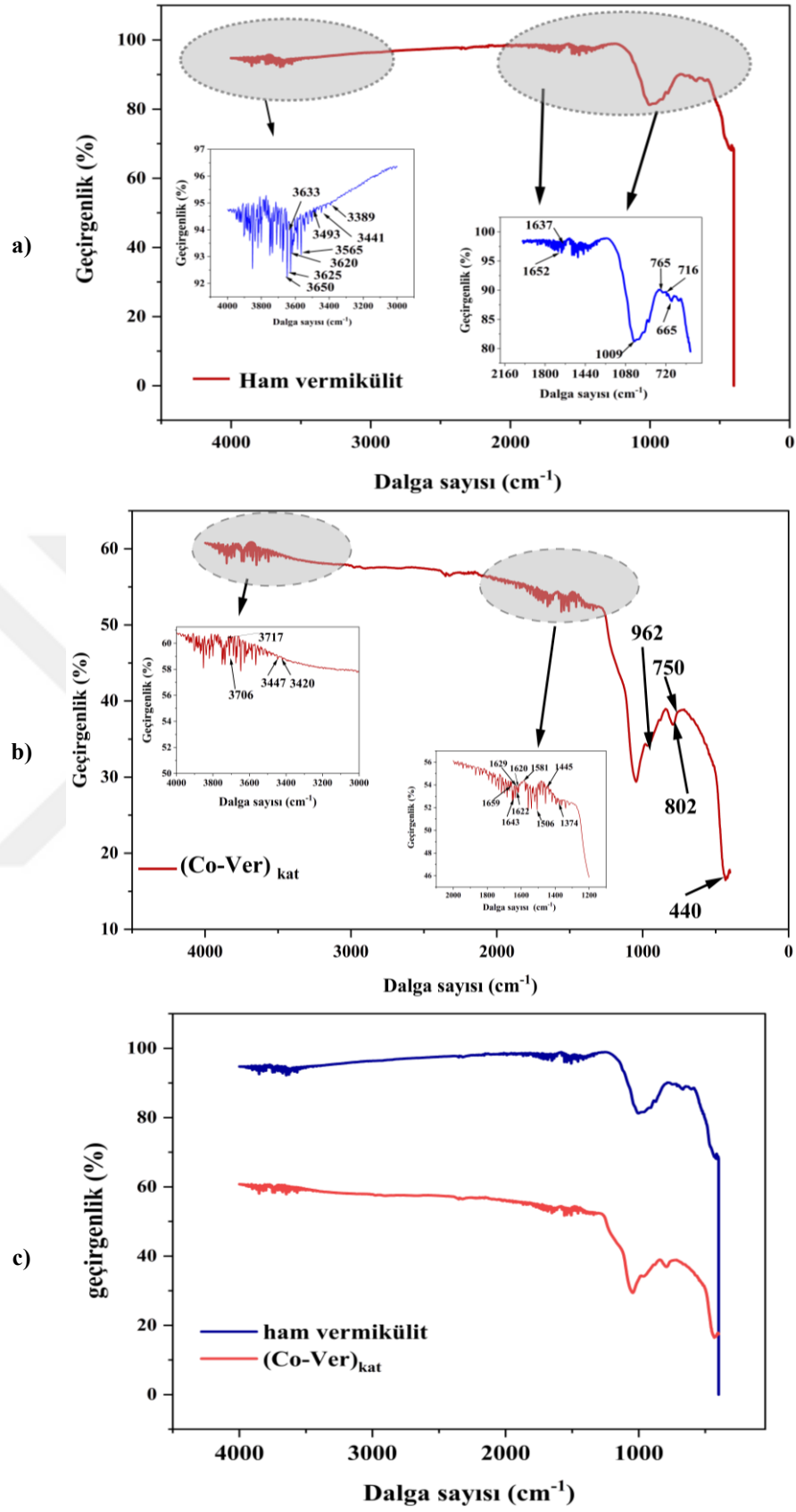
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Ülkemizde Sivas ili Yıldızeli ilçesinde çıkartılan vermikülit cevherinden hazırlanan Co^{2+} katkılı katalizörün $[(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}]$, NaBH_4 hidrolizinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmanın ilk adımında $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün yapısal özellikleri FT-IR, XRD, XRF, SEM-EDX ve BET analizleri ile belirlenmiştir.

4. 1. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Ham Vermikülit cevheri ve $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü için yapıdaki fonksiyonel gruplar Şekil 4.1’de gösterildiği gibidir. Şekil 4.1 (a)’da 1009 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, Si-O-Si gerilme titreşimine (Chen vd., 2022); 1637 cm^{-1} ve 3441 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen karakteristik pikler, H-OH ve -OH titreşimlerine karşılık gelmektedir (Hou vd., 2022). 1652 cm^{-1} civarındaki pik, su molekülünün O-H bükülme deformasyonuna işaret etmektedir. 665 cm^{-1} ve 765 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler sırasıyla Al-O ve Al-OH bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Rytwo vd., 2009; Basaleh vd., 2019). 3389 cm^{-1} ve 3493 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki pikler vermikülit katmanları arasındaki ve/veya vermikülit tarafından adsorbe edilen su moleküllerinden kaynaklı -OH grubunu göstermektedir (Basaleh vd., 2019; Batista vd., 2019). 3565 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin biyotit ve/veya vermikülit yapısındaki $\text{vMgFe}^{3+}\text{OH}$ yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Valášková vd., 2022). 716 cm^{-1} ve 3633 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler literatürde, vermikülit cevherine ait karakteristik pikler olarak tanımlanmaktadır (Pouya vd., 2015; Mahir vd., 2019).

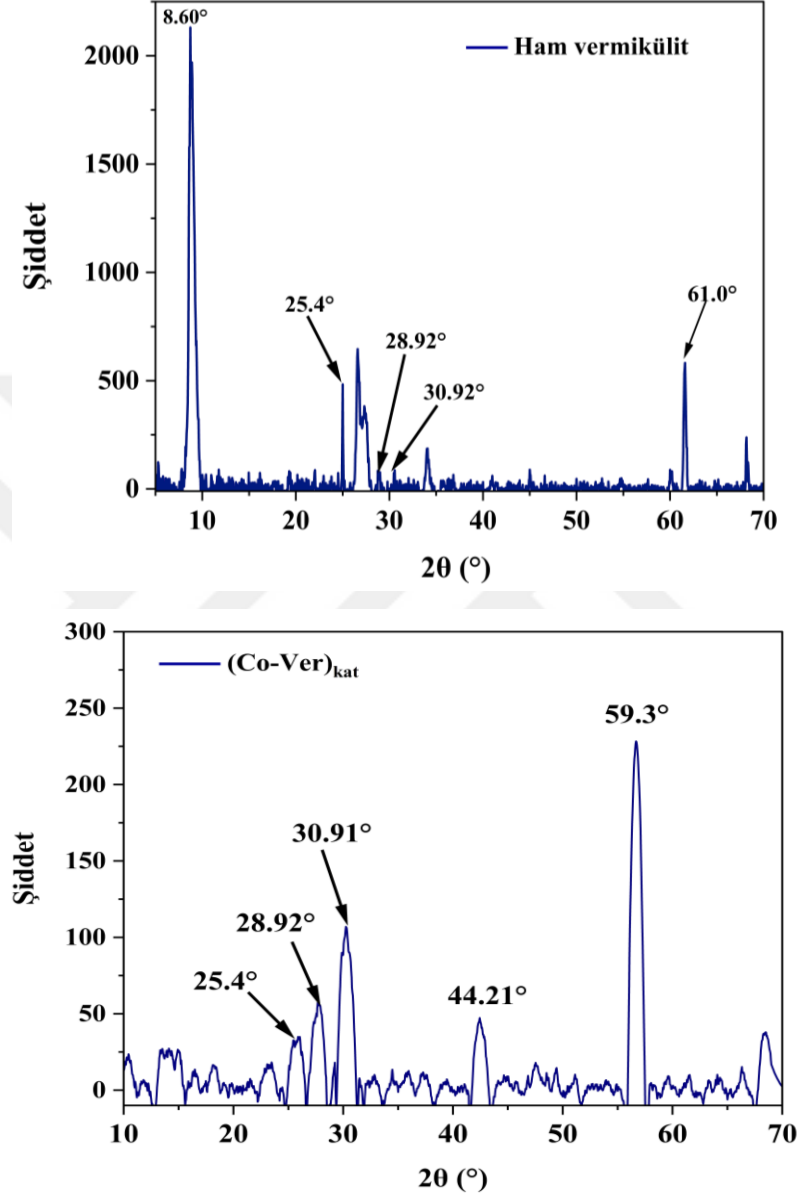
Şekil 4.1 (b)’de $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ ’a ait FT-IR grafiğinde Si-O-Si yapısına ait gerilme ve deformasyon piki 440 cm^{-1} ve Al-O yapısına ait pik ise 750 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenmiştir (Długosz ve Banach, 2018). 962 cm^{-1} dalga sayısında $\delta(\text{Co-OH})$ varlığından kaynaklı tipik bir bükülme gerilimi mevcuttur (Zhang vd., 2012). 3420 cm^{-1} ve 1629 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, su moleküllerinin esneme ve bükülme titreşimlerinin ve H-O-H’den kaynaklı gerilme ve deformasyon titreşimlerinin sonucudur (Liu vd., 2006; Lv vd., 2021). Katalizörde, 802 cm^{-1} dalga sayısında Al-O-H titreşimine işaret eden yeni bir pik mevcuttur (Zhang vd., 2009). Ayrıca tipik bir $\text{Mg}_3\text{-OH}$ gerilme bandından kaynaklı olarak 3706 cm^{-1} ’de bir pik görülmektedir (Janek vd., 2009).



Şekil 4.1. FT-IR spektrumları (a) ham vermikülit cevheri (b) (Co-Ver)_{kat} katalizörü (c) Ham vermikülit ve (Co-Ver)_{kat} katalizörü

4. 2. (Co-Ver)_{kat} Katalizörünün X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Sentezlenen katalizörün kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.2).



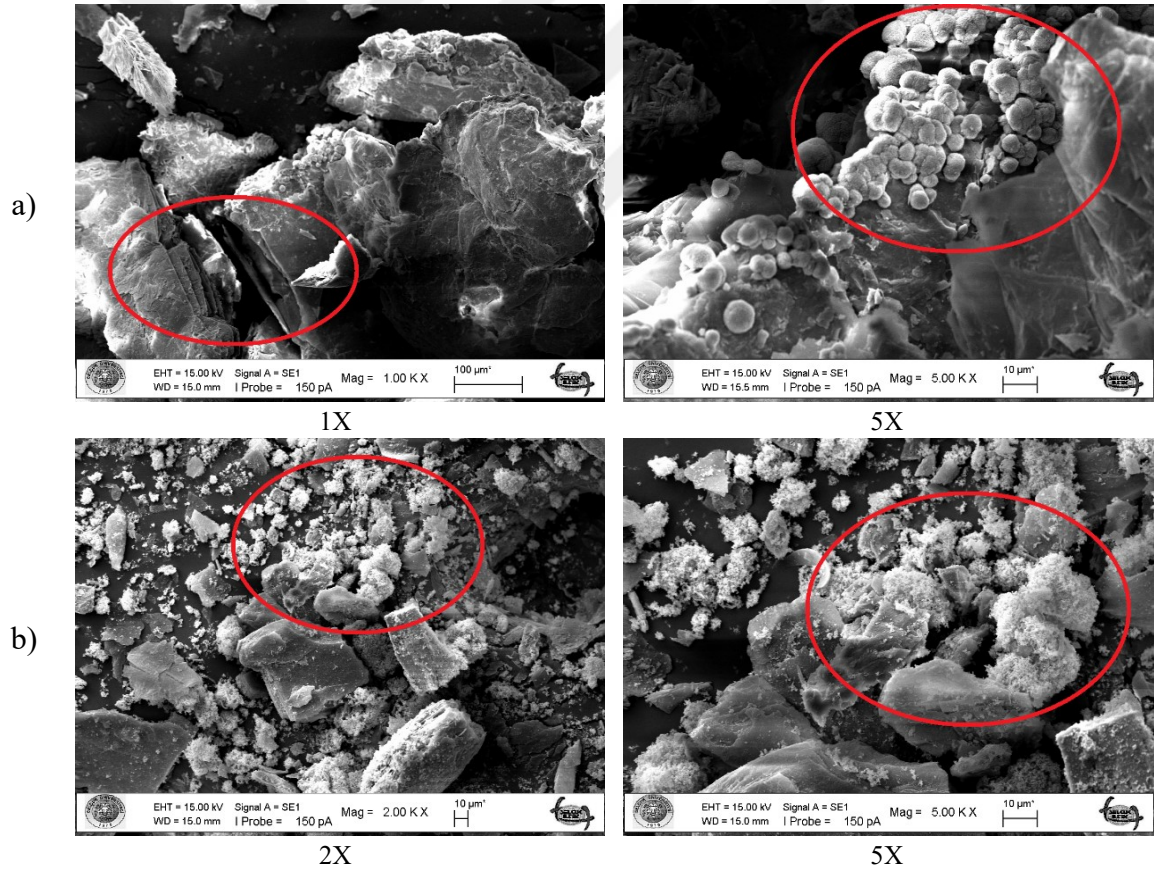
Şekil 4.2. X-Işını kırınım spektrumları (a) ham vermikülit cevheri (b) (Co-Ver)_{kat} katalizörü

Şekil 4.2.(a)'da verilen ham vermikülit cevherine ait XRD grafiğinden $2\theta = 8,60^\circ$ 'de yer alan pik, vermikülit ara katmanında yer alan potasyum iyonlarına işaret etmektedir. $2\theta=25,4^\circ$ 'de görülen pik, ham vermikülit içerisindeki kuvarz safsızlığını, $2\theta=28,92^\circ$ ve $30,91^\circ$ 'de ki pikler muskovit yapısını ve $2\theta=61^\circ$ civarında gözlenen pik vermikülit yapısını göstermektedir (Campos vd., 2009; Marcos vd., 2009; Marcos ve Rodríguez, 2014; Hashem vd., 2015).

Şekil 4.2 (b)'de $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ için verilen XRD grafiğinde vermicülit yapısına ait piklerin hafifçe kaydığı görülmektedir. $2\theta=44,21^\circ$ 'de hcp (Sıkı Paketlenmiş Hekzagonal) α -Co yapısına işaret eden pik ve $2\theta = 59,3^\circ$ 'de yer alan pik ise kobalt oksit (Co_2O_3) yapısını göstermektedir (Khezri vd., 2013; Raza vd., 2016).

4. 3. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörünün Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Ham vermicülit cevherinin ve $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün morfolojik özellikleri SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.3 (a)'da ham vermicülit cevheri partiküllerinin çok sayıda ince plakalı yapının bir araya gelmesi ile oluştuğu görülmektedir. Daha büyük büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntülerinde ise, yüzey üzerine tutunmuş aglomere yapıda çok sayıda nano boyutta partikülün varlığı dikkat çekmektedir.



Şekil 4.3. SEM görüntüleri (a) ham vermicülit cevheri (b) $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü

Asitle işlem sonrasında hazırlanan $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü için Şekil 4.3. (b)' de verilen SEM görüntülerinden ise, tabakaların asitle bozulması sonrasında parçalanmalarından kaynaklı karakteristik mısır patlağı şeklinde yapıların ortaya çıktığı

ve partikül boyutunun önemli oranda düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte görece büyük partiküller de mevcuttur. Şekil 4.3'te verilen SEM görüntüleri literatürde ham vermikülit (Hou vd., 2022) ve asitle işlem görmüş vermikülit cevheri için (Chmielarz vd., 2010) verilenler ile uyumludur.

4. 4. (Co-Ver)_{kat} Katalizörünün X-Işını Floresans (XRF) Spektrometresi Analizi

Çizelge 4.1, ham vermikülit cevherinin ve (Co-Ver)_{kat} katalizörünün ana bileşenlerinin kimyasal analiz sonuçlarını göstermektedir.

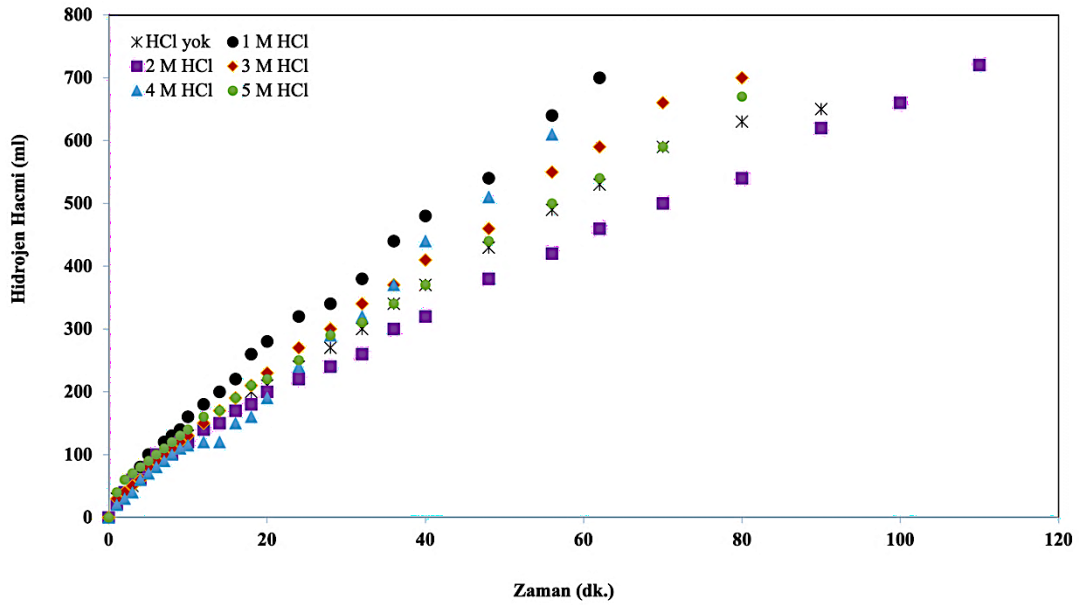
Çizelge 4.1. Ham vermikülit cevheri ve (Co-Ver)_{kat} katalizörünün XRF analizi

Bileşen	Ham Vermikülit cevheri	(Co-Ver) _{kat}
Co ₃ O ₄	-	20,70
SiO ₂	41,50	44,10
MgO	12,80	6,39
Al ₂ O ₃	13,50	7,78
K ₂ O	4,42	1,44
Fe ₂ O ₃	11,40	5,52
CaO	8,48	10,70
Na ₂ O	0,19	1,56
TiO ₂	1,80	1,56
Diğerleri	6,53	1,51

Çizelge 4.1'den ham vermikülit cevherinin ana yapısının SiO₂'den oluştuğu ve yapı içerisindeki diğer bileşenlerin MgO, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, TiO₂ ve şeklinde yer aldığı görülmektedir. (Co-Ver)_{kat} katalizörünün kimyasal bileşimi ise Co₃O₄, SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, CaO, Na₂O ve TiO₂'den oluşmaktadır. Asit ile işlem sonrasında yapının ana bileşenini oluşturan SiO₂ miktarı artmaktadır. Tetrahedral tabakaların içinde yer alan silisyum, asit saldırılarına daha dirençli olduğundan, yapı içerisinde kimyasal bileşimini artırarak devam ettirmektedir (Węgrzyn vd., 2018). Yapıda yer alan metal oksitler ise asit ile çözüldükleri için kimyasal bileşimleri önemli oranda değişmektedir (Meng vd., 2021). Söz konusu değişim iki değerlikli katyonlar için bir değerlikli katyonlara kıyasla daha düşük orandadır (Steudel vd., 2009).

4. 5. Hidroklorik Asit (HCl) Konsantrasyonunun NaBH₄ Hidrolizine Etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında vermikülit cevheri, HCl ile aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. 1M, 2M, 3M, 4M, 5M olmak üzere farklı konsantrasyonlardaki HCl ile aktifleştirilen cevherin NaBH₄ hidrolizinde etkinliği incelenmiştir. Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, tüm HCl konsantrasyonları için teorik olarak elde edilmesi beklenen hidrojen gazı (H₂) açığa çıkmaktadır. En yüksek hidrojen üretim hızı (HGR), 1M HCl ile aktifleştirilen cevherin kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

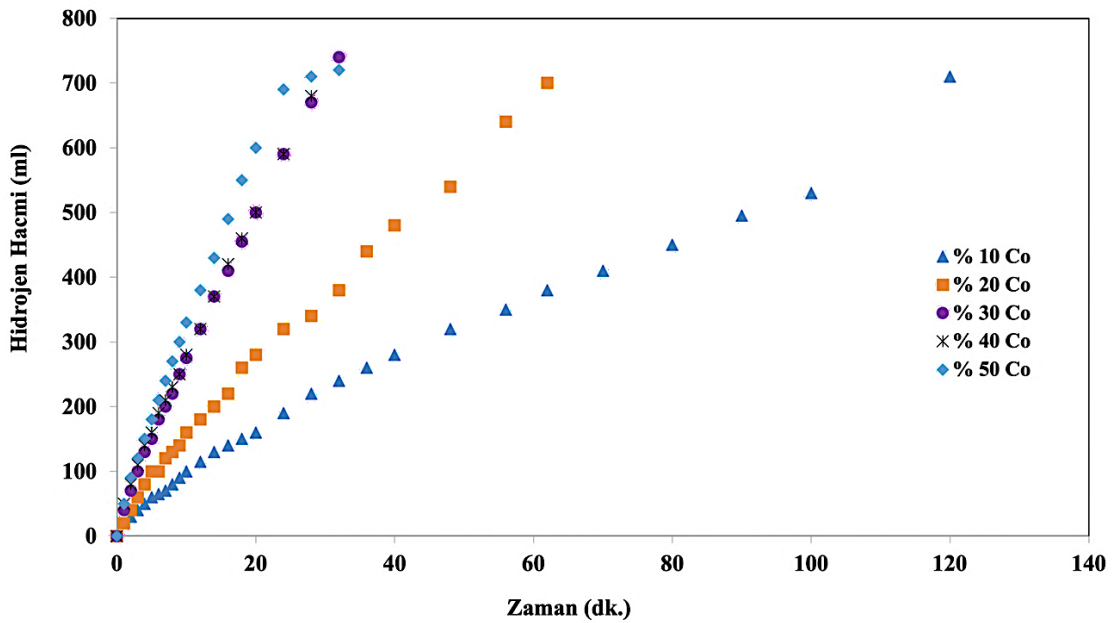


Şekil 4.4. Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının HCl asit konsantrasyonu ile değişimi (30°C, 0,1g katalizör, %2,5 NaBH₄, NaOH yok)

Aktifleştirme işlemi; vermikülit yüzeyinden iç kısımlara aktifleştiricinin difüzyonu, yeni gözeneklerin oluşumu ve mevcut gözeneklerin genişlemesi adımlarından oluşmaktadır. 1M HCl varlığındaki yüksek katalitik aktivitenin, yeni gözeneklerin oluşumu, tam açılmamış gözeneklerin açılması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi sonucu yüzey üzerinde/gözeneklerde kullanılabilir aktif merkez sayısının artmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Ceyhan vd., 2013; Fangaj vd., 2020a; Özarslan vd., 2021). Artan HCl konsantrasyonu, mevcut gözeneklerin daha fazla genişlemesine ve ardından çökmesine yol açtığından, yüzey alanı, gözeneklilik ve kullanılabilir aktif merkez sayısı olumsuz etkilenmektedir (Saka vd., 2020; Bolat vd., 2021). Bu durum yüksek HCl konsantrasyonlarında düşük katalitik aktivite ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bu sebeple vermikülit cevherinin aktifleştirme işleminde HCl konsantrasyonu 1M seçilerek katalizör hazırlanmıştır.

4. 6. Kobalt Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

Kobalt katalizörler, soy metaller kullanılarak hazırlananlara kıyasla daha ekonomiktir. Aynı zamanda, soy metallerin kullanıldığı durumda elde edilen katalitik aktiviteye yakın aktivite göstermektedirler. Reaksiyon ortamında bulunan su ile etkileşime girmediklerinden sulu ortamdaki reaksiyonlarda tercih edilmektedirler. Co-B nano partikülleri yüksek aktiviteleri ile dikkat çekmelerine rağmen, aglomere olma eğilimleri ve yüzey üzerinde topaklanabilme gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple, doğrudan kullanımlarından çok, bir destek maddesi üzerine tutturularak kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında bir kil grubu üyesi olan vermikülit cevheri üzerine tutturulan Co^{2+} ile hazırlanan $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün, NaBH_4 hidrolizinde kullanılabilirliğine Co^{2+} konsantrasyonu etkisi, farklı Co^{2+} konsantrasyonları (%10, %20, %30, %40, %50) için araştırılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % Co^{2+} oranı ile değişimi (30°C, 0,1g katalizör, %2,5 NaBH_4 , NaOH yok)

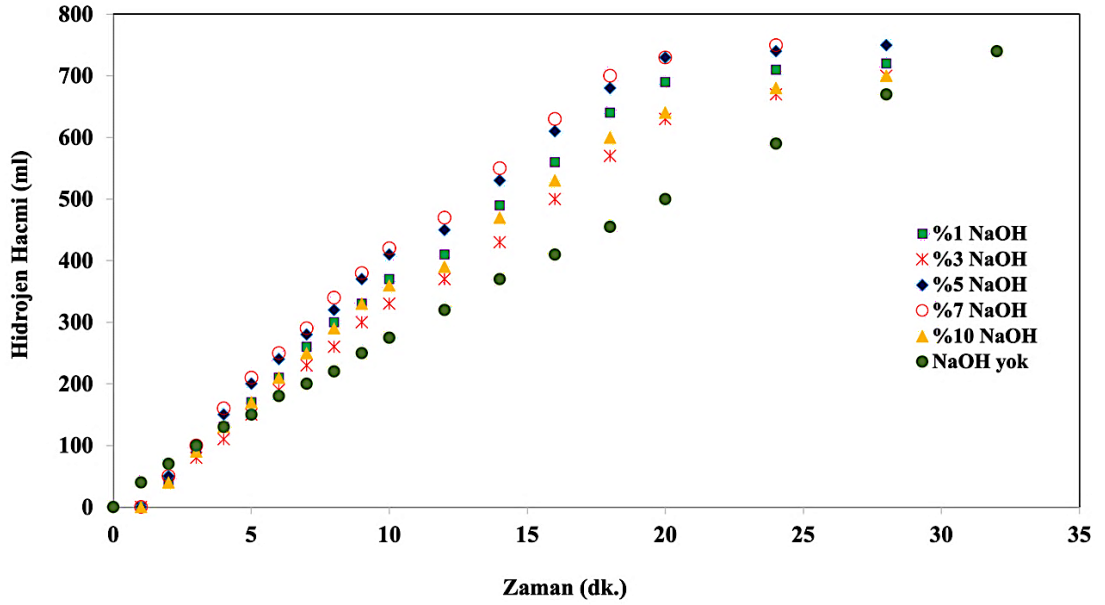
% Co^{2+} konsantrasyonu dikkate alınarak hesaplanan en yüksek hidrojen üretim hızı, %30 Co^{2+} varlığında, $2161,34 \text{ ml g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ değerinde hesaplanmıştır. %30'un üzerinde yapılan Co^{2+} katkısı varlığında hidrojen üretim hızının azaldığı tespit edilmiştir.

Bu durumun muhtemelen, düşük Co^{2+} konsantrasyonlarında yüzey üzerinde yer alan aktif merkezlerin dağılımlarının ve sayılarının yetersiz olmasından ve yüksek Co^{2+} konsantrasyonlarında ise yüzey üzerindeki aktif merkezlerin belirli bölgelerde

toplanmasından (yüzey üzerinde homojen dağılmamasından) kaynaklandığı düşünülmektedir (Saka vd., 2020; Bolat vd., 2021; Karakaş vd., 2021; Altınsoy ve Ceyhan, 2023).

4. 7. NaOH Konsantrasyonunun NaBH₄ Hidrolizine Etkisi

Sodyum borhidrür çözelti pH'ının 9'un altına düşmesi durumunda, NaBH₄ hidrolizi hızlanmaktadır. Bu sebeple, çözelti pH'ı ayarlanarak, NaBH₄ çözeltilerinin oda sıcaklığında hidrolizinin (*self-hydrolysis*) önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Çalışmanın bu adımı, 30°C işlem sıcaklığında, %2,5 NaBH₄ çözeltisi için, 0,1g katalizör varlığında, %1-10 aralığında değişen NaOH konsantrasyonunun NaBH₄ hidrolizine etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % NaOH oranı ile değişimi (30°C, 0,1 g katalizör, %30 Co²⁺, %2,5 NaBH₄.)

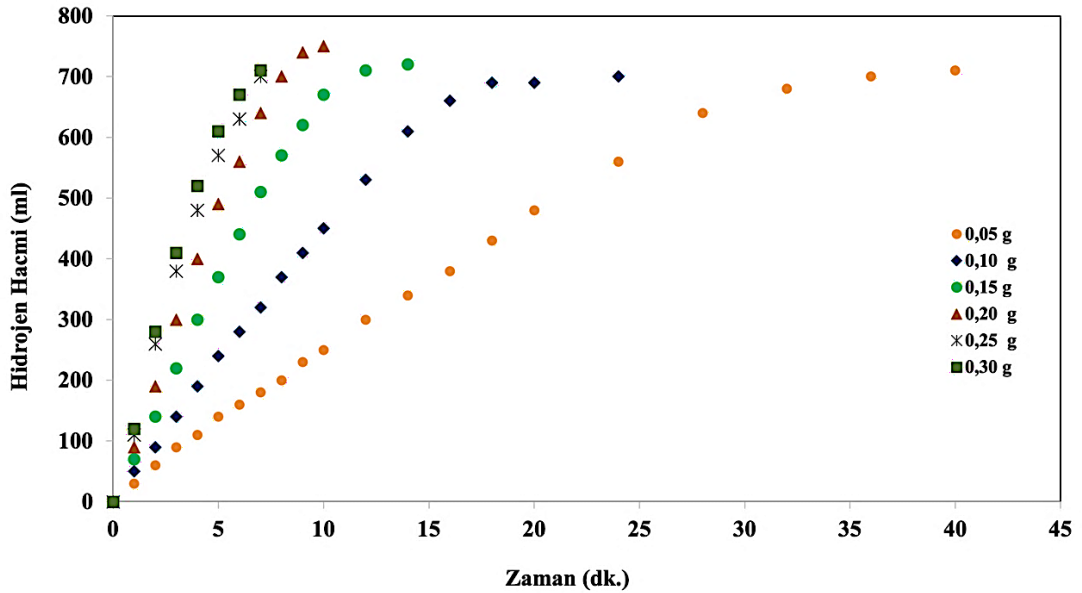
NaOH konsantrasyonunun %1'den %7'ye çıkması durumunda hidrojen üretim hızı 3453,88 ml gCo⁻¹ dk⁻¹ değerine yükselmektedir. Artan NaOH konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızı azalmaktadır. NaOH konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak çözelti viskozitesinin artması, BH₄⁻ iyonunun difüzyon hızını azalttığından reaksiyon hızı düşmektedir. NaOH konsantrasyonu artışı, reaksiyon sonucu oluşan NaBO₂'nin çözünürlüğünü de azalttığından NaBO₂'nin katalizör yüzeyinde birikmesine ve aktif merkezlerin bloke olmasına sebep olmaktadır. Reaksiyon ortamında NaOH fazlası, NaBO₂.nH₂O ve NaB(OH)₄ gibi çözünürlüğü düşük yan ürünlerin oluşumuna da yol

açtığından katalizör yüzeyinin bu ürünlerle kaplanması ve aktivitesinin azalmasına yol açmaktadır.

Çözelti içerisinde OH^- iyonu konsantrasyonu artışı, BH_4^- iyonlarının difüzyon hızını azalttığından bu durum da reaksiyon hızını düşürmektedir. Ayrıca, katalizör yüzeyinin OH^- iyonları ile kaplanması, BH_4^- iyonlarının katalizör yüzeyine ulaşmasını engellediğinden reaksiyon hızı azalmaktadır (Fangaj vd., 2020a; İzgi vd., 2020; Şahin vd., 2020; Altınsoy ve Ceyhan, 2023; Baytar vd., 2023a). Çalışmanın sonraki adımında NaOH konsantrasyonu %7 alınarak parametre etkilerinin incelenmesine devam edilmiştir.

4. 8. $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ Katalizörü Miktarının NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

Katalizör destek maddesi ve seçilen metalik katkının yanı sıra hidroliz işleminde kullanılan katalizörün miktarı da hidrojen üretim hızı üzerine etkin parametrelerden birisidir. Çalışmanın bu adımında 30°C işlem sıcaklığında, %30 Co^{2+} katkısı, %2,5 NaBH_4 , %7 NaOH varlığında $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü miktarının NaBH_4 hidrolizi üzerine olası etkisi, 0,05g - 0,3g aralığında değişen katalizör miktarı için araştırılmıştır (Şekil 4.7).



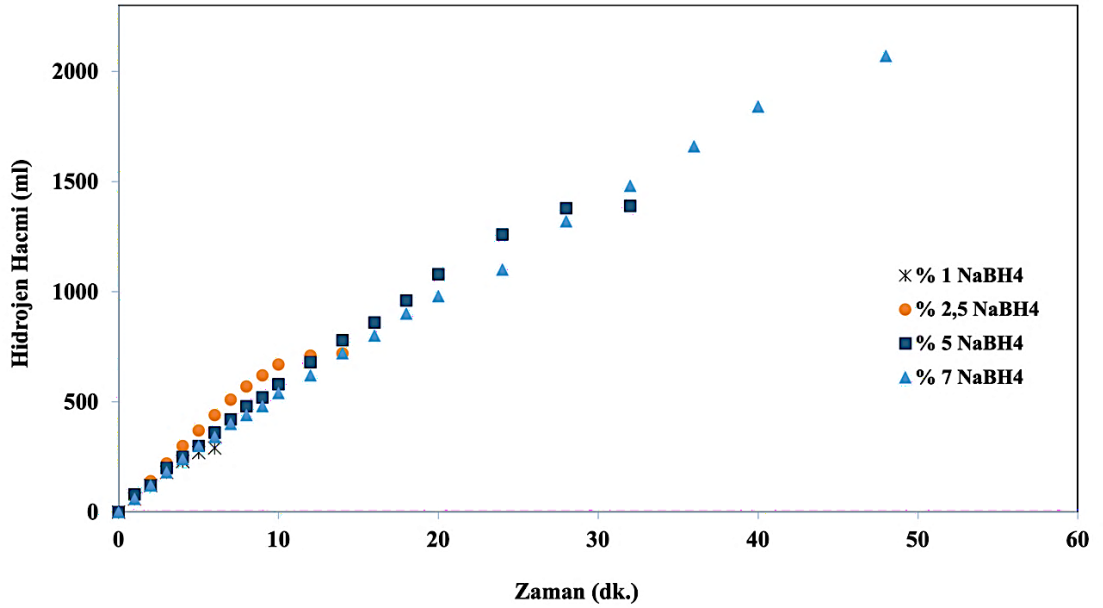
Şekil 4.7. Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının katalizör miktarı ile değişimi (30°C , %30 Co^{2+} , %2,5 NaBH_4 , %7 NaOH)

$(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü miktarının 0,05g'dan 0,3g'a çıkartılması durumunda, toplam katalizör miktarı dikkate alınarak hesaplanan hidrojen üretim hızları, katalizör miktarı

artışı ile artış göstermektedir. Katalizör içerisindeki % Co^{2+} konsantrasyonu dikkate alınarak hidrojen üretim hızlarının hesaplanması durumunda ise, en yüksek hidrojen üretim hızı $4405,79 \text{ ml g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ değerinde $0,15 \text{ g (Co-Ver)}_{\text{kat}}$ katalizörü varlığında elde edilmektedir. Bu sonuç, hidrojen üretim hızının, katalizör miktarı veya yüzeydeki aktif merkezlerde gerçekleşen hidrojen iyonu adsorpsiyonu tarafından kontrol edildiğine işaret etmektedir (Kılınç ve Şahin, 2020; Baytar vd., 2021; Özarslan vd., 2021; Altınsoy ve Ceyhan, 2023; Ekinci vd., 2024).

4. 9. NaBH_4 Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun (%1, %2,5, %5, %7) NaBH_4 hidrolizi üzerine etkisi, 30°C 'de, %30 Co^{2+} katkısı, %7 NaOH ve $0,15 \text{ g (Co-Ver)}_{\text{kat}}$ katalizörü varlığında incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verildiği gibidir.



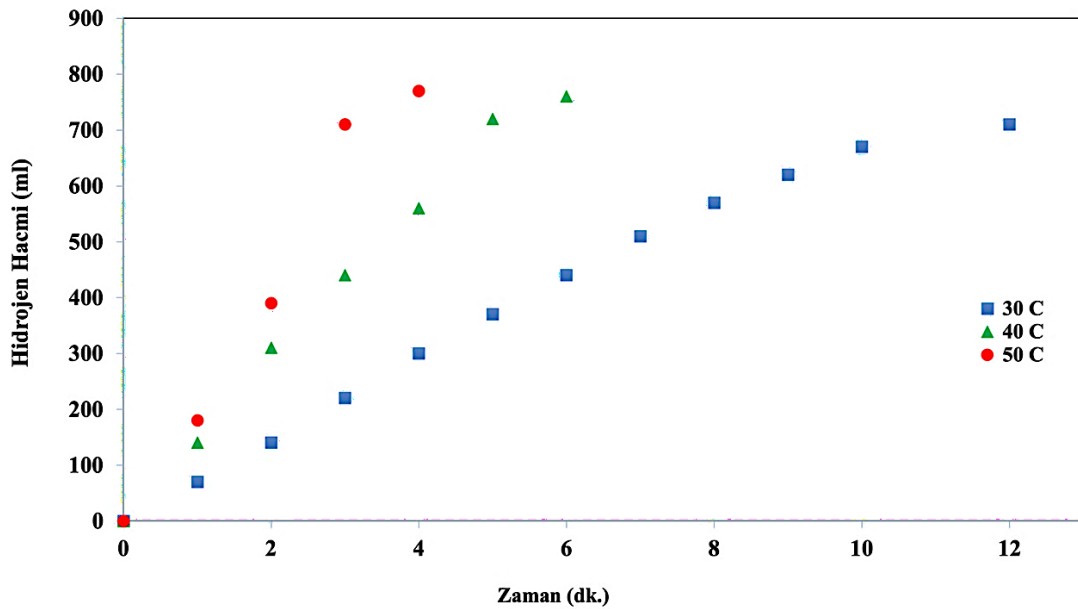
Şekil 4.8. Hidrojen hacminin ve hidrojen üretim hızının % NaBH_4 oranı ile değişimi (30°C , %30 Co^{2+} , $0,15 \text{ g}$ katalizör, %7 NaOH)

NaBH_4 konsantrasyonunun %2,5 olması durumunda hidrojen üretim hızı $4405,79 \text{ ml g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ değerindedir. Daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarına çıkılması durumunda hidrojen üretim hızı azalmaktadır. Artan NaBH_4 konsantrasyonu, reaksiyon ortamında H^+ iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum çözelti kararlılığını artırmasının yanı sıra viskozitesinin de artmasına sebep olmaktadır. Artan çözelti viskozitesi, BH_4^- iyonunun difüzyon hızının düşmesine ve

reaksiyon hızının azalmasına yol açmaktadır. Artan NaBH_4 konsantrasyonundan dolayı, reaksiyon sonrasında oluşan NaBO_2 konsantrasyonu da artmaktadır. Çözelti viskozitesindeki artış, oluşan bu yan ürünün katalizör yüzeyinden uzaklaşma hızının düşmesine de sebep olmaktadır. Bu durum, katalizör yüzeyinin NaBO_2 tarafından kaplanmasına ve aktif merkezlerin bloke edilmesine yol açacağından reaksiyon hızının düşmesi ile sonuçlanacaktır (Fangaj vd., 2020a; Fangaj vd., 2020b; Kılınç ve Şahin, 2020; Altınsoy ve Ceyhan, 2023; Ekinci vd., 2024).

4. 10. İşlem Sıcaklığının NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

Genel olarak reaksiyon hızı, artan sıcaklık ile artış göstermektedir. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun hızı da artan sıcaklık ile artış göstermektedir. Çalışmanın bu adımında, %30 Co^{2+} katkısı ile hazırlanmış 0,15g $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü, %7 NaOH ve % 2,5 NaBH_4 varlığında işlem sıcaklığının etkisi 30°C, 40°C ve 50°C için incelenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak hidroliz reaksiyonunun hızı artmakta ve reaksiyon zamanı kısalmaktadır (Şekil 4.9) (Ceyhan vd., 2013; Baytar vd., 2021; Baytar vd., 2023a; Ekinci vd., 2024)



Şekil 4.9. Hidrojen hacminin işlem sıcaklığı ile değişimi (%30 Co^{2+} , 0,15g katalizör, %2,5 NaBH_4 , %7 NaOH)

Bu durumun, artan kütle transfer hızının sonucu olarak reaktan molekülleri-katalizör yüzeyi arasındaki etkileşimlerin artışından kaynaklandığı

değerlendirilmektedir (Baytar vd., 2023a; Baytar vd., 2023b). 30°C için 4405,79 ml gCo⁻¹ dk⁻¹ değerindeki hidrojen üretim hızı, 50°C’de 10992,55 ml gCo⁻¹ dk⁻¹ değerine yükselmektedir. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması için, n. dereceden reaksiyon hız denklemleri (Eşitlik 4.1 - Eşitlik 4.4) kullanılmıştır.

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = k \cdot C_{NaBH_4}^n \quad (4.1)$$

İntegrali alınırsa;

$$-\int_{C_{NaBH_4_0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = k \int_0^t dt \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} - \frac{1}{C_{NaBH_4_0}^{n-1}} \right) = k \cdot t \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot t + \frac{1}{C_{NaBH_4_0}^{n-1}} \quad (4.4)$$

Farklı işlem sıcaklıkları için çizilen $1/C_{NaBH_4}^{n-1} \sim t$ grafikleri Şekil 4.10’da verildiği gibidir.

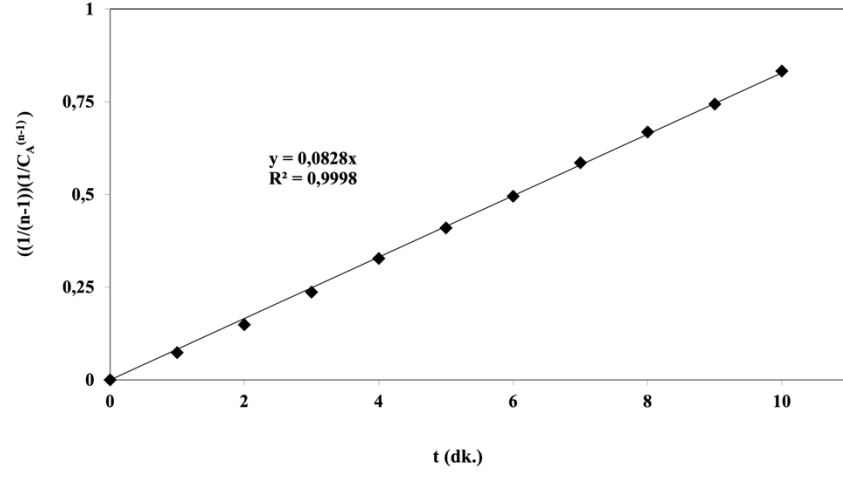
Reaksiyonun aktivasyon enerjisi Eşitlik 4.5’te verilen Arrhenius Denklemi yardımıyla çizilen $\ln k \sim 1/T$ grafiğinin (Şekil 4.11) eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A \quad (4.5)$$

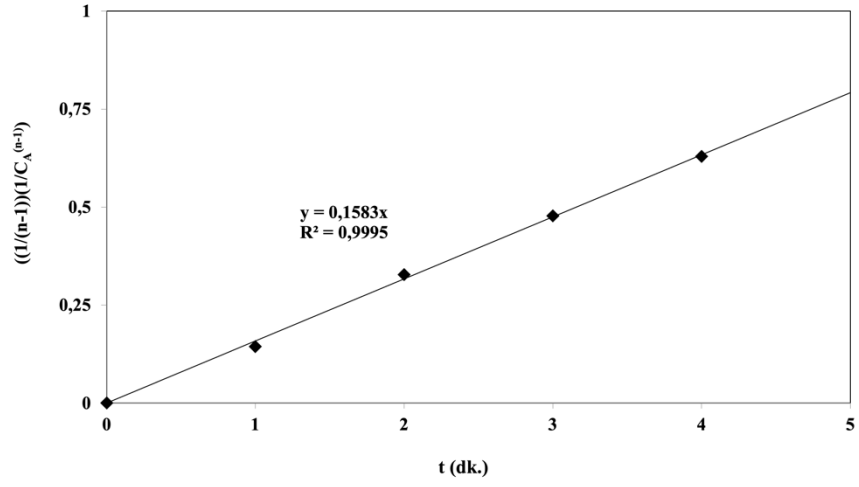
(Co-Ver)_{kat} katalizörünün kullanıldığı NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 44,6 kJ mol⁻¹ ve reaksiyon hız mertebesi (k) 0,18 değerinde hesaplanmıştır.

Vermikülit cevherinden hazırlanan Co²⁺ katkılı (Co-Ver)_{kat} katalizörünün maksimum hidrojen üretim hızı literatürde verilen katalizörler ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.2) bu çalışmada elde edilen hidrojen üretim hızının literatürde verilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

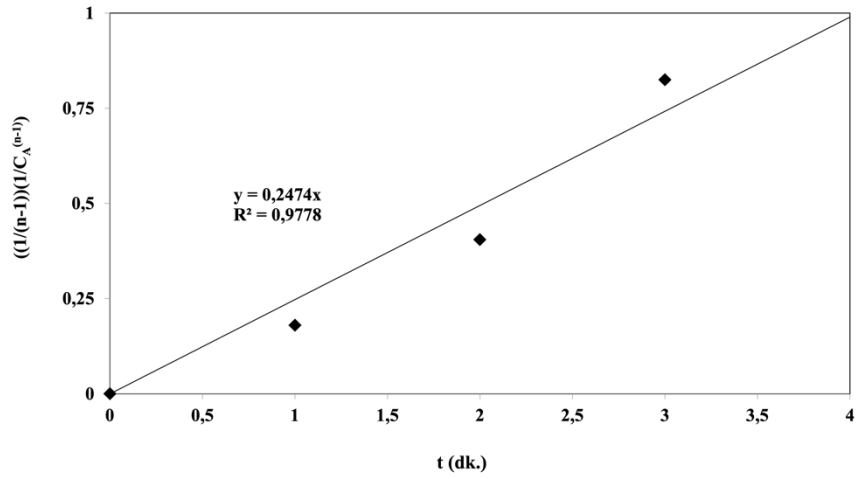
30°C



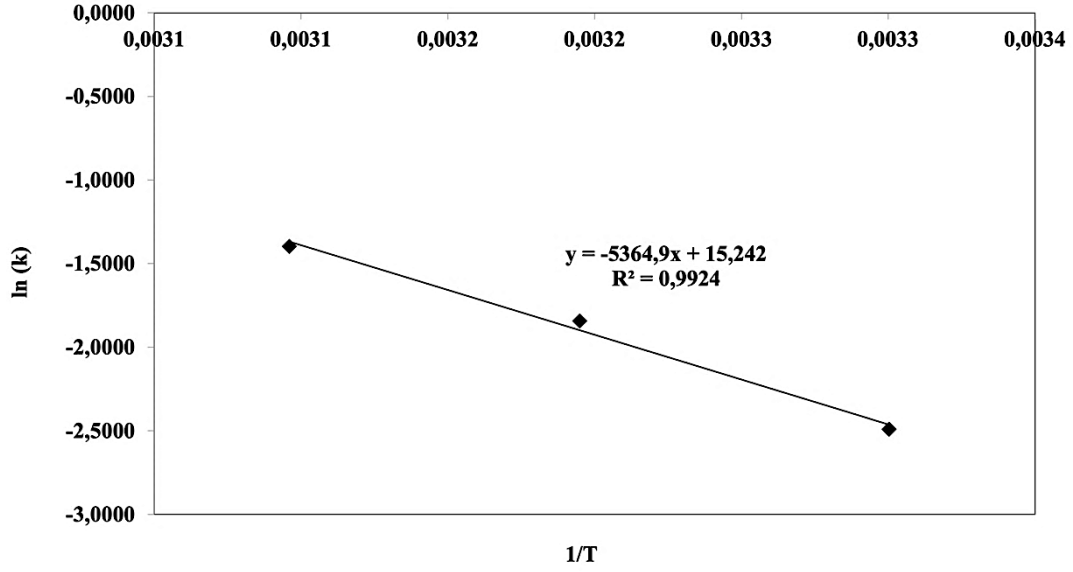
40°C



50°C



Şekil 4.10. Farklı işlem sıcaklıkları için $1/C_{NaBH_4}^{n-1} \sim t$ değişimleri



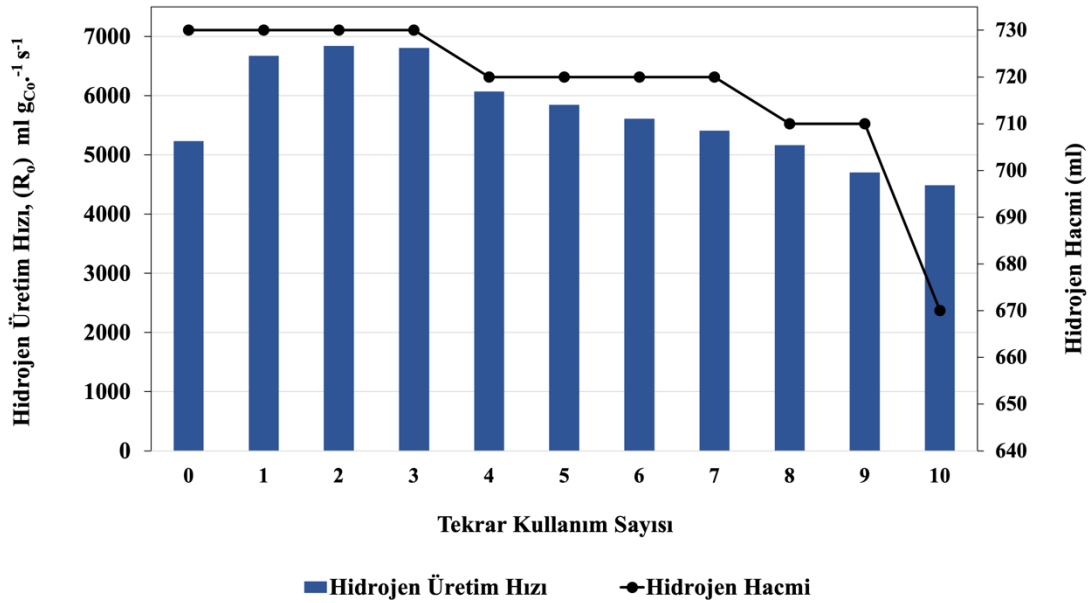
Şekil 4.11. $\ln k \sim 1/T$ grafiği

Çizelge 4.2. NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılan katalizörlerin katalitik performansları

Katalizör	Hidrojen üretim hızı ($\text{ml g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	Kaynaklar
Co@xPC	11086,4	(Bu vd., 2021)
Co ₃ O ₄ NR'ler	2090,6	(Jacob vd., 2023)
Co@ HAP	2200	(Rakap ve Özkar, 2012)
Co@3DGO	4394	(Wang vd., 2017)
CHNA/Ti	4000	(Cui vd., 2016a)
Co-CaO	432	(Altınsoy ve Ceyhan, 2023)
Co-Sn-B-GP	11272	(Cui vd., 2016b)
Co-W-B-Ni	15000	(Dai vd., 2008)
Co/CAs	11200	(Zhu vd., 2013)
CoB/Ag-TiO ₂	6294	(Shen vd., 2015)
(Co-Ver) _{kat}	4405,79	Bu çalışma

4. 11. (Co-Ver)_{kat} Katalizörünün NaBH_4 Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği

Hazırlanan katalizörün endüstriyel başarısı, yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasının yanında, proste kullanımıının ardından tekrar kazanılabilmesi ve tekrar kullanılabilir yapıda olmasına bağlıdır. Vermikülit cevherinden hazırlanan (Co-Ver)_{kat} katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri, 0,15g katalizör, 30°C işlem sıcaklığı, %7 NaOH, %2,5 NaBH_4 varlığında toplam 10 tekrar kullanım deneyi yapılarak araştırılmıştır. Her bir deney sonrasında, katalizör süzme işlemi ile ayrılmış, de-iyonize su ile yıkanmış ve etüvde 110°C'de kurutulması sonrasında diğer deneyde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verildiği gibidir.



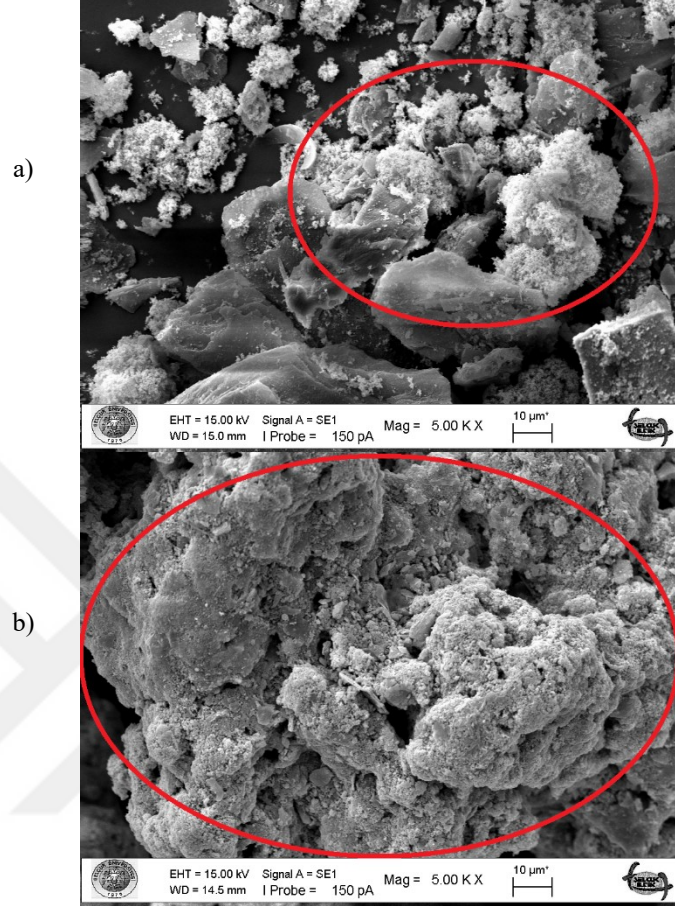
Şekil 4.12. (Co-Ver)_{kat} katalizörü için hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin tekrar kullanım sayısı ile değişimi (30°C, %30 Co²⁺, 0,15g katalizör, %2,5 NaBH₄, %7 NaOH)

İlk beş tekrar kullanımda, katalizörün katalitik aktivitesinde bir azalma olmadığı, hesaplanan hidrojen üretim hızlarının ilk kullanım değerine yakın hatta görece yüksek olduğu izlenimi mevcuttur. Hidrojen üretim hızlarındaki söz konusu görece artışın, filtrasyon, yıkama ve kurutma aşamalarında azalan katalizör kütlelerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Altıncı tekrar kullanım deneyinden itibaren ise hidrojen üretim hızlarında kademeli azalma söz konusudur. Katalizör kütleindeki toplam kayıp 10. tekrar kullanım deneyi sonrasında yaklaşık %40 civarındadır.

Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde elde edilen hidrojen hacimleri incelendiğinde, ilk üç tekrar kullanım için teorik olarak beklenen hidrojen hacimleri elde edilmekte iken, sonraki deneylerde elde edilen hidrojen hacimleri ise önemli oranda azalmaktadır.

Beşinci tekrar kullanım sonrasında hidrojen üretim hızlarında ve elde edilen hidrojen hacimlerinde ortaya çıkan azalma; katalizör kütleindeki azalmadan kaynaklanabileceği gibi, aglomerasyon sebebiyle katalizörün serbest yüzey alanının azalmasından da kaynaklanabilmektedir (Saka vd., 2020; Karakaş vd., 2021; Altınsoy ve Ceyhan, 2023). BET analizleri bu sonucu destekleyecek niteliktedir. Ham vermikülit cevherinin serbest yüzey alanı 3,44 m² g⁻¹ değerinde iken (Co-Ver)_{kat} katalizörünün ilk kullanım öncesinde serbest yüzey alanı 46,55 m² g⁻¹'dir. 5. tekrar kullanım deneyi sonrasında 17,83 m² g⁻¹ ve 10. tekrar kullanım deneyi sonrasında ise 13,08 m² g⁻¹

değerindedir. Katalizörün yüzey alanındaki azalma Şekil 4.13'te verilen SEM görüntülerinden de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.13. (Co-Ver)_{kat} katalizörü SEM görüntüleri (a) ilk kullanım öncesi (b) 10. kullanım sonrası

İlk kullanım öncesi mısır patlağı tarzında küçük parçacıklı yapıda olan katalizör, 10. tekrar kullanım deneyi sonrasında birbirine yapışmış parçacıklardan oluşmuş tek bir parça halinde bulunmaktadır.

Katalitik aktivitenin azalmasının bir diğer muhtemel sebebi, reaksiyon sonrasında oluşan ve katalizör yüzeyinde biriken NaBO₂' in yıkama işlemleri uygulanmasına rağmen katalizör yüzeyinden uzaklaştırılamamış olmasıdır. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin NaBO₂ tarafından işgal edilmesi sebebiyle katalitik aktivitenin azalması sonucunu vermektedir.

Hidrojen üretim hızlarında ve elde edilen hidrojen hacimlerinde görülen azalma, deney sürelerinin uzaması şeklinde de kendini göstermekte olup, ilk kullanımda 12 dk.' da tamamlanan hidroliz reaksiyonu, 10. tekrar kullanım için 32 dk.'da tamamlanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5. 1. Sonuçlar

Vermikülit cevherinden hazırlanan Co^{2+} katılı $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda kullanılabilirliğinin incelendiği bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği şekildedir.

Katalizör hazırlama işleminin ilk adımı olan asit ile aktifleştirme aşamasında en yüksek katalitik aktivite, 1M HCl ile aktifleştirme yapılan cevher için elde edilmiştir.

Aktifleştirme aşamasından sonra, Co^{2+} katkısı oranının belirlenmesi çalışmalarına geçilmiş, en yüksek hidrojen üretim hızı %30 Co^{2+} katkısı varlığında 2161,34 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon ortamına ilave edilecek NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi çalışmalarında en yüksek hidrojen üretim hızı 3553,88 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ olarak %7 NaOH varlığında elde edilmiştir.

Katalitik aktiviteye doğrudan etkileyen parametrelerden birisi olan katalizör miktarının belirlenmesi çalışmalarında en yüksek hidrojen üretim hızı 0,15g $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörü için 4391,16 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon hızını belirleyen bir diğer önemli parametre olan NaBH_4 konsantrasyonu için yapılan çalışmada en yüksek hidrojen üretim hızı, %2,5 NaBH_4 varlığında 4405,79 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

İşlem sıcaklığının katalitik aktivite üzerine etkisi 30°C-50°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. 50°C için hidrojen üretim hızının önemli oranda arttığı ve 10992,55 ml $\text{g}_{\text{Co}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ değerine yükseldiği belirlenmiştir.

Hazırlanan katalizörden endüstriyel kullanım için talep edilen en önemli parametrelerin başında gelen tekrar kullanılabilirlik özelliğinin belirlenmesi çalışmaları kapsamında 10 tekrar kullanım deneyi gerçekleştirilmiştir. Vermikülit cevherinden hazırlanan $(\text{Co-Ver})_{\text{kat}}$ katalizörünün yüksek tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olduğu, 10. tekrar kullanım deneyi sonunda teorik olarak elde edilmesi beklenen hidrojen miktarının %91,78'inin elde edilebildiği tespit edilmiştir.

5. 2. Öneriler

Katalizör hazırlama işlemlerinde hammadde kaynağının bol, ucuz, kolay ulaşılabilir ve kolay işlenebilir olması önemlidir. Bu çalışma, kaynağı ülkemizde bulunan vermikülit cevheri kullanılarak yapılmıştır. Bu açıdan, ileride yapılacak çalışmalarda vermikülit cevheri üzerine farklı ve/veya çoklu metal katkılanması işlemleri ile yüksek katalitik aktiviteli katalizörlerin hazırlanabilirliğinin araştırılması önem arz etmektedir. Ayrıca ülkemizde yüksek oranda kaynağı olan diğer hammaddelerden de katalizör hazırlanması çalışmalarının yapılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdalla, M. A., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M. ve Azad, A. K., 2018, Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, *Energy Conversion and Management*, 165, 602-627.
- Abdelhamid, H. N., 2021a, Dehydrogenation of sodium borohydride using cobalt embedded zeolitic imidazolate frameworks, *Journal of Solid State Chemistry*, 297, 122034.
- Abdelhamid, H. N., 2021b, A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (1), 726-765.
- Abdulkaki Oğlu, Ç. F. ve Fahrettin Kızı, A.-Ç. S., 2022, Hidrojen Gazının Üretim Yöntemleri ve Enerji Kaynağı Olarak Avantaj ve Dezavantajları, *Endless Light in Science* (Июль 2022), 138-142.
- Acar, C. ve Dinçer, I., 2014, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (1), 1-12.
- Adris, A., Pruden, B., Lim, C. ve Grace, J., 1996, On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74 (2), 177-186.
- Akemoto, Y., Kan, M. ve Tanaka, S., 2019, Static adsorption of cesium ions on kaolin/vermiculite and dynamic adsorption/desorption using the electrokinetic process, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52 (7), 662-669.
- Altınsoy, M. ve Ceyhan, A. A., 2023, Synthesis of cobalt-doped catalyst for NaBH₄ hydrolysis using eggshell biowaste, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (72), 28018-28033.
- Amaya, J., Bobadilla, L., Azancot, L., Centeno, M., Moreno, S. ve Molina, R., 2020, Modulation of the acidity of a vermiculite and its potential use as a catalytic support, *Journal of Materials Science*, 55, 6482-6501.
- Aslan, Y., 2023, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Enerji İhtiyacını Karşılamadaki Payının Artırılması Kapsamında Türkiye Rüzgar Enerjisinden Yararlanma Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı*, Antalya 2-10.
- Aydoğdu, Ç., 2021, Yenilenebilir enerji sektöründe ve enerji verimliliğinde kamusal destekler ve Türkiye’de yansımaları, *Akademik İzdüşüm Dergisi*, 6 (1), 52-74.
- Baird, A. R., Ehrhart, B. D., Glover, A. M. ve LaFleur, C. B., 2021, Federal Oversight of Hydrogen Systems, *United States*, Medium: ED; Size: 30 p.

- Balachandra, P. ve Reddy, B. S., 2007, Hydrogen energy for indian transport sector: a well-to-wheel techno-economic and environmental feasibility analysis, *Indira Gandhi Institute of Development Research, Mumbai, India*.
- Balbay, A., Selvitepe, N. ve Saka, C., 2021, Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH_4 hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (1), 425-438.
- Bartilotti, M., Viana, T. S., de Oliveira, D. P., Santos, E. V., Rojas-Mantilla, H. D., Santos, M. C. ve Zandoni, M. V. B., 2021, Assessment of the improved performance of magnetite-modified vermiculite in the reduction of BTEX and metals, as well as toxicity in petroleum-produced water, *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101749.
- Basaleh, A. A., Al-Malack, M. H. ve Saleh, T. A., 2019, Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3), 103107.
- Batista, L. M. B., Bezerra, F. A., Oliveira, J. L. F., Araújo, A. M. d. M., Junior, V. J. F., Araujo, A. S., Gondim, A. D. ve Alves, A. P., 2019, PYROLYSIS of glycerol with modified vermiculite catalysts: Kinetic and PY-GC/MS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137, 1929-1938.
- Baytar, O., 2018, Investigation of High-Activity Activated Carbon-Supported Co-Cr-B Catalyst in the Generation of Hydrogen from Hydrolysis of Sodium Borohydride, *Acta Chimica Slovenica*, 65 (2), 407-415.
- Baytar, O., Ağrak, S., Demir, H. ve Şahin, Ö., 2021, Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Karbon Nanotüp Destekli Co-Cr-B Katalizörün Kullanılması, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 9, 29-41.
- Baytar, O., Ekinci, A., Şahin, Ö. ve Kutluay, S., 2023a, Green synthesis of NiO from watermelon seed shell extract for the evaluation of H_2 production from NaBH_4 hydrolysis and photocatalytic reduction of methylene blue, *Materials Science and Engineering: B*, 296, 116704.
- Baytar, O., Şahin, Ö. ve Ekinci, A., 2023b, Effect of environmentally friendly and efficient metal-free hydrochars as catalysts on sodium borohydride hydrolysis, *Fuel*, 346, 128308.
- Bolat, M., Yavuz, C. ve Kaya, M., 2021, Investigation of dual-functionalized novel carbon supported Sn material from corn stalk for energy storage and fuel cell systems on distributed generations, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (13), 18123-18137.
- BP, 2022 Statistical Review of World Energy, *British Petroleum*.
- Bradhurst, D., Heuer, P. ve Stolarski, G., 1981, Hydrogen Production and Storage.

- Bu, Y., Liu, J., Chu, H., Wei, S., Yin, Q., Kang, L., Luo, X., Sun, L., Xu, F. ve Huang, P., 2021, Catalytic hydrogen evolution of NaBH_4 hydrolysis by cobalt nanoparticles supported on bagasse-derived porous carbon, *Nanomaterials*, 11 (12), 3259.
- Campos, A., Moreno, S. ve Molina, R., 2009, Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques, *Earth Sciences Research Journal*, 13 (2), 108-118.
- Čech Barabaszová, K., Holešová, S., Bílý, M. ve Hundáková, M., 2020, CuO and CuO/vermiculite based nanoparticles in antibacterial PVAc nanocomposites, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 (10), 4218-4227.
- Ceyhan, A. A., Şahin, Ö., Baytar, O. ve Saka, C., 2013, Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 378-383.
- Chen, H. L., Lee, H. M., Chen, S. H., Chao, Y. ve Chang, M. B., 2008, Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production- Interaction, integration, and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (1-2), 1-9.
- Chen, X., Tong, D., Fang, Z., Gao, Z. ve Yu, W., 2022, Acid Leaching Vermiculite: A Multi-Functional Solid Catalyst with a Strongly Electrostatic Field and Brönsted Acid for Depolymerization of Cellulose in Water, *Molecules*, 27 (10), 3149.
- Chen, Z., Wang, Y. ve Sun, Z., 2021, Application of Co Ni intercalated vermiculite catalyst in pyrolysis of plastics, *Journal of Physics: Conference Series*, 032030.
- Chmielarz, L., Kowalczyk, A., Michalik, M., Dudek, B., Piwowarska, Z. ve Matusiewicz, A., 2010, Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNOx process, *Applied Clay Science*, 49 (3), 156-162.
- Cui, L., Sun, X., Xu, Y., Yang, W. ve Liu, J., 2016a, Cobalt Carbonate Hydroxide Nanowire Array on Ti Mesh: An Efficient and Robust 3D Catalyst for On-Demand Hydrogen Generation from Alkaline NaBH_4 Solution, *Chemistry-A European Journal*, 22 (42), 14831-14835.
- Cui, Z., Guo, Y. ve Ma, J., 2016b, In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (3), 1592-1599.
- Dai, H.-B., Liang, Y., Wang, P. ve Cheng, H.-M., 2008, Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 177 (1), 17-23.
- Dai, H.-B., Kang, X.-D. ve Wang, P., 2010, Ruthenium nanoparticles immobilized in montmorillonite used as catalyst for methanolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (19), 10317-10323.

- de Lacerda, J. G. P., Candeia, R. A., de Moraes Sales, L. L., dos Santos Araújo, A., da Cunha, A. F. P., Wanderley, A. F. ve Campos, A. F., 2019, Characterization of biodiesel from frying oil obtained by hydro-esterification using vermiculite as heterogeneous catalyst, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137, 2045-2052.
- Demirci, Ü. B. ve Miele, P., 2009, Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications, *Energy & Environmental Science*, 2 (6), 627-637.
- Demirci, Ü. B., 2015, The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (6), 2673-2691.
- Didehban, A., Zabihi, M. ve Babajani, N., 2020, Preparation of the efficient nano-bimetallic cobalt-nickel catalysts supported on the various magnetic substrates for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solutions, *Polyhedron*, 180, 114405.
- Ding, X.-L., Yuan, X., Jia, C. ve Ma, Z.-F., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using cobalt-copper-boride (Co-Cu-B) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (20), 11077-11084.
- Długosz, O. ve Banach, M., 2018, Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag^+ and Cu^{2+} on vermiculite, *Journal of Molecular Liquids*, 258, 295-309.
- Ehsani, İ., 2015, Bir Vermikülitin Fiziksel, Kimyasal Ve Isıl Özellikleri Üzerine Sülfürik Asit Liçinin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara 2-35.
- Ekinci, A., Genli, N., Şahin, Ö. ve Baytar, O., 2024, 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*, 51, 796-808.
- Erdoğan, S., 2020, Enerji, Çevre ve Sera Gazları, *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10 (1), 277-303.
- Ersöz, A., 2008, Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7084-7094.
- Fangaj, Enis, Ceyhan ve Ayhan Abdullah, 2020a, 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.

- Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S. ve Ceyhan, A. A., 2020b, 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., 2021, Biyobazlı Katalizör Kullanılarak Sodyum Borhidrür'den Hidrojen Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya, 4-24.
- Ferronato, C., Silva, B., Costa, F. ve Tavares, T., 2016, Vermiculite bio-barriers for Cu and Zn remediation: an eco-friendly approach for freshwater and sediments protection, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 1219-1228.
- Fuks, L. ve Herdzik-Koniecko, I., 2018, Vermiculite as a potential component of the engineered barriers in low-and medium-level radioactive waste repositories, *Applied Clay Science*, 161, 139-150.
- Gao, X. ve An, R., 2022, Research on the coordinated development capacity of China's hydrogen energy industry chain, *Journal of Cleaner Production*, 134177.
- Ge, Y., Ma, Y., Xue, R., Wang, F., Su, P., Wang, Z. ve Li, Y., 2021, CeO₂-and CaO-promoted precipitation method for one-step preparation of vermiculite-based multilayer mesoporous Ni-based catalysts for dry reforming of methane, *ACS mega*, 6 (26), 17019-17026.
- Hashem, F., Amin, M. ve El-Gamal, S., 2015, Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal, *Applied Clay Science*, 115, 189-200.
- He, J.-f., He, Y.-q., Duan, C.-l., Zhao, Y.-m. ve Wang, S., 2010, A novel flowsheet for the separation and recycling of vermiculite concentrate, *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 1-4.
- Hou, L., Xing, B., Kang, W., Zeng, H., Guo, H., Cheng, S., Huang, G., Cao, Y., Chen, Z. ve Zhang, C., 2022, Aluminothermic reduction synthesis of porous silicon nanosheets from vermiculite as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Applied Clay Science*, 218, 106418.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P. K. ve Wei, Z., 2008, Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7110-7115.
- Hwang, H. T. ve Varma, A., 2014, Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
- IEA, 2021a, World total energy supply by source, 1971-2019, , Paris, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-total-energy-supply-by-source-1971-2019>: [Ziyaret Tarih: 1 Aralık 2023]

- IEA, 2021b, Fuel share of CO₂ emissions from fuel combustion, 2019, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/fuel-share-of-co2-emissions-from-fuel-combustion-2019>: [Ziyaret Tarih: 1 Aralık 2023]
- IEA, 2021c, Fuel share of CO₂ emissions from fuel combustion, 1973, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/fuel-share-of-co2-emissions-from-fuel-combustion-1973-2>: [Ziyaret Tarih: 1 Aralık 2023]
- IEA, 2021d, World CO₂ emissions from fuel combustion by fuel, 1971-2019, Paris, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-co2-emissions-from-fuel-combustion-by-fuel-1971-2019>: [Ziyaret Tarih: 1 Aralık 2023]
- IEA, 2022, Europe dedicated renewable capacity in the main case by country, 2021-2027, Paris, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/europe-dedicated-renewable-capacity-in-the-main-case-by-country-2021-2027>: [Ziyaret Tarih: 4 Aralık 2023]
- IPCC, 2021, Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli 6. Değerlendirme Raporu İklim Değişikliği 2021, Fiziksel Bilim Temeli, 2-18
- İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö. ve 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.
- Jacob, B., Mohan, M., Dhanyaprabha, K. ve Thomas, H., 2023, Facile one pot synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide supported Co₃O₄ nanoparticles as bifunctional catalysts for the reduction of 4-nitrophenol and NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (25), 9285-9305.
- Janek, M. n., Bugár, I. c., Lorenc, D., Szöcs, V., Velič, D. a. ve Chorvát, D. a., 2009, Terahertz time-domain spectroscopy of selected layered silicates, *Clays and Clay Minerals*, 57 (4), 416-424.
- Joydev, M., Binayak, R. ve Pratibha, S., 2014, Zeolite supported cobalt catalysts for sodium borohydride hydrolysis, *Applied Mechanics and Materials*, 490, 213-217.
- Kalpazan, E., 2021, Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir 4-25.
- Karabağ, N., Kayıkcı, Ç., Cemre, B. ve Öngen, A., 2021, % 100 Yenilenebilir Enerjiye Geçiş Yolunda Dünya ve Türkiye, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (21), 230-240.
- Karadağ, A. N., 2023, Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Durumu, Gelecek Öngörüsü Ve Özelinde Güneş Enerjisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enerji Sistemleri Anabilim Dalı*, Karabük 1-32.

- Karakaş, D. E., Akdemir, M., Atelge, M., Kaya, M. ve Atabani, A., 2021, Defatted spent coffee grounds-supported cobalt catalyst as a promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-11.
- Kaya, D., Kayfeci, M. ve Öztürk, H. H., 2017, Hidrojen ve yakıt pili teknolojisi, Umutepe Yayınları, p.
- Kaya, K., Şenel, M. C. ve Koç, E., 2018, Dünyada ve Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi, *Technological Applied Sciences*, 13 (3), 219-234.
- Kaya, M., 2011, Genleştirilmiş vermikülit kullanılarak üretilen silis dumanı katkı-çimento esaslı kompozitlerin yüksek sıcaklık dirençleri, Yüksek Lisans Tezi, *Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yozgat 21-36.
- Keçeli, E. ve Özkar, S., 2008, Ruthenium (III) acetylacetonate: a homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286 (1-2), 87-91.
- Khezri, S. H., Yazdani, A., Khordad, R. ve Ravan, B. A., 2013, Preparation of pure cobalt nanoparticles by electric arc discharge method in ethylene glycol, *Modern Physics Letters B*, 27 (09), 1350057.
- Kılınç, D. ve Şahin, Ö., 2020, Performance of Zn-Schiff Base complex catalyst in NaBH₄ hydrolysis reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (60), 34783-34792.
- Kıpçak, İ. ve Kalpazan, E., 2020, Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (50), 26434-26444.
- Koç, E. ve Kaya, K., 2015, Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makina*, 56 (668), 36-47.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Nakanishi, H. ve Matsumoto, S., 2004, Compressed hydrogen generation using chemical hydride, *Journal of Power Sources*, 135 (1-2), 36-41.
- Koşar, C., 2021, Hidrojen Depolama Yöntemleri, *Open Journal of Nano*, 6 (1), 1-10.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H. D. ve Avcı, E. D., 2005, Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, 19, 21.
- Li, Lei, Chen, F., Shao, J., Dai, Y., Ding, J. ve Tang, Z., 2016, Attapulgit clay supported Ni nanoparticles encapsulated by porous silica: Thermally stable

- catalysts for ammonia decomposition to CO_x free hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (46), 21157-21165.
- Li, Q., Chen, Y., Lee, D. J., Li, F. ve Kim, H., 2012, Preparation of Y-zeolite/CoCl₂ doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production, *Energy*, 38 (1), 144-150.
- Li, Q. ve Kim, H., 2012, Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst, *Fuel Processing Technology*, 100, 43-48.
- Lin, Kun-Yi Andrew, Chang ve Hsuan-Ang, 2016, Efficient hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework, *Chemical Engineering Journal*, 296, 243-251.
- Lin, Fanzhen, Zhang, Anguo, Zhang, Jiapeng, Yang, Lijing, Zhang, Fengming, Li, R. ve Dong, H., 2021, Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis promoted by MOF-derived carbon supported cobalt catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, 127033.
- Liu, D., Du, X. ve Meng, Y., 2006, Facile synthesis of exfoliated polyaniline/vermiculite nanocomposites, *Materials Letters*, 60 (15), 1847-1850.
- Liu, H., Hadjltaief, H. B., Benzina, M., Gálvez, M. E. ve Da Costa, P., 2019, Natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane: On the effect of support promotion (La, Al, Mn), *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (1), 246-255.
- Lv, W., Shen, T., Ding, F., Mao, S., Ma, Z., Xie, J. ve Gao, M., 2021, A novel NH₂-rich polymer/graphene oxide/organo-vermiculite adsorbent for the efficient removal of azo dyes, *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117308.
- Mahir, H., Mesrar, F., Ouanji, F., Kacimi, M., Ziyad, M. ve Liotta, L. F., 2019, Catalytic performance of modified Vermiculite-supported Nickel in Methane dry Reforming with carbon dioxide, *2019 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 1-5.
- Malayoğlu, U. ve Akar, A., 1995, Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 2, 125-133.
- Marcos, C., Arango, Y. C. ve Rodriguez, I., 2009, X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites, *Applied Clay Science*, 42 (3-4), 368-378.
- Marcos, C. ve Rodríguez, I., 2014, Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves, *Applied Clay Science*, 87, 219-227.

- Meng, Z., Wang, Z. ve Li, Y., 2021, Hierarchical Layered Porous SiO₂ Supported Bimetallic NiM/EXVTM-SiO₂ (M= Co, Cu, Fe) Catalysts Derived from Vermiculite for CO₂ Reforming of Methane, *Catalysis Letters*, 1-15.
- Miedzińska, K., Członka, S., Strąkowska, A. ve Strzelec, K., 2021, Vermiculite filler modified with casein, chitosan, and potato protein as a flame retardant for polyurethane foams, *International Journal of Molecular Sciences*, 22 (19), 10825.
- Mitsushima, S. ve Hacker, V., 2018, Role of hydrogen energy carriers, In: *Fuel Cells and Hydrogen*, Eds: Elsevier, p. 243-255.
- Nazlı, T., 2018, Genleştirilmiş Vermikülit Tozu İle Modifiye Edilmiş Çimento Esaslı Harçların Yüksek Sıcaklık Dirençleri, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yozgat 12-28.
- Oliveira, J. L. F., Batista, L. M., dos Santos, N. A., Araújo, A. M., Fernandes Jr, V. J., Araujo, A. S., Alves, A. P. ve Gondim, A. D., 2021, Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil, *Renewable Energy*, 168, 1377-1387.
- Oral, E. ve Çelik, V., 2005, Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi, *Mühendis ve Makina*, 46 (540), 30-40.
- Ouyang, L., Zhong, H., Li, H.-W. ve Zhu, M., 2018, A recycling hydrogen supply system of NaBH₄ based on a facile regeneration process: a review, *Inorganics*, 6 (1), 10.
- Ödemiş, Ö., 2016, Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretimi İçin Yeni Yöntemlerle Uygun Katalizörlerin Üretimi ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Bitlis 2-30.
- Özarslan, S., Atelge, M. R., Kaya, M. ve Ünalın, S., 2021, A Novel Tea factory waste metal-free catalyst as promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage: A dual functional material, *Fuel*, 305, 121578.
- Özcan, H. ve Dinçer, İ., 2014, Energy and exergy analyses of a solar driven Mg-Cl hybrid thermochemical cycle for co-production of power and hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (28), 15330-15341.
- Özdemir, E., 2015, Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (40), 14045-14051.
- Özdemir, Z. Ö. ve Mutlubaş, H., 2019, Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Üretim Yöntemleri, *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2 (1), 16-34.
- Pohl, W. L., 2011, Economic geology: principles and practice, John Wiley & Sons, p.

- Pouya, E. S., Abolghasemi, H., Assar, M., Hashemi, S. J., Salehpour, A. ve Foroughi-dahr, M., 2015, Theoretical and experimental studies of benzoic acid batch adsorption dynamics using vermiculite-based adsorbent, *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 800-811.
- Poyraz, T., 2019, Bilecik ili Söğüt ilçesi ve civarındaki killerin mühendislik özellikleri ve endüstriyel açıdan kullanımının değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeofizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, Sakarya 17-49.
- Preethi, V. ve Kanmani, S., 2016, Optimization of operating parameters for gas-phase photocatalytic splitting of H₂S by novel vermiculate packed tubular reactor, *Journal of Environmental Management*, 181, 674-680.
- Qureshi, F., Yusuf, M. ve Abdullah, B., 2021, A brief review on hydrogen production to utilization techniques, *2021 Third International Sustainability and Resilience Conference: Climate Change*, 66-71.
- Rakap, M. ve Özkar, S., 2009, Intrazeolite cobalt (0) nanoclusters as low-cost and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (1-2), 21-29.
- Rakap, M. ve Özkar, S., 2010, Zeolite confined palladium (0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (3), 1305-1312.
- Rakap, M., Kalu, E. E. ve Özkar, S., 2011, Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (25), 7016-7021.
- Rakap, M. ve Özkar, S., 2012, Hydroxyapatite-supported cobalt (0) nanoclusters as efficient and cost-effective catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of both sodium borohydride and ammonia-borane, *Catalysis Today*, 183 (1), 17-25.
- Rashad, A. M., 2016, Vermiculite as a construction material—A short guide for Civil Engineer, *Construction and Building Materials*, 125, 53-62.
- Ravichandran, J., Lakshmanan, C. ve Sivasankar, B., 1996, Acid activated montmorillonite and vermiculite clays as dehydration and cracking catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 59, 301-308.
- Raza, M. A., Kanwal, Z., Riaz, S. ve Naseem, S., 2016, Synthesis, characterization and antibacterial properties of nano-sized cobalt particles, *Proceedings of the 2016 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM16)*, Jeju Island, Korea.
- Rehman, S., Huang, Z., Wu, P., Ahmed, Z., Ye, Q., Liu, J. ve Zhu, N., 2021, Adsorption of lead and antimony in the presence and absence of EDTA by a new

- vermiculite product with potential recyclability, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (35), 49112-49124.
- Roes, A. ve Patel, M., 2011, Ex-ante environmental assessments of novel technologies—Improved caprolactam catalysis and hydrogen storage, *Journal of Cleaner Production*, 19 (14), 1659-1667.
- Rytwo, G., Gonen, Y. ve Huterer-Shveky, R., 2009, Evidence of degradation of triarylmethine dyes on Texas vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, 57 (5), 555-565.
- Rzayeva, M., Salamov, O. ve Kerimov, M., 2001, Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (3), 195-201.
- Saka, C., Eygi, M. S. ve Balbay, A., 2020, CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (30), 15086-15099.
- Saka, C., Eygi, M. S. ve Balbay, A., 2021, Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (5), 3876-3886.
- Satman, A., 2006, Dünyada Enerji Kaynakları, *Tasam Yayınları, Türkiye’de Enerji ve Kalkınma Sempozyumu: İstanbul, Nisan*.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Abraham, B., Bond, A., Davidson, N., Finholt, A., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H., Horvitz, L. ve Hyde, E. K., 1953, New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides. I. General Summary1, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1), 186-190.
- Schulze, D., 2005, Encyclopedia of soils in the environment, *Clay Miner*, 1, 246-254.
- Selvitepe, N., 2019, Sodyum Bor Hidrürlü bir Hidrojen Üretim Sisteminde Farklı Kil Bazlı Katalizörlerin Hidrojen Üretimine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Siirt, 4-35.
- Selvitepe, N., Balbay, A. ve Saka, C., 2019, Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (31), 16387-16399.
- Shen, X., Wang, Q., Wu, Q., Guo, S., Zhang, Z., Sun, Z., Liu, B., Wang, Z., Zhao, B. ve Ding, W., 2015, CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Energy*, 90, 464-474.

- Simplicio Pereira, M. H., dos Santos, C. G., de Lima, G. M., Oliveira Bruziquesi, C. G. ve de Alvarenga Oliveira, V., 2022, Capture of CO₂ by vermiculite impregnated with CaO, *Carbon Management*, 13 (1), 117-126.
- Steudel, A., Weidler, P. G., Schuhmann, R. ve Emmerich, K., 2009, Cation exchange reactions of vermiculite with Cu-triethylenetetramine as affected by mechanical and chemical pretreatment, *Clays and Clay Minerals*, 57 (4), 486-493.
- Szadkowski, B., Marzec, A., Rybiński, P., Żukowski, W. ve Zaborski, M., 2020, Characterization of ethylene-propylene composites filled with perlite and vermiculite minerals: Mechanical, barrier, and flammability properties, *Materials*, 13 (3), 585.
- Şahin, Ö., Bozkurt, A., Yayla, M., Kazıcı, H. Ç. ve İzgi, M. S., 2020, As a highly efficient reduced graphene oxide-supported ternary catalysts for the fast hydrogen release from NaBH₄, *Graphene Technology*, 5, 103-111.
- Şahin, Ö., 2022, Türkiyede Enerji Kaynakları ve Yenilenebilir Enerji, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Siyaset Bilimi ve Kamu Yönetimi Bilim Dalı*, Konya.
- Şengül, E., Erdener, Hülya, Erkan, Serdar, Eroğlu, Ela, Baç, Nurcan, Gül, Nadiye, 2007, Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen, p.
- Tang, C., Hu, M., Fang, M., Liu, Y., Wu, X., Liu, W., Wang, M. ve Huang, Z., 2015, Photocatalytic property of TiO₂-vermiculite composite nanofibers via electrospinning, *Nanoscale Research Letters*, 10, 1-5.
- Tian, H., Guo, Q. ve Xu, D., 2010, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 195 (8), 2136-2142.
- TKİ, 2023, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, Kömür Oluşumu, <https://www.tki.gov.tr/enerji-ve-komur> :[Ziyaret Tarihi:11 Kasım 2023]
- Toksoy, F., 1997, Vermikülit: Mineraloji, jeolojik oluşum, endüstriyel kullanım ve Türkiye'deki durumu. 2, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17.
- Tuan, D. D. ve Lin, K.-Y. A., 2018, Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *Chemical Engineering Journal*, 351, 48-55.
- Twidell, J., 2021, Renewable energy resources, Routledge, p.
- Uehara, M., Yamzaki, A., Umezawa, T., Takahashi, K. ve Tsutsumi, S., 1999, A nickel hydroxide-vermiculite complex: Preparation and characterization, *Clays and Clay Minerals*, 47, 726-731.

- Valášková, M., Chlebíková, L. ve Leštinský, P., 2021, α -Fe₂O₃ nanoparticles/vermiculite composites prepared for catalytic decomposition of polystyrene, *Materials Today: Proceedings*, 37, 1-4.
- Valášková, M., Kočí, K., Madejová, J., Matějová, L., Pavlovský, J., Barrocas, B. T. ve Klemencová, K., 2022, α -Fe₂O₃ Nanoparticles/Iron-Containing Vermiculite Composites: Structural, Textural, Optical and Photocatalytic Properties, *Minerals*, 12 (5), 607.
- Wan, Y., Fan, Y., Dan, J., Hong, C., Yang, S. ve Yu, F., 2019, A review of recent advances in two-dimensional natural clay vermiculite-based nanomaterials, *Materials Research Express*, 6 (10), 102002.
- Wan, Y., Tian, J., Qian, G., Liu, Z., Li, W., Dan, J., Dai, B. ve Yu, F., 2021, Ultralow specific surface area vermiculite supporting Mn-Ce-Fe mixed oxides as “curling catalysts” for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Green Chemical Engineering*, 2 (3), 284-293.
- Wang, J., Ke, D., Li, Y., Zhang, H., Wang, C., Zhao, X., Yuan, Y. ve Han, S., 2017, Efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride catalyzed by cobalt nanoparticles supported on three-dimensional graphene oxide, *Materials Research Bulletin*, 95, 204-210.
- Węgrzyn, A., Stawiński, W., Freitas, O., Komędera, K., Błachowski, A., Jęczmionek, Ł., Dańko, T., Mordarski, G. ve Figueiredo, S., 2018, Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite, *Applied Clay Science*, 155, 37-49.
- Yılcı, A., Dinçer, İ. ve Öztürk, H. K., 2009, A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35 (3), 231-244.
- Yılmaz, E. A. ve Öziç, H. C., 2018, Türkiye’nin yenilenebilir enerji potansiyeli ve gelecek hedefleri, *Ordu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 8 (3), 525-535.
- Yılmaz, F., Balta, M. T. ve Selbaş, R., 2016, RETRACTED: A review of solar based hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 171-178.
- Yılmaz, M., 2023, Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretiminde Kullanılmak Üzere Destekli Metalik Katalizör Hazırlanması Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya 3-26.
- Zahmakıran, M., Durap, F. ve Özkar, S., 2010, Zeolite confined copper (0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (1), 187-197.

- Zahmakıran, M., Ayvalı, T., Akbayrak, S., Çalışkan, S., Celik, D. ve Özkar, S., 2011, Zeolite framework stabilized nickel (0) nanoparticles: active and long-lived catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane and sodium borohydride, *Catalysis Today*, 170 (1), 76-84.
- Zhang, F., Hou, C., Zhang, Q., Wang, H. ve Li, Y., 2012, Graphene sheets/cobalt nanocomposites as low-cost/high-performance catalysts for hydrogen generation, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2-3), 826-831.
- Zhang, K., Xu, J., Wang, K., Cheng, L., Wang, J. ve Liu, B., 2009, Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (12), 2121-2127.
- Zhou, C., Chen, J. ve Wang, S., 2018, Examining the effects of socioeconomic development on fine particulate matter (PM_{2.5}) in China's cities using spatial regression and the geographical detector technique, *Science of the Total Environment*, 619, 436-445.
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y. ve Gou, X., 2012, Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Power Sources*, 211, 33-39.
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y. ve Gou, X., 2013, Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (25), 10864-10870.
- Zhu, P., Wang, R., Duan, M., Chen, Y., Hu, M., Luo, X. ve Teng, H., 2019, Efficient Adsorption and Photocatalytic Degradation of Dyes by AgI-Bi₂MoO₆/Vermiculite Composite under Visible Light, *Chemistry Select*, 4 (41), 12022-12031.
- Zieliński, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M. ve Bettahar, M., 2005, Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon, *Catalysis Communications*, 6 (12), 777-783.
- Zohuri, B., 2019, Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future, Springer, p.