



**NaBH₄ BİLEŞİĞİNİN HİDROJEN SALINIMINDA METAL OKSİT
YÜZEYLERİN KATALİTİK ETKİSİ**

Aykan AKÇA

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2016

Aykan AKÇA tarafından hazırlanan “NaBH₄ BİLEŞİĞİNİN HİDROJEN SALINIMINDA METAL OKSİT YÜZEYLERİN KATALİTİK ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bülent KUTLU

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Prof. Dr. Bora ALKAN

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Gökay UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Celal BAYRAK

Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Mehmet KASAP

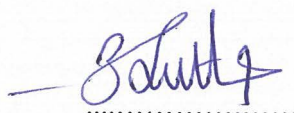
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 12/07/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü


.....

.....

.....

.....

.....

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aykan AKÇA

12/07/2016

NaBH₄ BİLEŞİĞİNİN HİDROJEN SALINIMINDA METAL OKSİT YÜZEYLERİN
KATALİTİK ETKİSİ

(Doktora Tezi)

Aykan AKÇA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2016

ÖZET

Bu çalışmada sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizörlerden platinin Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) ile metal oksit yapılardan TiO₂ katalizörünün rutil fazında TiO₂(110), TiO₂(100) ve TiO₂(101) yüzeylerinin reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim belirlendi ve katalitik olarak etkin yüzey yapıları *ab initio* hesaplamaları yoluyla tespit edildi.

Bilim Kodu :20206

Anahtar Kelimeler :Sodyum borhidrür, katalizör, toz kristal, metal yüzeyler
metal oksit yüzeyler, aktivasyon enerjisi, yoğunluk fonksiyonel teorisi

Sayfa Adedi :111

Danışman :Prof. Dr. Bülent KUTLU

THE CATALYTIC EFFECT OF METAL OXIDE SURFACES ON HYDROGEN
RELEASING FROM NaBH_4 COMPOUND

(Ph. D. Thesis)

Aykan AKÇA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2016

ABSTRACT

In this study, the changes on activation energy caused by the reaction of the different crystal surfaces (Pt(111), Pt(100), Pt(110) and Pt(210)) of platinum which is catalyst used for hydrolysis reaction of sodium borohydride (NaBH_4) and TiO_2 (110), TiO_2 (100) and TiO_2 (101) surfaces of metal oxide TiO_2 catalyst in the rutile phase are determined, and catalytically active surfaces are identified using ab initio calculations.

Science Code :20206

Key Words :Sodium borohydride, powder catalyst, metal surfaces
metal oxide surfaces, activation energy, density functional theory

Page Number :111

Supervisor :Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bülent KUTLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Sezgin AYDIN ve Öğr. Gör. Dr. Aycan ÖZKAN'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Ali Emre GENÇ ve Arş. Gör. Dr. Ceren TAYRAN'a teşekkür ederim. Bugüne kadar her zaman yanımda olduklarını bildiğim aileme ve çalışmalarım süresince bana sabır gösteren ve her konuda desteğini esirgemeyen sevgili eşime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	x
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ VE ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK HİDROJEN	5
2.1. Doğal Hidrojen Depolayıcısı; Sodyum Bor Hidrür.....	11
3. TEORİK YAKLAŞIM.....	13
3.1. Çok Cisim Problemi	13
3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	17
3.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	20
3.2.2. Genelleştirilmiş grandyent yaklaşımı (GGY).....	20
4. KİMYASAL BİR REAKSİYONDA KATALİZÖR ETKİSİ	23
4.1. Yüzeylerin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi.....	25
5. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	27

6. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA KATALİZÖRSÜZ ORTAMIN AKTİVASYON ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ	29
7. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA PLATİN YÜZEYLERİNİN KATALİTİK AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ	39
7.1. Platin	39
7.2. Hesaplamalı Yöntemler.....	41
7.3. Optimizasyon Kriterlerinin Belirlenmesi	42
7.4. Platin Örgü Parametresinin Belirlenmesi	42
7.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Yüzeylerin Modellenmesi	45
7.6. Yüzey Potansiyel Enerji Haritalarının Oluşturulması.....	50
7.6.1. Pt(111) yüzeyi atom üstü bölge üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması	54
7.6.2. Pt(111) yüzeyi köprü bölge üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması	55
7.6.3. Pt(111) yüzeyi fcc ve hcp bölgeleri üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması	56
7.7. Pt(111) yüzeyi üzerinde sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun incelenmesi.....	59
7.7.1. Platin yüzeyleri üzerinde H ₂ O'nun parçalanma reaksiyonu	62
7.7.2. Pt(111) yüzeyi üzerinde OH molekülünün parçalanma reaksiyonu	65
7.7.3. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun katalitik aktivitesinin belirlenmesi	67
7.8. Pt(100),Pt(110) ve Pt(210) Yüzeyleri Üzerinde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonunun Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi	71
8. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA RUTİL TiO ₂ YÜZEYLERİNİN KATALİTİK AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ	79
8.1. Kristal Yapı	79

	Sayfa
8.2. Rutil TiO_2 Yüzeylerinin Oluşturulması	80
8.2.1. Rutil TiO_2 (110) yüzeyi.....	80
8.2.2. Rutil TiO_2 (100) ve Rutil(101) yüzeyi	82
8.3. Rutil TiO_2 Yüzeylerinin Yüzey Potansiyel Enerji Haritalarının Oluşturulması.	83
8.3.1. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin O2c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası	88
8.3.2. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin Ti5c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası	89
8.3.3. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin O3c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası	90
8.3.4. Rutil TiO_2 (110) yüzeyinin Çukur bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası	91
8.4. Rutil TiO_2 'in Farklı Kristal Yüzeyleri Üzerinde Sodyum Bor Hidrürün Hidroliz Reaksiyonunun İncelenmesi.	93
9. SONUÇ	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	111

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası ara durumlar	28
Çizelge 6.1. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan atomik ve moleküler yapıların toplam enerjileri	31
Çizelge 6.2. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası durumların geometrik optimizasyon ve toplam enerji sonuçlarına göre elde edilen aktivasyon enerjileri	37
Çizelge 7.1. Platin yüzeylerinin özellikleri	41
Çizelge 7.2. Platin birim hücresinin farklı kalite seçimlerine göre optimizasyon sonuçları	42
Çizelge 7.3. Farklı kalınlıklara sahip Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT ile hesaplanmış tabakalar arası rahatlama miktarları.	48
Çizelge 7.4. Dört tabakalı Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT hesaplanmış tabakalar arası rahatlama miktarlarının yüzdesel değişim miktarları	48
Çizelge 7.5. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT ile hesaplanmış yüzey enerjisi sonuçları	50
Çizelge 7.6. Hidrojen atomunun dört aktif bölgeye göre dengede olduğu mesafeler ve toplam enerjileri	53
Çizelge 7.7. Pt(111) yüzeyi üzerindeki atom üstü bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları	55
Çizelge 7.8. Pt(111) yüzeyi üzerindeki köprü bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları	56
Çizelge 7.9. Pt(111) yüzeyi üzerindeki fcc bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları	57
Çizelge 7.10. Pt(111) yüzeyinin aktif bölgeleri ile atomik yapılar arasındaki denge mesafeleri.....	57
Çizelge 7.11. Pt(111) yüzeyi üzerindeki aktif bölgeler ile O, B ve Na atomları arasındaki denge konumlarından yapılan yüzey tarama sonuçları	59
Çizelge 7.12. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen tüm olası durumlar.....	60

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.13. Pt(111) yüzeyine tutunan atomik ve moleküler yapıların bağlanma enerjileri	62
Çizelge 7.14. Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde parçalanın suyun aktivasyon enerjileri.....	64
Çizelge 7.15. Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde parçalanın OH molekülünün parçalanması için gerekli aktivasyon enerjileri.....	66
Çizelge 7.16. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası durumların aktivasyon bariyerleri.....	69
Çizelge 7.17. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası durumların aktivasyon bariyerleri.....	75
Çizelge 8.1. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyini oluşturan atomik yapıların yüzey rahatlaması süresince yer değıştirme miktarları.....	81
Çizelge 8.2. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyinin tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak edilen yüzey enerjisi sonuçları.	82
Çizelge 8.3. Rutil TiO ₂ (100) ve Rutil TiO ₂ (101) yüzeylerini oluşturan atomik yapıların yüzey rahatlaması süresince yer değıştirme miktarları	84
Çizelge 8.4. Rutil TiO ₂ (110), (100) ve (101) yüzeylerinin yüzey enerjisi sonuçları....	84
Çizelge 8.5. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyini oluşturan aktif bölgelere göre H atomuna etkileyen kuvvetlerin denge olduğu mesafeler ve toplam enerjileri.....	87
Çizelge 8.6. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyi O2c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri.	89
Çizelge 8.7. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyi Ti5c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri.	90
Çizelge 8.8. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyi O3c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri.	91
Çizelge 8.9. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyi çukur bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri.	92
Çizelge 8.10. Na, B ve O atomları için Rutil TiO ₂ (110) yüzeyinin aktif bölgelerinin denge konumlarından yapılan yüzey tarama sonuçları.	92

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 1850-2150 yılları arasındaki global enerji sistemleri ve ön görümler	6
Şekil 2.2. (a) Günümüzde hidrojenin elde edilmesi için kullanılan üretim kaynakları ve (b) hidrojenin kullanıldığı alanlar	7
Şekil 2.3. Gelecekte hidrojenin üretilmesi ve temel kullanım alanları ile ilgili ön görümler	7
Şekil 2.4. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve elektrik	8
Şekil 2.5. PEMFC (Proton değişim membranlı yakıt hücresi)	9
Şekil 2.6. Sıfır emisyonlu motor sistemi şeması	9
Şekil 2.7. Farklı yollar ile sıkıştırılan 4 kg hidrojenin kapladığı hacim alanları	10
Şekil 4.1. Katalizörün aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim	23
Şekil 4.2. Kimyasal bir reaksiyonun katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası ara durumları	24
Şekil 5.1. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonda (a) giren ve (b) çıkan ürünlerin üç boyutlu hacim içerisindeki gösterimi	27
Şekil 6.1. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan atomik ve moleküler yapılar	30
Şekil 6.2. Reaksiyon yolunun bir molekülden diğerine oluşması süreci	32
Şekil 6.3. H_2 molekülünün potansiyel enerjiye bağlı ayrışma reaksiyonunun şematik gösterimi	33
Şekil 6.4. H_2 ve OH moleküllerin parçalanma reaksiyonu	34
Şekil 6.5. H_2O molekülünün parçalanma reaksiyonu	34
Şekil 6.6. H_2O 'nun parçalanma reaksiyonunu oluşturan ara durumlar	35
Şekil 6.7. Suyun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi	35
Şekil 6.8. Sodyum bor hidrürün katalizör varlığı olmadan gerçekleşen hidroliz reaksiyonunda iki farklı modele göre hesaplanan aktivasyon enerjisi	38

Şekil	Sayfa
Şekil 7.1. (a) Pt(111), (b) Pt(100), (c) Pt(110) ve (d) Pt(210) yüzeylerinin üstten görünüşleri.....	40
Şekil 7.2. Kübik bir platin nanoparçacığını çevreleyen yüzey yapıları	40
Şekil 7.3. Platin birim hücresinin farklı kesilim enerji değerlerine göre elde edilen toplam enerjileri	43
Şekil 7.4. Platin birim hücresinin farklı k-nokta seti değerlerine göre elde edilen toplam enerjileri	43
Şekil 7.5. Platinin örgü parametresinin belirlenmesi	44
Şekil 7.6. Platinin birim hücreni oluşturan atomların uzaysal koordinatları.....	45
Şekil 7.7. Periyodik sınır şartları uygulanarak katı bir yüzeyi tanımlayan süper hücrenin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü	46
Şekil 7.8. Örnek dilim modelinde tabakalar arası rahatlamaların gösterimi.....	47
Şekil 7.9. Farklı kalınlıklara sahip ideal dilim modelleri.....	49
Şekil 7.10. Pt(111) 1×1 süper hücre yüzeyi üzerindeki seçili bölge.....	51
Şekil 7.11. (a) Aktif bölgeler üzerine yerleştirilen H atomunun üstten görünüşü ve (b) yüzeyden uzaklaştırılması	52
Şekil 7.12. H atomunun aktif bölgelere göre denge konumları ve toplam enerjileri.....	53
Şekil 7.13. Pt(111) yüzeyi üzerindeki atom üstü bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü.....	54
Şekil 7.14. Pt(111) yüzeyi üzerindeki köprü bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü.....	55
Şekil 7.15. Pt(111) yüzeyi üzerindeki fcc bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü	56
Şekil 7.16. (a) B, (b) Na ve (c) O atomlarının Pt(111) yüzeyinin aktif bölgelerine göre denge konumları ve toplam enerjileri	58
Şekil 7.17. Pt(111) yüzeyi üzerinde NaBH ₄ 'ün parçalanması bağlı olarak ortaya çıkan ara durum moleküllerinin minimum enerjili etkileşme bölgelerinin üstten görünüşü	61

Şekil	Sayfa
Şekil 7.18. Pt(111) yüzeyine tutunan suyun OH-H formunda parçalanma süreci.....	63
Şekil 7.19. Pt(111) yüzeyi üzerinde suyun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi.....	64
Şekil 7.20. Pt(111) yüzeyine tutunan OH molekülünün O-H formunda parçalanma süreci.....	65
Şekil 7.21. Pt(111) yüzeyi üzerinde OH molekülünün parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi.....	66
Şekil 7.22. Pt(111) yüzey üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları	67
Şekil 7.23. Pt(111) yüzey üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları	68
Şekil 7.24. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon enerji diyagramı	70
Şekil 7.25. Pt(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları	71
Şekil 7.26. Pt(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları.....	72
Şekil 7.27. Pt(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları	72
Şekil 7.28. Pt(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları.....	73
Şekil 7.29. Pt(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları	73
Şekil 7.30. Pt(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları.....	74
Şekil 7.31. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon enerji diyagramları	76
Şekil 7.32. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri ile etkileşen ve katalizörsüz ortamda OH molekülü içeren olası durumların aktivasyon enerjileri	77
Şekil 8.1. Rutil TiO ₂ birim hücresi ve hücre boyutları	79
Şekil 8.2. Rutil TiO ₂ 'i çevreleyen yüzey yapıları	79
Şekil 8.3. Rutil TiO ₂ (110) yüzeyinin (a) yandan ve (b) üstten görüntüsü	80
Şekil 8.4. Rutil TiO ₂ (110) 1×1 süper hücre yüzeyinin yeniden yapılanması süreci içerisinde yer değiştirme miktarları belirlenen atomlar	81
Şekil 8.5. (a) ile (b) Rutil TiO ₂ (100) ve (c) ile (d) Rutil (101) yüzeylerini yandan ve üstten görünüşleri	83

Şekil	Sayfa
Şekil 8.6. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeylerinin yeniden yapılanma süreci içerisindeki yer değiştirme miktarları belirlenen atomlar	83
Şekil 8.7. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerinde belirlenen bölgeler	85
Şekil 8.8. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerindeki aktif bölgelerin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü	86
Şekil 8.9. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzey düzlemine göre atomik yapının yüzeyden uzaklaştırılması.....	86
Şekil 8.10. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin aktif bölgeleri ile H atomu arasındaki denge konumları ve toplam enerjileri	87
Şekil 8.11. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O2c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası.....	88
Şekil 8.12. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin Ti5c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası.....	89
Şekil 8.13. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O3c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası.....	90
Şekil 8.14. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin çukur bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası.....	91
Şekil 8.15. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları.....	93
Şekil 8.16. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları	94
Şekil 8.17. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları.....	94
Şekil 8.18. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ yüzey üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları.....	95
Şekil 8.19. Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları.....	95
Şekil 8.20. Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları.....	96
Şekil 8.21. Rutil $\text{TiO}_2(110)$, Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyon enerji diyagramları ..	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
eV	Elektron volt
Å	Angstrom
a.ü	Atom üstü bölge
k.b	Köprü bölge
Ni	Nikel
Ru	Rutenyum
Co	Kobalt
Al	Alüminyum
Li	Lityum
B	Bor
Mo	Molibden
Pd	Paladyum
Rh	Rodyum
Cl	Klor
Na	Sodyum
O	Oksijen
P	Fosfor
Ce	Seryum
Fe	Demir
H	Hidrojen

1. GİRİŞ

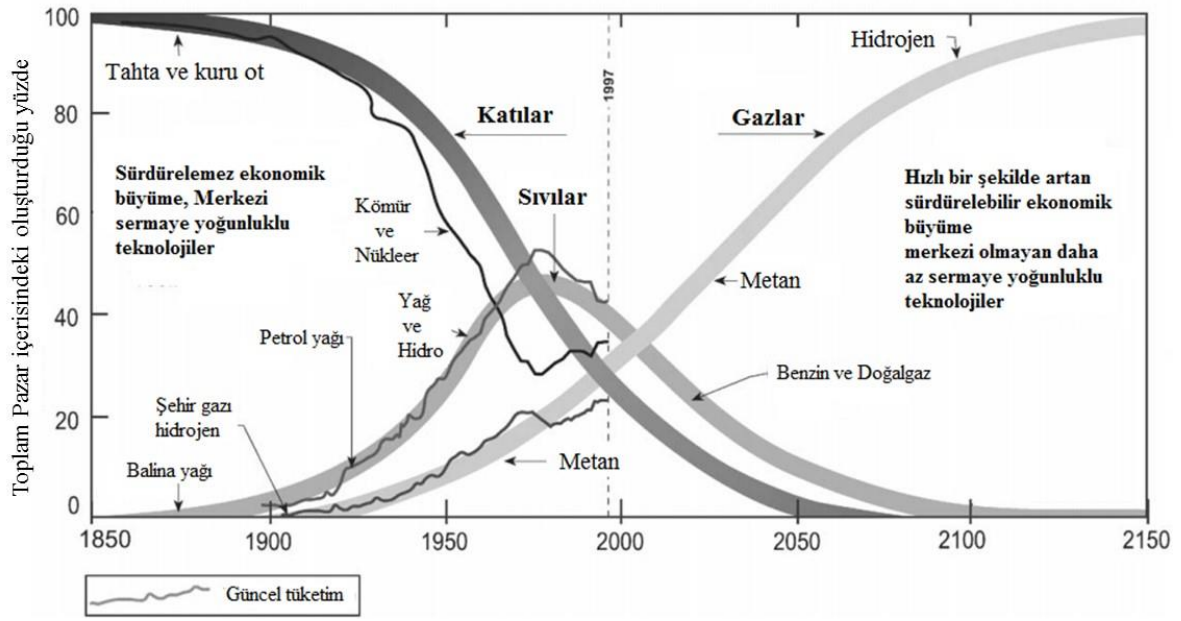
İnsanoğlu yerleşik hayata geçtiğinden beri her geçen zaman içerisinde daha fazla enerjiye ihtiyaç duymuştur. Özellikle sanayileşme devriminden sonra insanoğlu için enerji vazgeçilmez unsurlardan birisi haline gelmiştir. 20 yy' ın başlangıcından itibaren enerji ihtiyacı fosil yakıtlar yardımıyla karşılanmaya başlanmış ve talep her geçen yıl giderek artmıştır. Fosil yakıtlar, karbon temelli yakıtlardır ve benzin, doğalgaz ve kömür bu yakıtlara gösterilebilecek ilk örneklerdendir. Ancak fosil yakıtların yanma reaksiyonları sonucu ortaya çıkan zehirli gazlar çevresel olarak küresel ısınma gibi dünyanın iklim dengesini çok uzun yıllar boyunca geri döndüremez şekilde değiştirebilecek olumsuz çevresel etkilere sebep olmaktadır [1]. Bu gibi sebeplerden ötürü, fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilecek enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen; renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Ayrıca güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olduğu ön görülmektedir [2]. Hidrojen enerjisinin gerek kurulu tesislerde, gerekse günlük ulaşım araçlarında kullanılabilmesi için depolanması veya anlık olarak üretilip kullanılması gerekmektedir. Geçmişten günümüze pek çok farklı türde depolama sistemi kullanılmıştır [3]. Bu sistemler arasında hidrojen gaz fazında yüksek basınçta dayanıklı tanklarda depolanabilmektedir. Ancak bu tankların ağır oluşları hidrojen depolama maliyetini artırmakta ve pratik kullanımı zorlaştırmaktadır [4]. Buna alternatif olarak sıvı halde depolama önerilmiştir. Hidrojen 21 °K' de sıvılaşır ve sistem ekstra soğutma ünitesine sahip olmalıdır. Bu durum hidrojenin üretim sürecinde maliyeti artıran etkenler arasında gösterilmektedir. Ayrıca depolanan hidrojenin transferi sırasında önemli bir bölümü sızıntı yoluyla kaybedilmektedir [5,6]. Yüksek basınç ve soğutma sistemine sahip hidrojen depolama teknolojisine alternatif olarak hidrojen karbon yapıları malzemelerde depolanabilmektedir. Bu depolama sisteminde hidrojen yüksek yüzey alanına sahip karbon nano tüplerde depolanabilmektedir. Ancak sıcaklık yükseldikçe termal uyarmalardan dolayı ağırlıkça sadece %1-3 oranında hidrojen depolanabilmektedir [7]. Kimyasal hidrürler ağırlıkça yüksek oranda hidrojene sahip kararlı bileşiklerdir. Kimyasal hidrürlerin temel avantajı, içerdiği hidrojen miktarını oda sıcaklığında tutabilmesi ve diğer kimyasal bileşiklere göre hidroliz ısısının daha düşük olmasıdır [8]. Kimyasal hidrürler arasında Sodyum bor hidrür (NaBH_4) ağırlıkça %10,8 hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasından dolayı oldukça önemlidir [9, 10, 11, 12]. Sodyum bor hidrürün içerisinde bulundurduğu hidrojen miktarı Amerika Birleşik Devletleri Enerji

Bakanlığının (DOE) 2015 yılı için hedef gösterdiği ağırlıkça %9 hidrojen miktarını karşılamaktadır [13]. NaBH_4 'ün hidrolizi ilk olarak 1953 yılında Schlesinger ve arkadaşları tarafından borik oksit, fosforik oksit ve oksalik asit katalizörleri yardımıyla incelenmiştir [14]. Sonraki yıllardan günümüze kadar Sodyum bor hidrür'ün hidrolizi geçiş metalleri, metal oksitler, asitler, metalik tuzlar, karbon destekli yapılar ve metal oksitlerin destekleyici yapılar olarak kullanıldıkları metal/metal oksit katalizörleri olmak üzere geniş bir alanda ele alınmıştır [15]. Bu çalışmalarda katalizör olarak, Ni/Ru [16], Ru [17], Pt/C [18], sıvı CoCl_2 çözeltisine karıştırılmış Al tozu [19], kobalt(0) nanoparçacıkları [20], CoB/TiO₂, CoB/Al₂O₃ ve CoB/CeO₂ [21], Co-B [22], kobalt(II) tuzu [23], Ni-Ru [24], IR-120/Ru [25], Pd-Au [26], Co/KF/Al₂O₃ [27], Ru [28], Ni₃B, Co₃B ve Ru [29], Ru(0) nanoparçacıkları [30], Rh/TiO₂ [31], kobalt tabanlı katalizörler [32], Co/ γ -Al₂O₃ [33], Co/Al₂O₃ [34], Pt-TiO₂, Pt-CoO ve Pt-LiCoO₂ [35], Co₂B [36], Co/C [37], Co-Mn-B [38], Ru/CeO₂, Ru/TiO₂ ve Ru/ γ -Al₂O₃ [39], Rh/Al₂O₃ ve Rh/TiO₂ [40], Ni_xB [41], Co-B alaşımı [42], Ru/C [43], Co-Cu-B [44], Zr/Co desteklenen karbon nano tabakaları [45], Co-P-B [46], CoB/SiO₂ [47], Co-P [48], Grafit/Ru [49], Ni-Fe-B [50], CoO [51], Ni-B [52], Co-Mo-B [53], Ni-Co [54], Co-Mo-Pd-B [55], Co-Ni-P [56], Ru [57] ve Pt-LiCoO₂ [104] kullanılmıştır. Bu çalışmaların önemli bir kısmında katalizör reaksiyona toz olarak ilave edilmekte ve açığa çıkan hidrojen miktarına göre aktivite testleri yapılmaktadır [15,58]. Toz katalizörler farklı yüzey doğrultularına sahip pek çok yüzeyden oluşmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen sentezleme teknikleri sayesinde toz katalizör yüzeyleri, katalitik aktivitesi yüksek olan yüzeylerin toplam yüzey alanının önemli bir bölümünü oluşturacak şekilde sentezlenmesini mümkün kılmaktadır [59, 60]. Bu doğrultuda teorik olarak yapılan çalışmalar ile geçiş metalleri ve metal oksit katalizörlerin yüzey yapılanmalarına bağlı olarak yüksek aktivite sergileyen yüzeylerinin belirlenmesi ile sodyum bor hidrürün katalizör varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonunda açığa çıkan hidrojenin artırılması ve bu sayede katalizör maliyetlerinin düşürülmesi ön görülmektedir. Ancak bugüne kadar yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda katalizör yüzeylerinin reaksiyona etkisi sistematik olarak belirlenmemiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (YFT) ilerlemeler sayesinde, deneysel çalışmalar ile uyumlu kıyaslamalar yapabilmek için hesaba dayalı teorik sonuçların ihtiyaç duyulan doğruluğu ve detaylı analizlerin yapılabilmesi mümkün hale gelmiştir. Teorik çalışmaların amacı, bir katalizörden diğerine, katalitik aktivedeki değişimin anlaşılması ve detaylı bir şekilde yüzey üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların tanımlanabilmesidir [62,63]. Yüzey reaksiyonlarının teorik çalışması sayesinde yüzeye tutunma süreçleri, katalitik aktivite tayini ve reaksiyon içerisinde

gerçekleşen olayların deneysel çalışmalar ile kıyaslanabilmesinin önü açılmıştır. YFT kullanılarak bugüne kadar yapılan teorik çalışmalar BH_4 'ün molekül yapısı üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalara göre BH_4 molekülünün metal yüzeyler üzerindeki ayrışma reaksiyonları bir metalden diğerine farklılık göstermektedir. Örneğin BH_4 molekülü, Au, Ag, Os, Rh ve Ru metallerinin (111) yüzeyleri üzerinde parçalanmadan durabiliyorken, Pt, Pd ve Ir (111) yüzeyleri üzerinde $BH+3H$ formunda adsorbsiyon gerçekleşmektedir. Bu durum metallerin farklı katalitik etkiye sahip olduğunu göstermektedir [64]. Bir diğer önemli çalışmada ise Pt(111) yüzeyi üzerinde BH_4 'ün yükseltgenme reaksiyonu için ara durumlar önerilerek yüzeyle etkileşmelerinin belirlenmesi yoluyla reaksiyon enerji diyagramları elde edilmiş ve reaksiyon mekanizması önerilmiştir [65]. Bu çalışmalar dışında literatürde katalizör yüzeylerinin reaksiyonun aktivasyon bariyeri üzerine etkisi sistematik olarak belirlenememiştir. Bu çalışmanın amacı metal yüzey yapılarına bağlı olarak katalitik aktivitenin nasıl değiştiğini ortaya koymaktır. Bu amaçla en etkin katalitik etkiye sahip Platin katalizörünün (111), (100), (110) ve (210) yüzey yapılarının katalitik etkisi YFT'i temel alan CASTEP paket programı kullanılarak incelenecektir [66]. Çalışmalar metal oksit yapılarından Rutil TiO_2 (110), (100) ve (101) yüzeyleri içinde yapılarak yüzeylerin katalitik aktiviteleri belirlenecektir.

2. ENERJİ VE ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK HİDROJEN

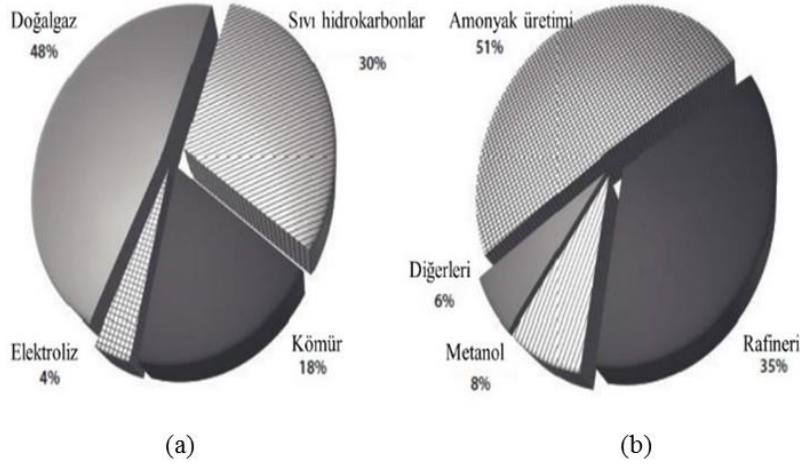
Enerji gelişimi her zaman daha iyi bir dünya için vazgeçilmez unsurlardan biri olmuştur. Enerji soyut bir kavramdır ve pek çok farklı şekillerde karşımıza çıkar. Elektrik, mekanik, nükleer ve termal enerji temel örnekleridir. Enerji teriminin bilimsel kullanımı ilk olarak Thomas Young tarafından yapılmıştır. Young'a göre enerji bir cismin iş yapabilme yeteneğidir. İş bir görevi sonuçlandırmak için uygulanan gayret çaba anlamına gelir. Örneğin makineler enerji tüketir, işi uygular ve ihtiyaç duyulan gücü sağlarlar. 18. Yüzyıldan sanayi devrimine kadar insanoğlu ihtiyaç duyduğu enerjiyi kendi gayret ve çabalarıyla elde etmiştir. Kömür enerji elde edebilmek için kullanılan ilk fosil yakıttır. 19. Yüzyılda ısıtma işlem uygulaması ile kömürden benzin elde edilmiş ve üretilen bu enerji insanoğlu tarafından elektriğin üretilmesinden, konutların ısıtılmasına kadar pek çok alanda kullanılmıştır. Bu süreç 1937'i yılının sonuna kadar devam etmiş ve dünya genelinde ihtiyaç duyulan enerjinin üç'te biri kömür kullanılarak elde edilmiştir. 1876'da Alman mühendis Nikolous Otto dört silindirli içten yanmalı motorları icat etmiş ve petrol endüstrisinin oluşmasına ön ayak olmuştur. Ancak Ottonun icadı düşük hızlarda çalıştığı için 1885 yılının sonuna kadar verimli bir şekilde kullanılamamıştır. 1892'de Gottlieb Daimler, Ottonun düşük hızlarda çalışan motorlarını geliştirerek benzin ile çalışan içten yanmalı motorları elde etmiş ve daha sonra bu motorlar buhar ile çalışan makinelerin yerini almıştır. 20. yüzyılda içten yanmalı motorların ve elektrik endüstrisinin büyümesi ana yakıtların üçüncüsü olan doğalgazın tümüyle bu sektörlerde kullanılmaya başlamasına sebep olmuştur. Endüstri devriminden günümüze kadar teknolojinin hızla ilerlemesi ile istenilen gücün sağlanması büyük doğa tahribatlarına yol açmış ve günümüzde de halen ciddiyetini koruyan çevre kirliliği, asit yağmurları ve ozon tabakasının delinmesi sonuçları ile karşı karşıya bırakmıştır. Sürdürülebilir enerji geleceğine giden yolda dünya nüfusunun ihtiyaç duyduğu enerjinin uzun vadeli tek çözümü yenilenebilir enerji kaynakların geliştirilmesine bağlıdır [1]. Enerjinin kullanılmaya başladığı ilk dönemlerden günümüze kadar yapılan çalışmalar ve ön görüler Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. 1850-2150 yılları arasındaki global enerji sistemleri ve ön görüler [67]

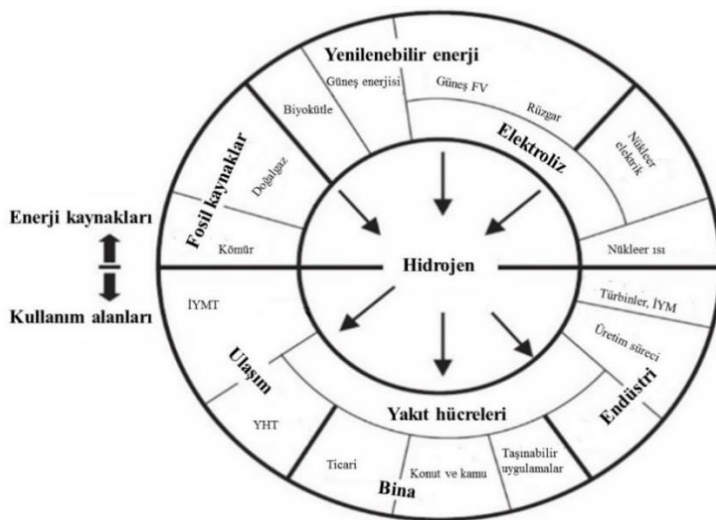
Şekil 2.1’de hidrojenin geleceği yakıtı olacağı açık bir şekilde görülmektedir. Hidrojenin dünyada oldukça bol bulunması, yanma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ürünün sadece su olması hidrojeni diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre oldukça üstün kılmaktadır. Hidrojen enerjisi ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar sayesinde, hidrojenin gelecekte hem enerji hem de çevresel kirlilik sorunlarının çözümü için yeterli çözümler sunacağı düşünülmektedir. Hidrojen 1500’lü yıllarda keşfedilmiş ve 1700’lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmıştır [68]. Hidrojen atomu oldukça reaktiftir. Çünkü elektron sadece bir protona eşlik etmektedir. Bu nedenle periyodik tablo içerisindeki proton ve değerlik elektronları arasındaki en iyi oran hidrojen atomuna aittir. Bu nedenle elektron başına kazanılan enerji oldukça yüksektir. Hidrojenin kütle başına düşen kimyasal enerjisi 142 MJkg^{-1} dır. Bu oran diğer kimyasal yakıtlar ile karşılaştırıldığında 3 kat daha fazladır. Örneğin içten yanmalı bir motorun 400 km’lik bir yolu alması için ortalama 24 kg benzin tüketilirken, hidrojen için bu oran 8 kg’dır. Yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı diğer elementler ile her zaman bileşik oluşturur. En önemli örneği ise sudur. Bu sayede dünya üzerindeki göller, akarsular ve nehirlerin içinde barındırdığı hidrojen potansiyeli düşünüldüğünde geleceğin yakıtı olduğu açıkça görülmektedir. Hidrojenin oksijen ile yanma reaksiyonu sonucunda elde edilen yan ürünü sadece sudur. Ancak doğada hidrojen sadece %1 oranında moleküler (H_2) şekilde bulunmaktadır [69].

Şekil 2.2’de hidrojenin elde edilmesinde kullanılan üretim kaynakları ve hidrojenin kullanıldığı alanlar gösterilmiştir.



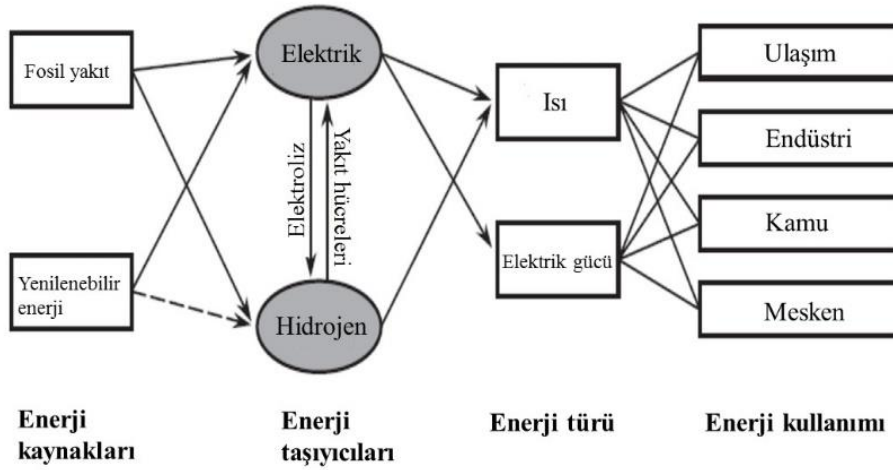
Şekil 2.2. (a) Günümüzde hidrojenin elde edilmesi için kullanılan üretim kaynakları ve (b) hidrojenin kullanıldığı alanlar [70]

Şu an dünya genelinde üretilen hidrojenin %95’i fosil yakıtlardan geriye kalan kısmı suyun elektrolizi yoluyla üretilmektedir. Üretilen hidrojen günümüzde rafineri işlemlerinde ve amonyağın sentezinde kullanılmaktadır [70]. Yakın zaman içerisinde yenilenebilir enerji ve fosil yakıtlar kullanılarak hidrojenin üretilmesi ve bu enerjinin kullanılabileceği potansiyel uygulamaların şematik görüntüsü Şekil 2.3’de verilmiştir.



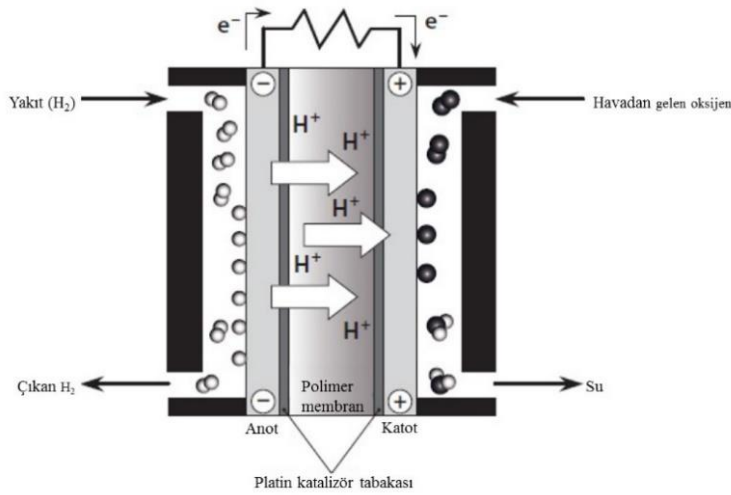
Şekil 2.3. Gelecekte hidrojenin üretilmesi ve temel kullanım alanları ile ilgili ön görüşler. İYM, içten yanmalı motor; YHT, yakıt hücreli (elektrik) taşıtlar; İYMT, içten yanmalı motorlu taşıtlar [70]

Şekil 2.3’de görüleceği gibi gelecekte hidrojen üretiminin önemli bir kısmının yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı yoluyla sağlanacağı görülmektedir. Ulaşım, bina ve endüstri kollarının ihtiyaç duyduğu enerjinin ise hidrojen enerjisinden karşılanacağı ön görülmektedir. Hidrojen bir enerji taşıyıcısı olarak elektriğin kullanıldığı her türlü alanda kullanılabilir. Şekil 2.4’de fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları yolu ile üretilen elektrik ve hidrojenin kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 2.4. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve elektrik [70]

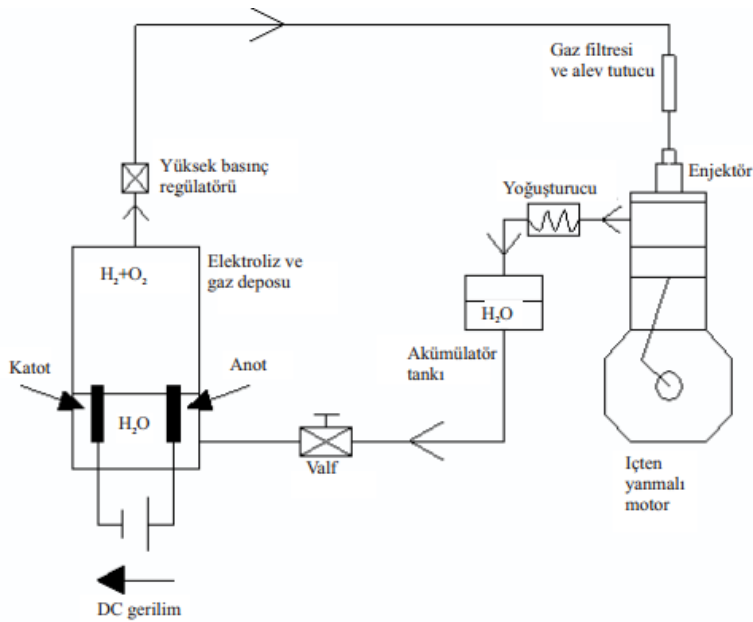
Hidrojenin kullanım alanlarının çok yönlü olması üretim ve verimlilik gibi temel problemlerin giderilmesi durumunda dünya nüfusunun ihtiyaç duyduğu enerjiyi ucuz ve etkin bir şekilde karşılabileceği ön görülmektedir [70]. Günümüzde hidrojenin direkt yakıt kaynağı olarak kullanılabileceği sistemler üzerinde oldukça yoğun araştırmalar yapılmaktadır. PEMFC (Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi) hidrojenin direkt yakıt kaynağı olarak kullanıldığı ve bir batarya yardımıyla elektrik enerjisinin üretildiği sistemlerdir. İdeal bir PEM yakıt hücresi Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. PEMFC (Proton değişim membranlı yakıt hücresi) [70]

PEM yakıt hücrelerinin çalışma prensibi, sistemin anot bölümünde hidrojenin parçalanması yoluyla elektronların bataryaya gönderilerek burada elektrik enerjisi üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yüksek verim sağlayan ve çevresel olarak hiçbir zehirli atık üretmemeleri sebebiyle eşsizdirler [71].

Bir diğer önemli sistem, içten yanmalı motorlarda hidrojenin hava ile yanması sonucunda güç üretilmesi prensibine dayanmaktadır.



Şekil 2.6. Sıfır emisyonlu motor sistemi şeması [2]

Bu sistemler için en önemli unsur kullanılacak yakıt kaynağının ağırlıkça ve hacimce yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasıdır. Şekil 2.6’da suyun elektrolizi yoluyla hidrojen üretimi görülmektedir. Ancak bu tip sistemlerde sudan hidrojeni ayırabilmek için dışarıdan bir enerji verilmesi gereklidir [2]. Bu durum özellikle taşıtlarda kullanılması düşünülen sistemlerin maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle gelecekte yakıt kaynağı olarak yapısındaki hidrojeni oda sıcaklığında açığa çıkarabilen ve verimi yüksek sistemler üzerinde çalışılmaktadır. Bu çalışmalarda geleceğin enerji alt yapısını kurabilmek için, hidrojen depolama türlerinin pratik, taşınabilir ve sabit uygulamaların ihtiyaç duyduğu gereksinimlere karşılık vermesi ayrıca depolama sisteminin günümüz şartlarında maliyetinin düşük, güvenli ve verimliliğinin yüksek olması gereklidir. Çünkü oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta 4 kg hidrojen yaklaşık 225 litre hacim alanı işgal etmektedir [72]. Bu hacim alanı 5m yarıçaplı devasa bir balonun içerisindeki hidrojen miktarına eş değerdir [69]. Bu durum özellikle ulaşım araçları için oldukça büyük depolama kapasiteleri gerektirmektedir. Şekil 2.7’de hidrojenin farklı şekillerde depolanması gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Farklı yollar ile sıkıştırılan 4 kg hidrojenin kapladığı hacim alanları [72]

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi 4 kg hidrojenin depolanabilmesi için oldukça yüksek hacim alanları gereklidir. Bu nedenle hidrojenin depolanabilirliği oldukça önemli bir hale gelmiştir. Günümüz teknolojilerine bağlı olarak hidrojen fiziksel olarak; sıkıştırılmış gaz [4] ve sıvı formda [5,6], kimyasal olarak; karbon materyaller üzerine tutunma ve tek duvar karbon nanotüpler [7,73], metal organik çerçeveler [74], ve kimyasal hidrürlerde [75,122]

depolanabilmektedir. Bu depolama türleri arasında, kimyasal hidrürler Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığının 2015 yılı için hedef gösterdiği ağırlıkça % 9 hidrojen depolama hedeflerini karşılayabilecek potansiyele sahip olmalarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir [13]. Kısa zaman içerisinde yüksek miktarlarda saf hidrojen üretimi sağlayan kimyasal hidrürlerden özellikle LiBH_4 [76], LiH [77] , NaBH_4 [9,10,11,12], ve LiAlH_4 [78] ağırlıkça yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahiptirler. Bu yapılar arasında sodyum bor hidrürden oda sıcaklığında hidrojen üretilebilmektedir. Bu özelliği ile yakıt hücreli sistemler için ideal bir hidrojen depolayıcısıdır. Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi diğer kimyasal hidrürler ile kıyaslandığında daha kolay ve daha kontrol edilebilirdir.

2.1. Doğal Hidrojen Depolayıcısı; Sodyum Bor Hidrür

Bir hidrojen depolayıcısı olarak sodyum bor hidrür 1950 yılında Schlesinger ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Sodyum bor hidrür yapısında ağırlıkça %10,8 hidrojen depolama kapasitesi ve risk taşımayan çalışma şartlarına sahip olmasından dolayı ideal bir hidrojen depolayıcısı olarak görülmektedir [79]. Sodyum bor hidrürde depolanan hidrojen hidroliz [79] ve termoliz [80] yoluyla açığa çıkarılabilmektedir. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalarda, sadece hidroliz yaklaşımının pratik hidrojen üretim sistemlerine uygulanabilirliği görülmüştür.. NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu Eş 2.1.'de verilmiştir.



Sodyum bor hidrür çözeltisinin hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi birçok avantaja sahiptir.

- Uygun bir katalizör eşliğinde oda sıcaklığında hidrojen elde edilebilir.
- NaBH_4 çözeltileri oldukça karardır. Aylarca hava ile temas halinde kalsa bile karardığını korur.
- Reaksiyon sonunda açığa çıkan ürünler çevreyle uyumludur.
- Reaksiyon hızı katalizör ile kolay bir şekilde kontrol edilebilmektedir.
- Hacimce ve ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi yüksektir.

Tüm bu özellikler diğer kimyasal hidrürler ile kıyaslandığında sodyum bor hidrürü oldukça üstün kılmaktadır. Ancak hidroliz reaksiyonunda çözeltinin pH dengesi, reaksiyon boyunca açığa çıkan hidrojen miktarını oldukça etkilemektedir. Katalizör varlığı olmadan reaksiyon gerçekleştiğinde, hem sodyum bor hidrür hem de suyun parçalanmasına bağlı olarak çözelti ortamı içerisindeki OH^- iyonlarının sayısının artması, çözeltinin pH miktarını artırmakta ve çözelti ortamının bazik hale gelmesinden dolayı reaksiyon kısa bir süre içerisinde durmaktadır. Hidroliz reaksiyonunda katalizör oldukça büyük bir öneme sahiptir. Katalizör çözelti ortamının aktivasyon bariyerini düşürerek reaksiyonu hızlandıran ve buna bağlı olarak açığa çıkan hidrojen miktarını artıran maddelerdir. NaBH_4 'ün hidrolizi, katalizörlerin yanı sıra sıcaklığın artırılması ve reaksiyon ortamına asit eklenmesi yolu ile de hızlandırılabilir [70]. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyondur. Dolayısı ile sistem ekstra bir enerjiye ihtiyaç duymamaktadır. Sodyum bor hidrürün hidrolizden yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO_2) elde edilmektedir. Ayrıca sodyum metaborat tamamen çevreyle dost bir yan üründür [81].

3. TEORİK YAKLAŞIM

3.1. Çok Cisim Problemi

Kuantum mekaniğinde çok parçacıklı sistemlerin enerjisini belirlemek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Çok parçacıklı bir sistemde $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$ konumlarında M tane çekirdek ve $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ konumlarında m tane elektrona sahip bir sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemi Eş. 3.1’de verilmiştir [63].

$$\hat{H}\psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.1)$$

Denklemden görülen $\hat{H}$ Hamiltoniyen operatörü, $\psi_i(\vec{R}, \vec{r})$ fonksiyonundaki $\vec{R}$ çekirdeklerin, $\vec{r}$ elektronların dalga fonksiyonu seti ve E_i sistemin toplam enerjisidir. Bir kutu içerisindeki parçacık veya bir harmonik titreşici gibi problemler için bu denklemin analitik olarak çözümü mümkündür. Ancak atom sayılarının çok daha fazla olduğu sistemlerin çözümü mümkün olmadığı için problem belirli yaklaşımlar altında incelenmektedir. İlk yaklaşım Born Oppenheimer tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşıma göre, çok parçacıklı sistemlere kuantum mekaniği uygulandığında ortaya çıkan önemli bir gözlem, atom çekirdeklerinin elektronlardan 1800 kat daha ağır olmasıdır. Bu durum elektronların çevresindeki değişimlere çekirdeklerin yapabileceğinden daha hızlı cevap vermesi anlamına gelir. Bu nedenle çok parçacıklı bir sistem içerisindeki çekirdek, elektronun anlık hareketinden etkilenmeyebilir ancak elektronların ortalama hareketinden etkilenir. Bu yaklaşıma göre, toplam dalga fonksiyonu

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.2)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte $\chi(\vec{R})$ çekirdek dalga fonksiyonu ve $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ ise elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Eş. 2.2’de $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ Eş.3.1’de yerine koyulursa, çekirdekler için,

$$[\hat{H}_{\text{çekirdek}} + E_{el}(\vec{R})] \chi(\vec{R}) = E \psi(\vec{R}) \quad (3.3)$$

elektronlar için,

$$[\hat{H}_{el}] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{el} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.4)$$

elde edilir. Buna göre elektronlar için Hamiltoniyen ifadesi;

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-\text{çekirdek}} + \hat{V}_{el-el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

şeklinde verilir [82].

Hartree çok parçacıklı sistemler için oldukça zor olan elektronik Schrödinger denklemini daha basit forma indirgeyebilmek için bir metot önermiştir. Hartreye göre, çok elektronlu bir sistemin toplam dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yaklaştırılabilir. Bu durumda toplam dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Pi \quad (3.6)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.7’de i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.8)$$

$$V_{iyon} = -\sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \quad (3.9)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.10)$$

Burada, i. elektrona etki eden potansiyel; iyon ve Hartree potansiyelinin toplamına eşittir.

Eş. 3.6 toplam dalga fonksiyonu kullanılarak i. elektrona etki eden yoğunluk terimi

$$\sigma(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır.

Buna göre Hamiltoniyen terimi

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Beklenen değeri en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denkleminde yazılırsa

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}') \quad (3.13)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem çözüldüğünde Eş.3.7 ile sistemin toplam dalga fonksiyonu elde edilmiş olur. Ancak Pauli dışarlama ilkesine göre elektronların simetrik ve anti simetrik durumlarını ihmal eden bu yaklaşımda elektron koordinatlarının değiş tokuş korelasyonu halinde sistemin toplam enerjisinde görülecek etki dikkate alınmamıştır. Bu eksiklikler Hartree-Fock teorisinde giderilmiştir [82].

Hartree-Fock yaklaşımında sistemin antisimetrik ve elektron değiş-tokuş enerjisi hesaba katılarak antisimetrik özelliğini sağlayan dalga fonksiyonu belirlenir. Antisimetrik tek elektron dalga fonksiyonları hesaba katılarak toplam dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.14)$$

ile verilir.

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

Eş.3.15 ile beklenen değeri en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonu elde edilir ve

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = & \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) \right] + \sum_j \int d\vec{r} \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\ & - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

ile ifade edilir.

Eş. 3.16'da son ifade değiş tokuş terimidir. Slater determinatı dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğini de içerisine aldığından dolayı Hatree-Fock teorisi Pauli dışarlama ilkesine uyar. Değiş tokuş enerjisi Hartree-Fock enerjisine dahil edildiğinde,

$$E^{HF} = E^H + E^{ex} \quad (3.17)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlik potansiyel cinsinden yazıldığında,

$$V_{el-el} = V_{HF} = V_H + V_{ex} \quad (3.18)$$

yazılır. Burada V_{ex} değiş tokuş potansiyelidir.

Bu ifadeye göre Schrödinger denklemi yazıldığında,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ex}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i^{HF} \psi_i(\vec{r}) \quad (3.19)$$

elde edilir. Ancak Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki korelasyon enerjisini dikkate almamıştır. Korelasyon ifadesi N elektronlu bir sistem için ifade edilmesi oldukça zordur. N elektronlu bir sistemde N tane elektronun hesaplanacağı enerji, korelasyon enerjisidir. N elektron tarafından hesaplandığı için bu üst limit Hartree Fock limiti olarak adlandırılır. Elektron korelasyon enerjisi, N elektronlu bir sistemin toplam enerjisi ile bu sistemin minimum enerjili taban durum enerjisi arasındaki farka eşittir [83].

3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1964 yılında Kohn ve Sham tarafından temelleri atılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Kohn ve Hohenberg, 1964; Kohn ve Sham, 1965) çok parçacıklı sistemlerin elektronik yapı ve taban durum geometrisi gibi fiziksel özelliklerini belirleyen kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Burada atomların ve moleküllerin taban durum enerjilerinin hesaplanması için 3N-tane değişkene sahip bir dalga fonksiyonu yerine üç uzaysal değişkene sahip taban durum yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ kullanılmaktadır. Üç uzaysal koordinatın bir fonksiyonu olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi, çok parçacıklı sistemlerin taban durum enerjilerini hesaplama kolaylığı getirir.

Çok parçacıklı bir sistemde r noktasında $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyeline sahip N tane elektronun hamiltoniyeni,

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{dış}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.20)$$

ile verilir. Eş. 3.20'de N elektronlu bir sistem N tane tek elektron dalga fonksiyonu cinsinden yazıldığında

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (3.21)$$

ifadesi elde edilir. Burada $\psi_i(\vec{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları $V(\vec{r})$ tek elektronun tüm etkileşmelerini içerir. Elektron yoğunluğunun bulunması için bu tek elektron denklem setinin çözülmesi gerekir.

$$V(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Burada, $V_{dış}(\vec{r})$ elektron-çekirdek etkileşimi, $V_H(\vec{r})$ elektron-elektron etkileşimi ve $V_{xc}(\vec{r})$ ise değiş-tokuş korelasyon etkileşimini gösteren terimlerdir.

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında homojen olmayan elektron gazının taban durumunu belirlemek amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisini ilerletmişlerdir. Böyle bir sistemin parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.23)$$

burada, ψ_0 sistemin taban durum dalga fonksiyonudur. Enerji fonksiyoneli minimum yapan elektron yoğunluğu Kohn-Sham denklemleri ile,

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{dış}(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.24)$$

ifade edilir. Yoğunluk fonksiyoneli

$$V_{etk} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{dış}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

ile ifade edilir ve

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.26)$$

Eş 3.26 ile verilen elektron yoğunluğuna göre minimize edilirse

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (3.27)$$

denklemleri elde edilir.

Eş. 3.21’de V_{etk} yerine yazılır ise denklem,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (3.28)$$

elde edilir.

Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli yoğunluk fonksiyonel teorisinde oldukça önemlidir. Kohn-Sham denkleminde tanımlanan elektron aynı zamanda elektron yoğunluğu içerisindeki elektronlardan biri olduğu için öz uyumlu olarak denklem çözülürse kendisiyle etkileşme hatası olarak adlandırılan bir etki içerir. Bu düzeltme V_{xc} içerisinde yapılır. Değiş tokuş korelasyon enerjisinin türevi alınırsa elde edilecek sonuç değiş tokuş potansiyelidir ve bu potansiyel,

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.29)$$

ile verilir [82]. Kohn Sham denklemlerinin çözümü için öncelikle Hartree potansiyeli tanımlanır ancak Hartree potansiyeli elektron etkileşimleri içermesi sebebiyle bir elektron yoğunluğunun tanımlanmasını gerektirir ve elektron yoğunluğunun tanımlanabilmesi için tek elektron dalga fonksiyonlarını bilinmesi gerekir. Tek elektron dalga fonksiyonlarının çözümü bilindiği gibi Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesi ile mümkündür. Bu döngünün kırılabilmesi için belirli bir yol izlenmektedir.

- Başlangıçta bir deneme elektron yoğunluğu tanımlanır. Bu deneme elektron yoğunluğu ile V_{etkin} potansiyeli ile hesaplanır.
- V_{etkin} potansiyeli denkleminde tek parçacık dalga fonksiyonları $\psi_i(\vec{r})$ ’leri bulmak için deneme elektron yoğunluğu kullanılarak Kohn-Sham denklemleri çözülür.
- Kohn denklemlerinin çözümü ile yeni bir elektron yoğunluğu elde edilir.
- Hesaplanan elektron yoğunluğu Kohn denklemlerinin çözülmesi için başlangıçta verilmiş deneme elektron yoğunluğu ile aynı ise taban durum elektron yoğunluğu elde edilmiş olur. Eğer bu iki elektron yoğunlukları farklı ise 2. adım tekrar edilerek verilen deneme elektron yoğunluğu ile Kohn-Sham denklemlerinin çözümünden elde edilen elektron yoğunluğu aynı olana kadar bu işlem devam eder [63].

3.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemlerinde en önemli terim değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Bu yaklaşımda değiş tokuş korelasyon enerjisi yerel bir elektron yoğunluğuna eşit düzgün dağılmış bir elektron gazının potansiyeli ile tanımlanır [83].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (3.30)$$

Bu yaklaşım değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlamak için sadece yerel yoğunluğu kullanır. Burada e_{xc} , n tane homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacık başına düşen değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Burada ifade edilen değiş tokuş korelasyon enerjisi n yoğunluklu elektron gazının enerjisiyle aynı olması gereklidir. Eş. 3.30 tekrar düzenlenirse,

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} = e_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial e_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (3.31)$$

elde edilir [82].

3.2.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

Gerçek sistemlerde elektron yoğunlukları her yerde aynı değildir. LDA yaklaşımından farklı olarak GGA için elektron yoğunluğu $\nabla\rho(\vec{r})$ eğimine bağlıdır. GGA fonksiyoneli

$$V_{xc}^{GGA}[\vec{r}] = V_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (3.32)$$

ile ifade edilir. Eş. 3.32'e göre değiş tokuş enerjisi

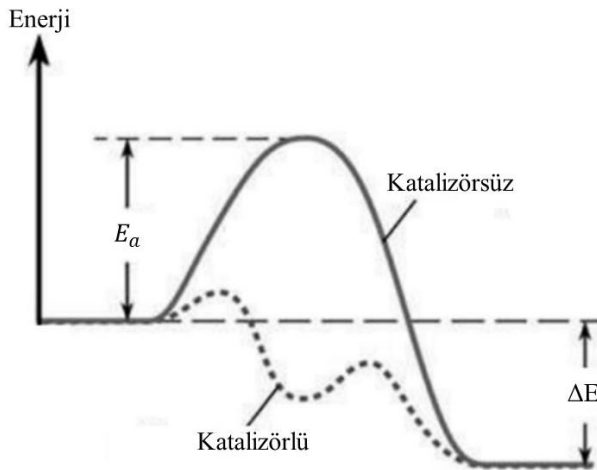
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (3.33)$$

ile tanımlanır [82].

Günümüze kadar yoğunluk fonksiyonel teorisinde doğayı tek başına doğru bir şekilde tanımlayan bir fonksiyonel yoktur. GGA fonksiyonelleri farklı fiziksel problemlerin çözümüne yönelik fonksiyoneller olarak karşımıza çıkar. Örneğin katıların optik özellikleri, yüzey molekül etkileşimleri, yarı iletkenler ve yalıtkan sistemlere uygun fonksiyonel seçilmesi bu fiziksel problemlerin doğasının doğru bir şekilde tanımlanabilmesinde oldukça önemlidir. Yaygın kullanılan fonksiyoneller, Perdew-Wang(PW91) [84,85] ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [86], GGA-WC [87], GGA-RPBE [88] ve GGA-PBESOL'dür [89].

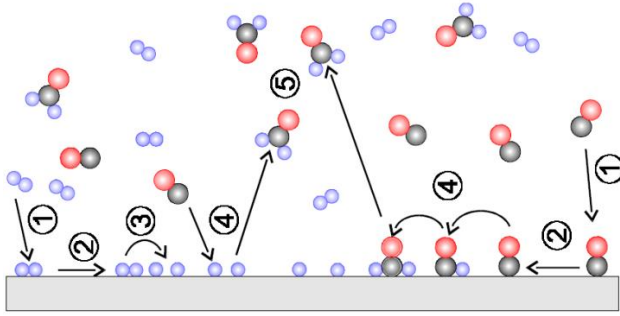
4. KİMYASAL BİR REAKSİYONDA KATALİZÖR ETKİSİ

İdeal katalizör, reaksiyona giren ve reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin madde miktarını değiştirmeksizin reaksiyonu hızlandıran maddelerdir. Katalizörlerin kimyasal bir reaksiyon içerisinde yarattığı bu değişime ise kataliz adı verilir. Kataliz olayı ikiye ayrılmaktadır. Reaksiyona giren ürünler ile katalizör aynı fazda ise homojen, farklı fazlarda ise heterojen kataliz adı verilir [91,106]. Homojen katalizlenme katalizörlerin termal olarak ısıya duyarlı olmaları ve reaksiyon sonunda istenilen ürünlerin katalizörden ayrılma işleminin yüksek maliyet gerektirmesinden dolayı tercih edilmemektedir. Heterojen katalizlenme; katalizörlerin kararlı yapıları, düşük toksit atık üretmeleri, yeniden kullanılabilir olmaları ve reaksiyon sonunda istenilen ürünlerin katalizörlerden kolay bir şekilde ayrılması gibi avantajlarından dolayı endüstriyel süreçler ve kimyasal reaksiyonların önemli bir bölümünde kullanılmaktadır. Kimyasal bir reaksiyon süreci reaksiyona giren ürünlerin belirli ara basamaklar sonunda istenilen ürüne dönüşmesi sürecidir. Bu süreç içerisinde katalizör düşük enerjili alternatif reaksiyon yolları yaratarak istenilen ürünün oluşma olasılığını veya yüzdesini artıran maddelerdir [92,100]. Katalizörlerin madde miktarları kimyasal bir reaksiyon boyunca tükenmediğinden dolayı her bir katalizör molekülü tüm reaksiyon süresi boyunca aktif olarak görev yapabilir. Kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi ve reaksiyona giren ürünlerin tamamının bozunması için sistemin kendi reaksiyon dinamikleri içerisinde veya dışarıdan belirli bir enerji alması gerekir. Tanımlanan bu enerji reaksiyonun aktivasyon enerjisidir. Katalizörlerin kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Katalizörün aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim [123]

Şekil 4.1’de görülen E_a reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve Δ_E ise reaksiyona giren ürünlerin toplam enerjilerine göre oluşum entalpidir. Katalizörlerin bulunmadığı durumlarda reaksiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir. Ancak katalizör varlığında ise aktivasyon enerjisi oldukça düşmektedir. Reaksiyon entalpisi sistemin her türden depoladığı enerjiyi gösterir. Reaksiyonun toplam entalpisi reaksiyona giren ve reaksiyon sonunda oluşan ürünün toplam enerji farkına eşittir. Buna göre $\Delta_E > 0$ ise reaksiyon endotermiktir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan mutlaka enerji verilmesi gerekir. $\Delta_E < 0$ durumunda reaksiyon ekzotermiktir. Ekzotermik reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir ve reaksiyon sonunda dışarıya enerji verilir. Katalizör varlığında gerçekleşen kimyasal bir reaksiyon sürecinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Kimyasal bir reaksiyonun katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası ara durumları [93]

Reaksiyona giren ürünlerin yüzeyin farklı bölgeleri ile etkileşmesi sonucunda kimyasal bağları zayıflar veya tamamen kırılır. Bağı zayıflayan yapılar reaksiyon içerisindeki diğer atomik veya moleküler yapılar ile etkileşmesi sonucunda farklı bir ara durum meydana gelir. Ara durumların birbirini takip eden yeni ara durumlara dönüşmesi sonucunda reaksiyon sonunda istenilen ürün oluşur ve yüzeyin yeniden yapılanma süreçleri sonunda yüzeyden uzaklaştırılır [93]. Yüzey üzerinde gerçekleşen tüm bu olası durumlar reaksiyon ara basamakları olarak adlandırılır. Katalizörün bulunmadığı kimyasal bir süreçte, ara basamaklar yüksek aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duyduklarından reaksiyon sonunda istenilen ürünün oluşabilme olasılığı düşmektedir. Katalizör, bu ara durumların gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisini düşürür ve daha fazla ürünün oluşması sağlanır. Bu durum aynı zamanda katalizör seçiciliği olarak adlandırılır [94,90]. Etkin bir katalizörde olması gereken önemli özelliklerden biri katalizörün istenilen ürünü

oluşturabilme yüzdesidir. Katalizörlerin yüksek seçicilik özelliği, az miktarda istenmeyen yan ürün ile yüksek oranda istenilen ürünün oluşmasını sağlar [94].

4.1. Yüzeylerin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi

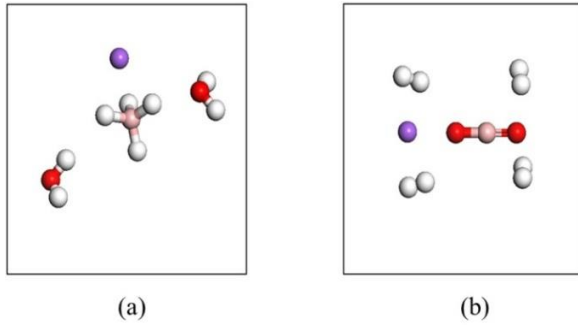
Kimyasal bir reaksiyon içerisinde genellikle katı fazda katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörleri oluşturan parçacıkların makroskobik boyutlardan mikroskobik boyutlara inildikçe yüzey/hacim oranının artmasından dolayı yüzey alanları genişlemektedir [95]. Yüzey alanlarının genişlemesi yüzeyin daha fazla aktif bölgesi ile reaksiyona giren ürünlerin etkileşmesine yol açar. Su oda sıcaklığında -58 kcal/mol oluşum entalpi değerine sahiptir. Ancak O_2 ve H_2 bir kapta her hangi bir reaksiyon gerçekleştirmeksizin bir arada bulunabilir. Eğer karışım içerisine yüksek yüzey alanına sahip Pt çubukları koyulursa reaksiyon aniden gerçekleşir ve su molekülü oluşur. N_2+3H_2 reaksiyonunda katalitik etki N_2 moleküllerinin parçalanmasında önemli derecede rol oynar. N_2 molekülünün 1120 kJ/mol değerine sahip aktivasyon bariyeri reaksiyonun gaz fazında gerçekleşmesini imkânsız kılar. Ancak reaksiyon Fe(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşir ise 12 kJ/mol'lük küçük bir aktivasyon bariyeri ile parçalanma mümkündür [94]. Katalizörler üzerinde farklı doğrultularda pek çok yüzey bulunmaktadır. Bu yüzeylerin aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim bir katalizörden diğerine katalitik etkiyi belirleyen en önemli faktördür. Yüzeylerin katalitik etkisi yüzey atomlarının farklı geometriler oluşturacak şekilde dizilişlerine ve yüzey atomlarının koordinasyon sayısına bağlıdır. Yüzey geometrileri, yüzey atomlarının oluşturdıkları yüksek simetrik konumlara bağlı olarak değişmektedir. Her bir yüzey atomunun bağ yaptığı atom sayısı, yüzey atomlarının koordinasyon sayısını belirlemektedir. Koordinasyon sayısı yüksek bir yüzey atomunun boş bağ sayısı düşüktür. Koordinasyon sayısındaki bu değişimler katalizör yüzeyleri ile atomik ve moleküler yapılar arasındaki etkileşmelerin büyüklüğünü de değiştirmektedir [96].

5. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Sodyum bor hidrür bileşiği yapısında depolamış olduğu hidrojeni oda sıcaklığında su ile reaksiyon vermesi sonucunda açığa çıkarabilmektedir. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu Eş. 5.1’de gösterilmiştir.



Bu reaksiyona göre her 1 mol NaBH_4 molekülü 2 mol H_2O ile reaksiyon vermesi sonucunda 1 mol NaBO_2 (sodyum metaborat), 4 mol hidrojen ve belirli bir miktar ısı açığa çıkmaktadır. Teorik yaklaşımlar reaksiyon mekanizması içerisinde gerçekleşen olayların açıklanabilmesi açısından oldukça önemlidir. Eş. 5.1’e göre reaksiyonun girdi ürünleri NaBH_4 ve H_2O molekülleri reaksiyon boyunca yapısındaki tüm hidrojenlerini salarak reaksiyon sonunda çıkan ürünleri sodyum metaborat ve hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır. Giren ürünlerin suyun parçalayıcı etkisiyle bozunmaları sonucunda ortaya çıkan olası ara durumlar yüksek enerjili ve oldukça kararsız yapılardır. Bir ara durumun sahip olduğu toplam enerji oldukça kısa bir zaman aralığında bir başka molekülün oluşması için harcanır ve birbirini takip eden bu reaksiyon zinciri sonunda çıkan ürün veya ürünler meydana gelmektedir [97]. Ara durumlar arasındaki geçişlerin çok kısa aralıklarda gerçekleşmesi bu durumların deneysel olarak gözlemlenebilirliğini mümkün kılmamaktadır. Bu nedenle teorik çalışmalar ile reaksiyon mekanizması önerilerek olası ara durumların reaksiyon üzerindeki etkisi incelenebilmektedir. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonuna giren ve çıkan ürünlerin üç boyutlu hacim içerisindeki görüntüleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonda (a) giren ve (b) çıkan ürünlerin üç boyutlu hacim içerisindeki gösterimi

Reaksiyon mekanizmasının oluşturulması için olası ara durum konfigürasyonları iki aşamalı olarak düşünüldü. Birinci aşaması NaBH_4 molekülündeki hidrojen bağlarının kırılması yolu ile hidrojen çıkışının gerçekleştirilmesi ve ikinci aşamasında B atomuna bağlı oksijen içeren konfigürasyonlarının üretilmesi sonucunda reaksiyonun çıktı ürünü NaBO_2 'in elde edilmesidir. Hesaplamalar P1 simetrikli $20 \times 20 \times 20$ boyutlara sahip izole küpler içerisinde yapıldı. Geometrik optimizasyonlar için 500 eV kesilim enerjisi ve $3 \times 3 \times 3$ k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşmeler için Ultrasoft Pseudopotansiyeli tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Önerilen reaksiyon mekanizması Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası durumlar

Reaksiyon girdi ürünü	Olası ara durumlar	Reaksiyon çıktı ürünü
$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{OH} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBHOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBHOH} + \text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBHO} + \text{OH} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBO} + \text{H} + \text{OH} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBHO}_2 + \text{H} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaB(OH)}_2 + 3\text{H}_2$	
		$\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$

Reaksiyon mekanizması içerisinde oluşturulan tüm olası durumlar toplam on iki atom içermektedir. Katalizörsüz ve katalizör yüzeyleri üzerinde toplam atom sayılarının korunması yolu gerçekleştirilecek optimizasyonlar sonucunda yüzeylerin hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim belirlenmiştir.

6. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA KATALİZÖRSÜZ ORTAMIN AKTİVASYON ENERJİSİNİN BELİRLENMESİ

Kimyasal bir tepkime enerji alış verişi yoluyla gerçekleşir. Tepkime boyunca moleküllerin kimyasal bağlarının kırılması için dışarıdan bir enerjiye ihtiyaç duyulur iken yeni bağ oluşumları sırasında ise dışarıya enerji verilir [97]. Örneğin hidrojen gazı, iki hidrojen atomunun bir araya gelmesi sonucunda oluşur. Bu tepkime Eş. 6.1’de verilmiştir.

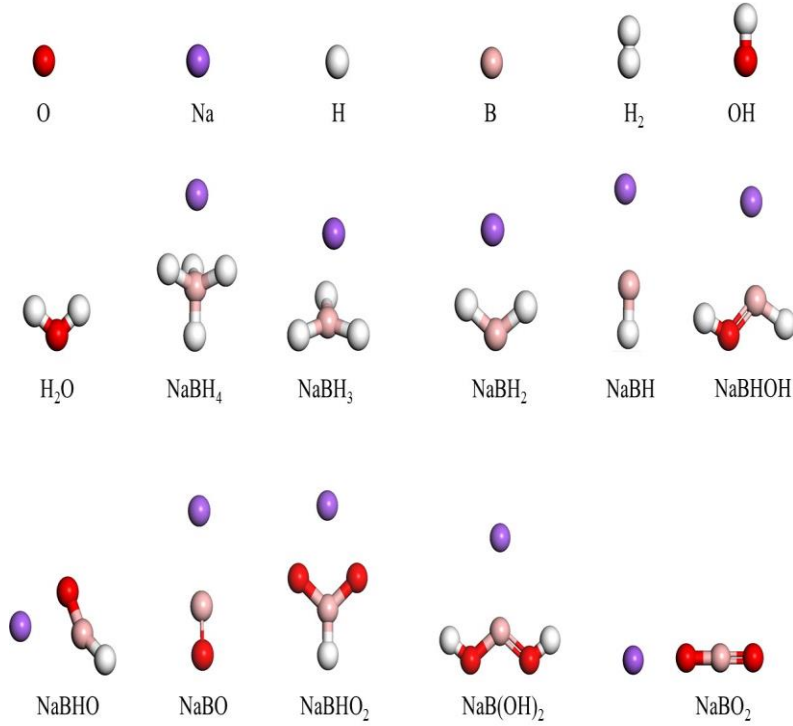


Tepkime sonunda 432 kJ/mol enerji açığa çıkar. Aynı koşullarda Hidrojen gazının parçalanması için ise sisteme 432 kJ/mol enerji verilmesi gerekir. Bu tepkime Eş. 6.2’de verilmiştir.



Eş. 6.1 ve Eş. 6.2 tepkimeleri sonunda sistemden alınan veya sisteme verilen enerjiler reaksiyonun aktivasyon enerjisini belirlemektedir [98].

Katalizörsüz ortamda gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini artıran sebeplerin araştırılması için reaksiyon mekanizması içerisindeki her bir atomik ve moleküler yapıların minimum enerjili geometrileri oluşturuldu ve Şekil 6.1’de gösterildi.



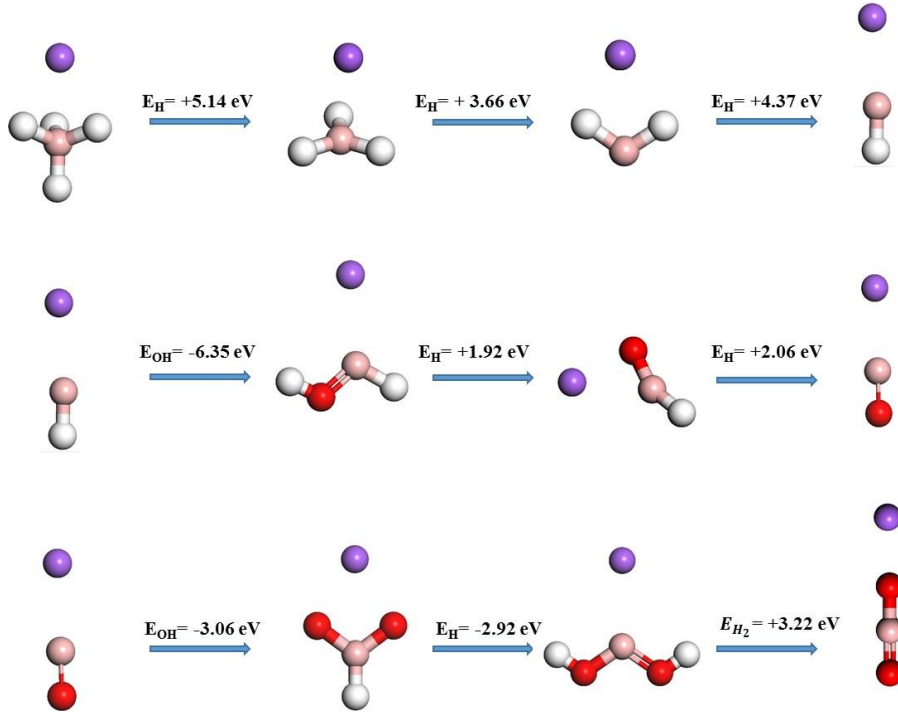
Şekil 6.1. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan atomik ve moleküler yapılar

Hesaplamalar P1 simetrlili 15×15×15 boyutlara sahip izole küpler içerisinde 500 eV kesilim enerjisi ve 3×3×3 k-nokta seti kullanılarak gerçekleştirildi. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşimler ultrasoft pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Optimizasyonlar sonucunda elde edilen toplam enerjiler Çizelge 6.1’de verildi.

Çizelge 6.1. Sodyum bor hidrürün reaksiyonu mekanizmasını oluşturan atomik ve moleküler yapıların toplam enerjileri

Atomik ve moleküler Yapılar	Toplam enerjiler (eV)
H	-13,62
B	-70,98
O	-432,29
Na	-1304,01
OH	-450,47
H ₂ O	-469,36
H ₂	-31,80
NaBH ₄	-1446,63
NaBH ₃	-1428,87
NaBH ₂	-1411,59
NaBH	-1393,58
NaB	-1376,12
NaHBOH	-1850,41
NaOBH	-1834,86
NaBO	-1819,18
NaHBO ₂	-2272,77
NaB(OH) ₂	-2289,27
NaBO ₂	-2258,79

Hidroliz reaksiyonu içerisindeki enerji alış verişleri yoluyla bir olası durumun bir diğer olası duruma geçmesi durumunda sisteme verilen veya sistemden alınması gereken enerjiler Çizelge 6.1’de verilen atomik ve moleküler yapıların toplam enerjileri yoluyla hesaplandı. NaBH₄ molekülünün NaBO₂’a dönüşmesi süreci Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Reaksiyon yolunun bir molekülden diğerine oluşması süreci

Şekil 6.2’de görülen E_H ve E_{OH} değerleri H atomu ve OH molekülünün reaksiyon boyunca bir molekülden koparılması veya yeni bağ oluşumları sırasında sisteme verilen veya sistemden alınan enerji miktarlarını göstermektedir. Örneğin NaBH_4 ’den tek bir H atomunun koparılması için gerekli enerji,

$$E_H \rightarrow E_{\text{NaBH}_4} - (E_{\text{NaBH}_3} + E_H) \quad (6.3)$$

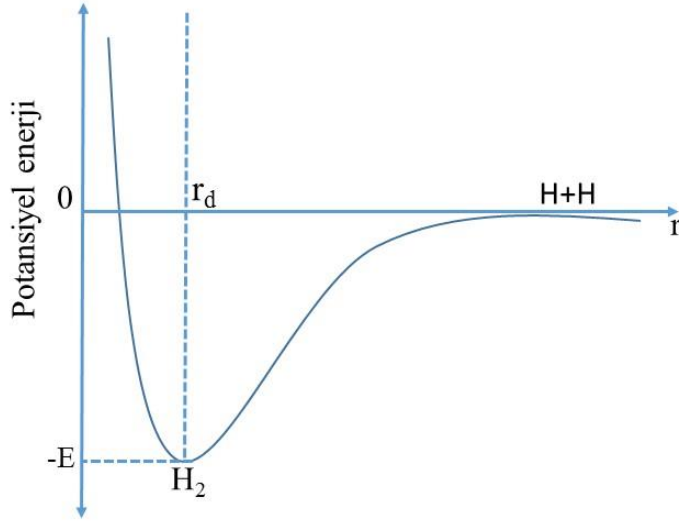
eşitliğiyle hesaplanır. Burada E, atom ve moleküllerin toplam enerjisidir. NaBH_4 molekülünden tek bir Hidrojen atomunun koparılması için gerekli enerji miktarı $E_H = +5,14 \text{ eV}$ olarak bulunur. Burada + ifadesi sisteme verilmesi gereken enerjiyi göstermektedir.

Bir diğer örnekte ise NaBH molekülüne OH molekülünün bağlanması için gerekli enerji,

$$E_{OH} \rightarrow E_{\text{NaHBOH}} - (E_{\text{NaBH}} + E_{OH}) \quad (6.4)$$

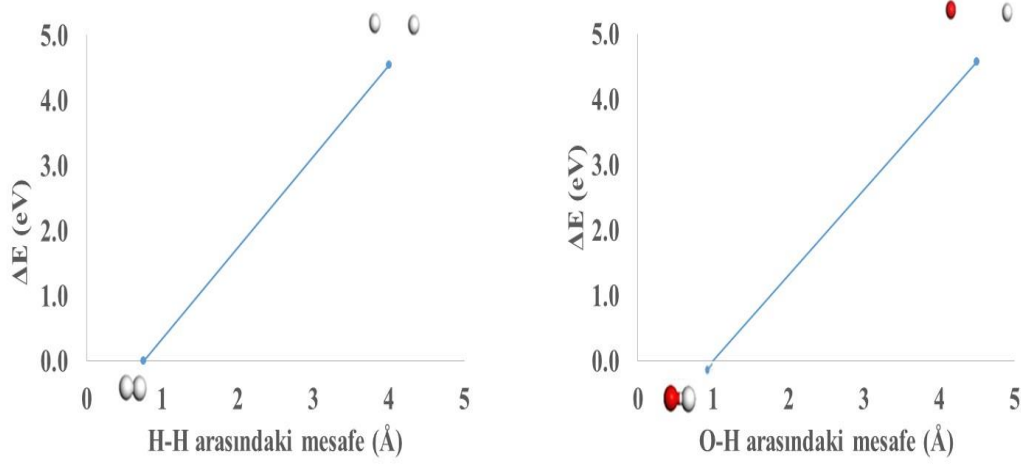
ile hesaplanır. Buna göre $E_{OH} = -6,35 \text{ eV}$ olarak bulunur. Burada – ifadesi sistemden alınması gereken enerjiyi ifade eder.

Reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası ara durumların diğer tamamlayıcı yapıları H_2 , OH ve H_2O moleküllerin ayrışma reaksiyonları moleküler potansiyele bağlı olarak açıklanabilir. İki atomlu sistemler için örnek ayrışma reaksiyonu Şekil 6.3’de gösterilmiştir.



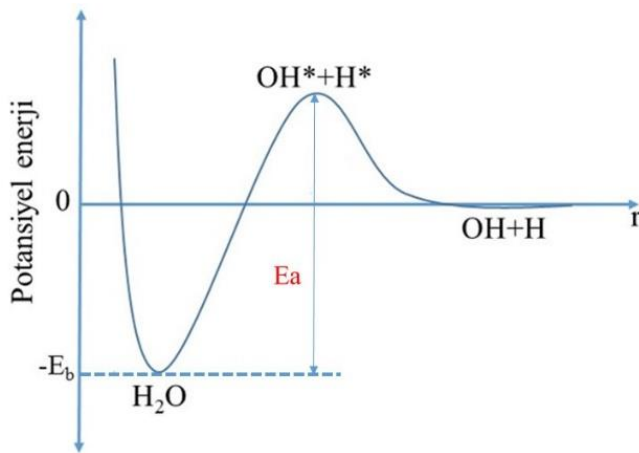
Şekil 6.3. H_2 molekülünün potansiyel enerjiye bağlı ayrışma reaksiyonunun şematik gösterimi

Potansiyel enerji eğrisi, atomlar arasındaki mesafeye bağlı olarak sistemin enerjisini göstermektedir. İki atom boş bağları yoluyla yüksek enerjili durumlarından daha düşük enerjili hal durumuna geçebilmek için birbirlerine doğru yaklaşırsa sistemin en temel minimum enerjili durumu potansiyel enerji eğrisi üzerindeki çukur bölgeye karşılık gelir. Burada r_d mesafesi denge durumundaki molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık ve E ise H_2 molekülüne tek bir H atomunun bağlanması için gerekli enerji miktarını gösterir. Ancak atomlar denge durumundaki r_d mesafesinden uzaklaştırılır ise aralarındaki kimyasal bağ zayıflar ve parçalanma reaksiyonu gerçekleşir. H_2 ve OH moleküllerinin parçalanma reaksiyonları Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



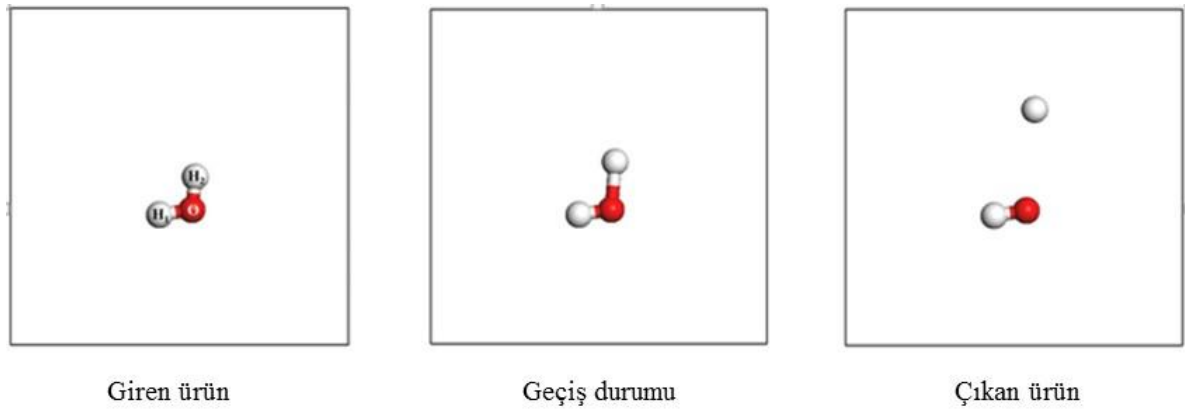
Şekil 6.4. H₂ ve OH moleküllerin parçalanma reaksiyonu

H₂ ve OH'ın parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi, reaksiyona giren minimum enerjili H₂ ve OH moleküllerinin reaksiyon sonunda ayrılan ürünler arasındaki bağıl enerji farkı kadardır. Şekil 6.4 (a) ve (b)'de reaksiyona giren ürünlerin toplam enerjisi P1 simetrik boş kutu içerisinde denge konumundaki H₂ ve OH moleküllerinin optimizasyonu ile elde edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin toplam enerjisi ise atomların birbirleriyle etkileşme mesafesinin dışında tutulması yolu ile gerçekleştirilen optimizasyonlar sonucunda bulundu. Elde edilen sonuçların deneysel olarak bulunan değerler ile uyumlu olduğu görüldü [99]. Üç atomlu sistemler için ayrışma reaksiyonları iki atomlu sistemlere göre daha farklıdır. H₂O molekülünü için potansiyel enerji eğrisi üzerindeki ayrışma reaksiyonu Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



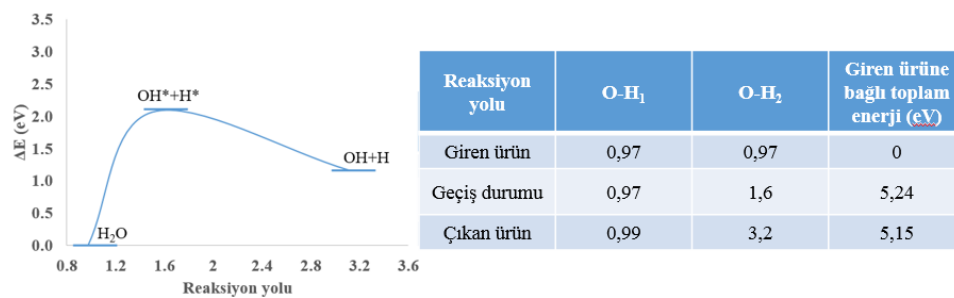
Şekil 6.5. H₂O molekülünün parçalanma reaksiyonu

Atomlar arasındaki potansiyele göre, denge durumundaki H_2O molekülünden tek bir H atomu ayrıldığında giren ürün ve reaksiyon sonunda oluşan $OH+H$ arasındaki bağıl enerji farkı, suya H atomunun bağlanması için gerekli E_b kadardır. Ancak reaksiyona giren ürünün reaksiyon sonunda $OH+H$ şeklinde parçalanabilmesi için sisteme E_a (aktivasyon enerjisi) enerjisi kadar bir enerji verilmesi gerekir. Bu enerji, geçiş durumu OH^*+H^* 'ın gerçekleşmesi için gerekli enerjidir. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları için reaksiyona giren ürün, geçiş durumu ve çıkan ürünler ve Şekil 6.6'da gösterildi.



Şekil 6.6. H_2O 'nun parçalanma reaksiyonunu oluşturan ara durumlar

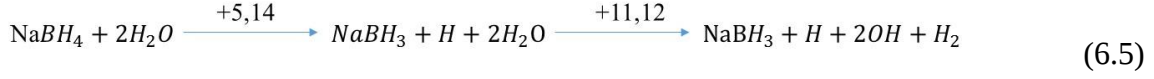
Tüm durumların toplam enerjisi P1 simetrlili izole küpler içerisinde gerçekleştirilen optimizasyonlar sonucunda elde edildi ve sonuçlar Şekil 6.7'de gösterildi.



Şekil 6.7. Suyun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi

Şekil 6.7'de görüldüğü gibi reaksiyon sonunda ürünün oluşabilmesi için sisteme 5,24 eV enerji verilmesi gerekir. Sonuç olarak atomik ve moleküler yapıların toplam enerjileri kullanılarak reaksiyon ara durumlarını oluşturmak mümkündür. Örneğin etkileşmemiş $NaBH_4 + 2H_2O$ 'nun enerjisi Çizelge 6.11'de verilen toplam enerjiler yoluyla hesaplanabilir. Bu yöntem kullanılarak reaksiyona giren ürünlerin bozunmasına bağlı

olarak ortaya çıkan iki olası ara durum için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerjileri Eşt 6.5’de verilmiştir.

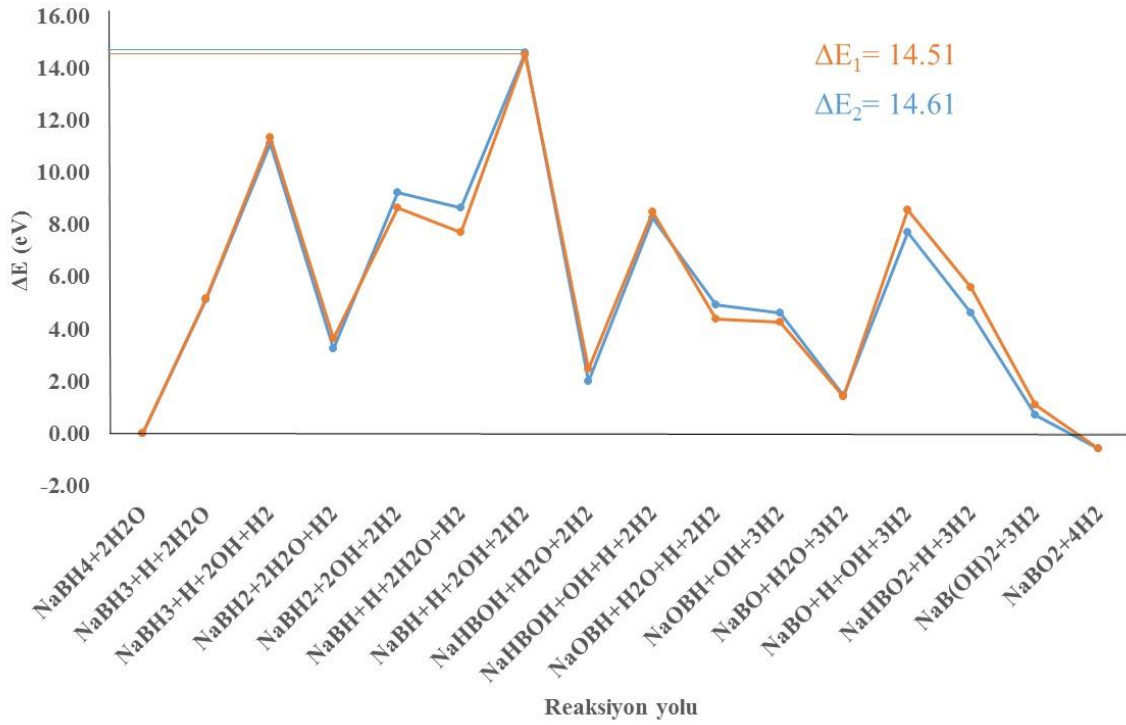


Eşt 6.5’de 1 numaralı tepkime reaksiyon giren ürünlerden tek bir H koparılması sonucunda farklı bir olası ara durumun oluşması için gerekli aktivasyon enerjisi miktarını göstermektedir. Böyle bir tepkimenin gerçekleşmesi için sisteme +5,14 eV enerji verilmesi gereklidir. İhtiyaç duyulan bu enerji miktarı Eşt. 6.3’de hesaplanan NaBH_4 molekülüne tek bir H atomunun bağlanması gerekli enerji miktarı ile hesaplanabilir. Temel durumdan 2 numaralı olası durumun gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerjisi Şekil 6.4 (a)’da verilen H_2 molekülünün bağlanma enerjisi ve Şekil 6.7’de gösterilen H_2O ’nun parçalanması için gerekli enerji miktarları yolu ile hesaplanabilir. Reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası tüm durumların aktivasyon enerji hesaplamalarında bu şekilde bir model oluşturmak mümkündür. Bu model kullanılarak etkileşmemiş durumdaki olası tüm durumlar için hesaplanan enerjiler Çizelge 6.2’de geometrik optimizasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmak üzere verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası durumların geometrik optimizasyon ve toplam enerji sonuçlarına göre elde edilen aktivasyon enerjileri

Reaksiyon mekanizmasının oluşturan tüm olası durumlar	Geometrik optimizasyon yoluyla elde edilen toplam enerjiler (eV)	Girdi ürünü ile ara durum arasındaki bağıl enerji farkı (eV)	Toplam yoluyla elde edilen sonuçlar (eV)	Girdi ürünü ile ara durum arasındaki bağıl enerji (eV)
$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-2385,73	0	-2385,36	0
$\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2380,70	5,14	-2380,22	5,14
$\text{NaBH}_3 + \text{H} + 2\text{OH} + \text{H}_2$	-2374,40	11,12	-2374,24	11,33
$\text{NaBH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2382,09	3,25	-2382,11	3,65
$\text{NaBH}_2 + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	-2377,09	9,23	-2376,13	8,64
$\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2378,02	8,63	-2376,73	7,72
$\text{NaBH} + \text{H} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	-2371,12	14,61	-2370,75	14,51
$\text{NaHBOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	-2383,27	1,99	-2383,37	2,46
$\text{NaHBOH} + \text{OH} + \text{H} + 2\text{H}_2$	-2377,25	8,25	-2377,11	8,48
$\text{NaOBH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 2\text{H}_2$	-2381,36	4,91	-2380,45	4,37
$\text{NaOBH} + \text{OH} + 3\text{H}_2$	-2381,46	4,63	-2380,73	4,27
$\text{NaBO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	-2384,34	1,43	-2383,93	1,39
$\text{NaBO} + \text{H} + \text{OH} + 3\text{H}_2$	-2377,15	7,69	-2377,67	8,58
$\text{NaHBO}_2 + \text{H} + 3\text{H}_2$	-2380,13	4,62	-2380,74	5,60
$\text{NaB(OH)}_2 + 3\text{H}_2$	-2384,65	0,70	-2384,66	1,08
$\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$	-2386,34	-0,62	-2385,98	-0,61

Elde edilen sonuçlar Şekil 6.8’de karşılaştırıldı.



Şekil 6.8. Sodyum bor hidrürün katalizör varlığı olmadan gerçekleşen hidroliz reaksiyonunda iki farklı modele göre hesaplanan aktivasyon enerjisi

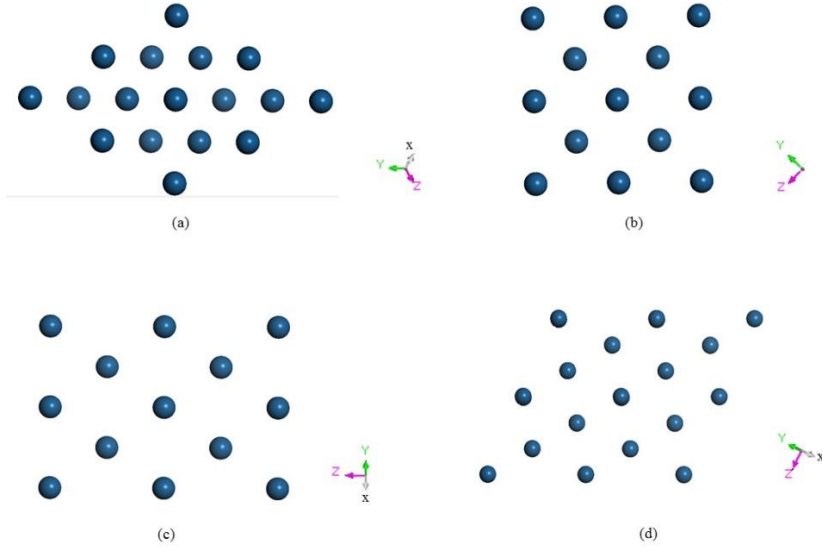
Şekil 6.8’de görülen ΔE_1 geometrik optimizasyon yoluyla elde edilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve ΔE_2 model hesaplamalar yoluyla hesaplanan reaksiyonun aktivasyon enerjisini göstermektedir. Geometrik optimizasyon ve model hesaplamalarına göre reaksiyonun aktivasyon enerjisi arasında önemli bir fark oluşmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre reaksiyona giren ürünlerden çıkan ürünlerin oluşması için reaksiyon içerisinde görülen olası ara durum geçişleri sırasında sistemden alınan veya sisteme verilen enerjilerin reaksiyonun aktivasyon enerjisini oluşturduğu belirlenmiştir. Her iki hesaplama yoluyla sistemin oluşum entalpileri $\Delta H_1 = -0,62$ ve $\Delta H_2 = -0,61$ olarak bulundu bu sonuçlar reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar katalizörlerin bulunmadığı durumlarda zamanla ortamdaki OH molekülü sayısının artmasına bağlı olarak reaksiyonun kısa bir süre içerisinde durduğunu göstermektedir. Şekil 6.8’de görülmektedir ki, OH molekülü içeren olası durumların oldukça yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmaları ihtiyaç duyulan bu enerjinin reaksiyonun kendi dinamikleri içerisinde karşılanamadığını göstermektedir.

7. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA PLATİN YÜZEYLERİNİN KATALİTİK ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Bu bölümde sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda kullanılan geçiş metallerinden Platinin farklı kristal yüzeylerinin hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisine etkisi belirlenmiştir. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan CASTEP paket programı ile yapılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile belirli yaklaşımlar altında katalizör yüzeylerinin modellenmesi ve yüzey molekül etkileşimleri incelenmiştir. Reaksiyon mekanizmasını oluşturan her bir olası durumun Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde geometrik optimizasyonları gerçekleştirilerek tüm yüzeylerin reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim belirlenerek sonuçlar katalizörsüz ortamın aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılmıştır.

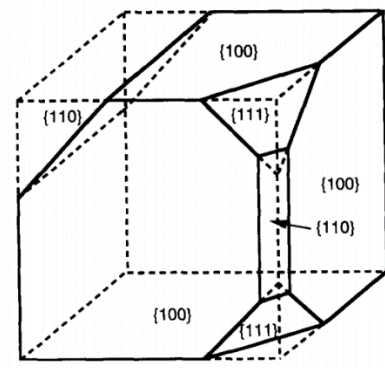
7.1. Platin

Yüzey üzerindeki katalitik süreçler ile ilgili ilk çalışmalar 1800'lü yılların başında Johann Wolfgang Döbereiner tarafından Oksijen ve Hidrojen gazlarının platin yüzeyleri ile reaksiyon vermesinin keşfedilmesi ile başlamıştır. Platin katalitik süreçlerde oldukça yüksek aktivite sergilemesi sebebiyle petrokimyasal endüstri ve yakıt pillerinde kullanılmaktadır [101]. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda kullanılan platin katalizörü üzerinde farklı doğrultularda pek çok yüzey yapılanması bulunmaktadır. Bu yüzeylerin tanımlanabilmesi için evrensel olarak kabul görmüş bir gösterime ihtiyaç duyulur. Bu gösterim için katının birim hücresinin eksenlerinin kesiştiği noktaları tanımlamak farklı doğrultularda kesilen yüzeyleri tanımlamak için yeterlidir. Bu kesişim noktalarının terslerini en küçük yapan ölçekler *Miller indisi* olarak adlandırılır [102]. Şekil 7.1'de farklı indislere sahip platin yüzeyleri gösterilmiştir.



Şekil 7.1. (a) Pt(111), (b) Pt(100), (c) Pt(110) ve (d) Pt(210) yüzeylerinin üstten görünüşleri

Şekil 7.1 (a)'da gösterilen (111) düzlemi birim hücrenin x, y ve z eksenini 1'de keser. Bu düzlemin vektörel gösterimi $[1,1,1]$ köşeli parantez ile gösterilir. Bu kesişme noktalarının terslerinin alınması $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{1}\right)$ sonucunda (111) yüzey düzlemi elde edilir [63]. Diğer yüzey düzlemleri de bu temelde gösterilerek belirlenir. Yüzey yönelimini belirleyen Miller indisleri (hkl)'den en az birisi 1'den büyük ise bu yüzeyler yüksek indeksli yüzeylerdir [103,104]. Buna göre Şekil 7.1 (a), (b) ve (c)'de platinin düşük indeksli yüzeyleri, (d)'de yüksek indeksli yüzeyi göstermektedir. Yüzeylerin katalitik aktivitesinin belirlenebilmesi için yapılan literatür çalışmaları düşük indeksli Pt(111), Pt(100) ve Pt(110) yüzeylerinin kübik yapıda bir platin nanoparçacığının geniş ölçekli yüzey alanlarını oluşturduğunu göstermektedir. Kübik yapıda bir platin nanoparçacığı Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Kübik bir platin nanoparçacığı çevreleyen yüzey yapıları [105]

Bu yüzeyler platin katalizörünün katalitik aktivitesini belirleyen ve diğer yüksek indeksli yüzeylerin aktiviteleriyle karşılaştırılmasına olanak sağlayan önemli yüzeylerdir. Platinin yüksek indeksli yüzeylerinin sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi ile ilgili literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle platinin yüksek indeksli yüzeyleri arasında Pt(210) yüzeyinin katalitik aktivitesi ile platinin düşük indeksli Pt(111), Pt(100), Pt(110) yüzeyleri karşılaştırılarak sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişim belirlenmiştir. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) 2×2 süper hücre yüzeylerinin temel parametreleri Çizelge 7.1’de verildi.

Çizelge 7.1. Platin yüzeylerinin özellikleri

Yüzey	Yüzey boyutları	Yüzey atomlarının koordinasyon sayısı
Pt(111)	a=2,83, b=2,83	9
Pt(100)	a=2,83, b=2,83	8
Pt(110)	a=4,00, b=2.83	7
Pt(210)	a=4,00, b=4,9	6

Yüzey geometrileri incelendiğinde Pt(111) yüzeyi koordinasyon sayısına bağlı olarak en yüksek atom yoğunluğuna sahip olması sebebiyle diğer yüzeyler arasında en kararlı olan yüzeydir. Yüzey geometrileri ve yüzey atomlarının koordinasyon sayılarındaki değişimlere bağlı olarak yüzeylerin sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişimlerin belirlenmesi için bu aşamadan sonra yüzey molekül hesaplamalarına geçilmiştir.

7.2. Hesaplamalı Yöntemler

Bu bölümde yoğunluk fonksiyonel teorisi temel alan CASTEP programı kullanılarak platin kristalinin örgü parametresi, hesaplamalarda kullanılacak kesilim enerjisi ve k nokta setleri belirlendi. Yüzeylerin oluşturulması için temel parametreler detaylı bir şekilde anlatıldı. Daha sonra sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu oluşturan atomik yapıların yüzeylerin aktif bölgeleri ile minimum enerji ile etkileştiği denge konumları belirlendi ve yüzey potansiyel enerji haritaları oluşturuldu. Reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası durumların Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri ile denge konumlarında etkileşmelerine bağlı olarak her yüzeyin reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı

değişim belirlendi. Yüzey molekül hesaplamaları için 500 eV kesilim enerjisi ve $3 \times 2 \times 1$ k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşmeler için Ultrasoft Pseudopotansiyeli tanımladı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. GGA-PW91 fonksiyoneli yüzey molekül etkileşmelerinin doğasını diğer fonksiyonellere göre daha iyi tanımladığı için kullanıldı.

7.3. Optimizasyon Kriterlerinin Belirlenmesi

Yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan CASTEP paket programı algoritması minimum enerjili konfigürasyonları 4 ayrı kalite seçimi ile optimize etmektedir. Kalite seçimleri algoritma içerisindeki enerji, maksimum kuvvet ve yer değiştirme gibi yakınsaklık kriterlerinin hassasiyetine göre değişmektedir. Bu nedenle optimizasyon kriterlerinin belirlenebilmesi için platin birim hücresi 4 ayrı kalite seçimi ile optimize edildi ve elde edilen veriler Çizelge 7.2’de verildi.

Çizelge 7.2. Platin birim hücresinin farklı kalite seçimlerine göre optimizasyon sonuçları

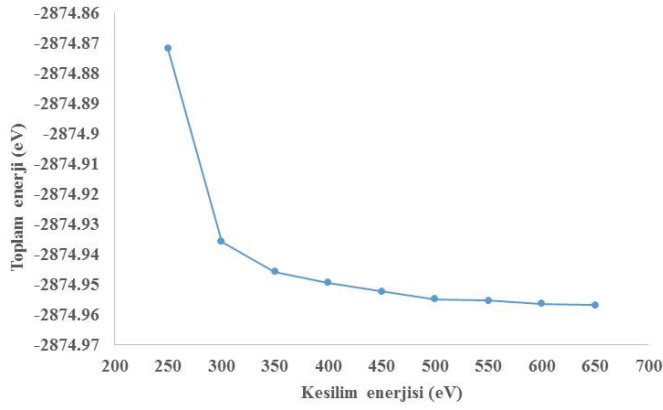
Kalite seçimi	Toplam enerji (eV)
Coarse	-2874,87
Medium	-2874,95
Fine	-2874,96
Ultra fine	-2874,97

Çizelge 7.2’de görüldüğü gibi Medium, Fine ve Ultra-Fine seçimleri arasında toplam enerjiler karşılaştırıldığında önemli bir fark görülmemiştir. Bu nedenle hesaplama kriteri olarak Fine seçimi uygun görüldü.

7.4. Platin Örgü Parametresinin Belirlenmesi

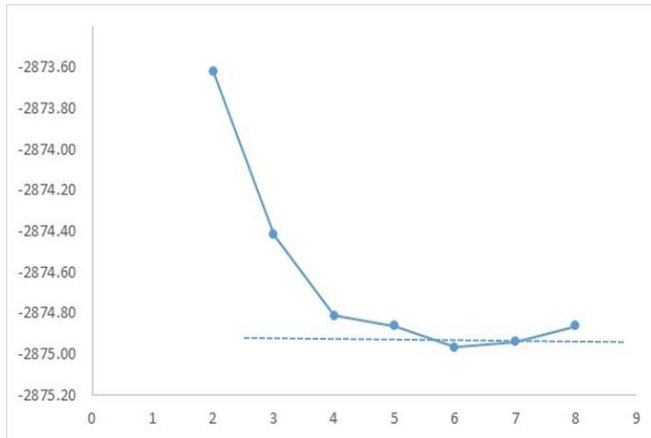
Bir katının kristal yapısının tanımlanabilmesi için kristali oluşturan atomların uzaysal koordinatları veya konumlarının tarif edilmesi gerekir. Bunu yapabilmek için ihtiyaç duyulacak tek parametre yapının örgü parametresidir. Örgü parametresinin belirlenmesi ile kristal yapıyı oluşturan atomların uzaysal koordinatları atom setleri ile ifade edilir ve bu setlerin uzayı üç boyutta uzayı doldurması ile kristal yapı elde edilir. Platinin örgü

parametresi hesaplamaları için öncelikle kesilim enerjisi ve hesaplamalarda kullanılacak k-nokta setleri belirlendi. Birim hücre farklı kesilim enerjisi değerleri kullanılarak optimize edildi ve hesaplama sonuçları Şekil 7.3’de gösterildi.



Şekil 7.3. Platin birim hücrenin farklı kesilim enerji değerlerine göre elde edilen toplam enerjileri

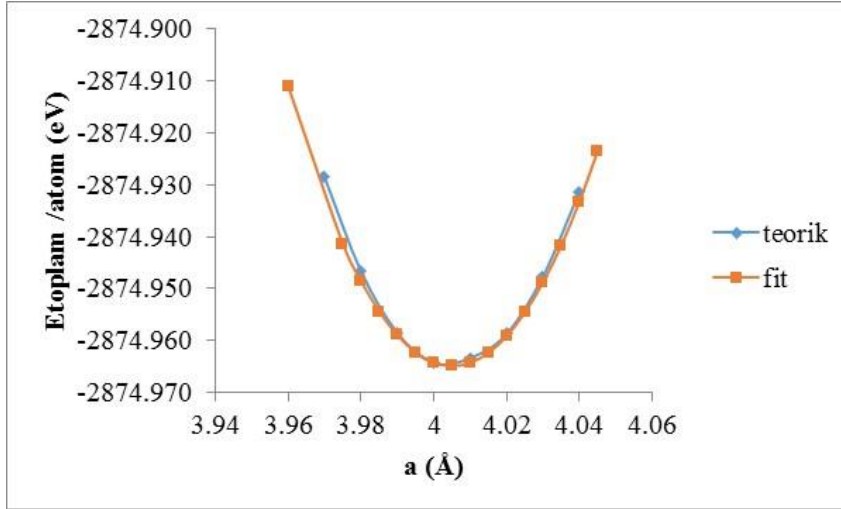
Şekil 7.3’e göre hesaplamalar için 500 eV kesilim enerjisi değerinin kullanılması yeterli bulundu. Daha sonra elde edilen bu kesilim enerjisi değeri sabit tutuldu ve hesaplamalarda kullanılacak k-nokta seti belirlendi. Şekil 7.4’de birim hücrenin farklı k-nokta setlerine göre yapılan optimizasyon sonuçları gösterildi.



Şekil 7.4. Platin birim hücrenin farklı k-nokta seti değerlerine göre elde edilen toplam enerjileri

Elde edilen sonuçlara göre $6 \times 6 \times 6$ k nokta seti uygun bulundu. Kor elektronları ile valans elektronları arasındaki etkileşimler ultrasoft pseupotansiyel tanımlandı ve değiş tokuş

korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Birim hücrenin toplam enerjisi örgü sabiti a 'nın bir fonksiyoneli olarak hesaplandı. Buna göre verilen tahmini a değerlerinin optimizasyonları sonucunda elde edilen toplam enerjiler Şekil 7.5'de gösterildi.

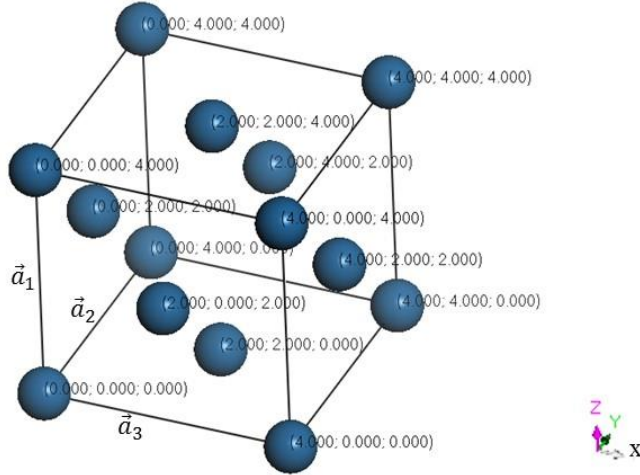


Şekil 7.5. Platinin örgü parametresinin belirlenmesi

Teorik olarak hesaplanan örgü parametresi Birch Murnaghan yöntemi kullanılarak Eş. 7.1'de verilen denkleme göre fit edilerek platinin örgü parametresi hesaplandı [63].

$$E_{toplam} = E_0 + \beta(a - a_0)^2 \quad (7.1)$$

Burada, E_0 birim hücrenin minimum enerjisi, β fit parametresi, a tahmini verilen örgü parametre değeri ve a_0 hücrenin denge durumunda elde edilen örgü parametresini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre platinin bulk modülü 245 GPa olarak hesaplandı. Bu değer deneysel olarak bulunan değer ile uyumlu olduğu görüldü [107]. Eş. 7.1 kullanılarak platinin örgü parametresi 4,00 Å olarak bulundu. Bu sonuç deneysel olarak bulunan 3,92 Å ile uyumlu olduğu görüldü [108]. Optimize edilen birim hücre Şekil 7.6'da gösterildi.

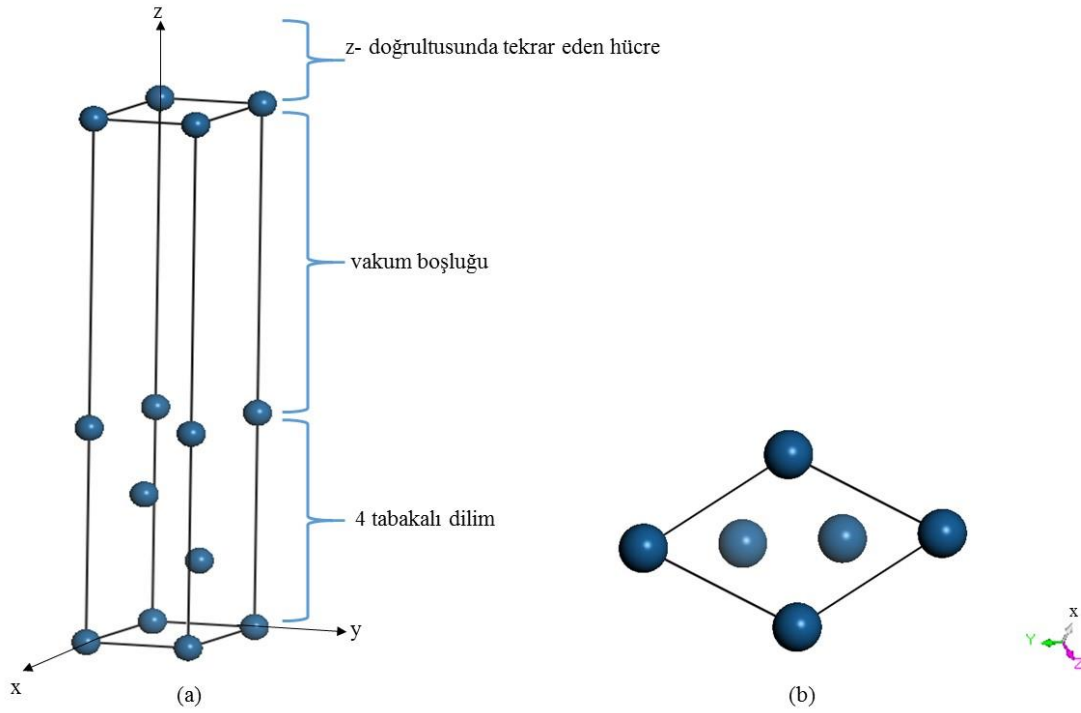


Şekil 7.6. Platinin birim hücrelerini oluşturan atomların uzaysal koordinatları

Birim hücrenin örgü parametresinin belirlenmesi ile platinin kristal yapısını oluşturan atomların uzaysal koordinatları tarif edilebilmektedir. Şekil 7.6'da gösterilen platinin örgü yapısı yüzey merkezli kübik bir yapıdır. Örgü vektörleri $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ ve aralardaki açılar 90° dir.

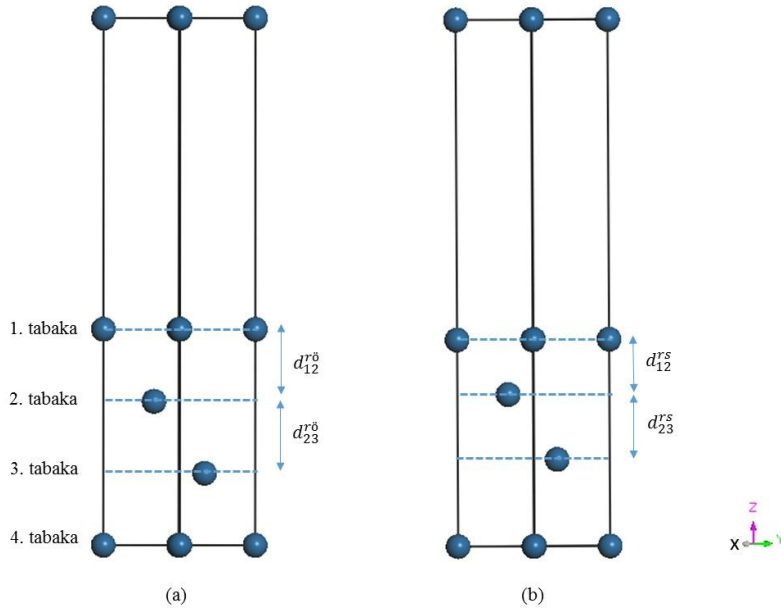
7.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Yüzeylerin Modellenmesi

İdeal bir yüzey iki boyutta sonsuz ancak yüzey normali boyunca sonlu bir yapıdır [63]. Katı bir malzemeden bir yüzeyin oluşturulması için katının farklı doğrultularda kesilmesi gerekir. Katı bir yüzeyin yoğunluk fonksiyonel teorisine göre modellenmesi için katıyı temsil eden birim hücreye periyodik sınır şartları uygulanarak süper hücre oluşturulur. Yüzeyi temsil eden bu süper hücrenin şematik görüntüsü Şekil 7.7'de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. Periyodik sınır şartları uygulanarak katı bir yüzeyi tanımlayan süper hücrenin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü

Süper hücreyi oluşturan atomlar uzayı x ve y doğrultularında doldururlar ancak z doğrultusundaki uzay boş kalır. Periyodik olarak tekrar eden süper hücreleri birbirinden ayıran bu boş uzaya vakum uzayı adı verilmektedir. Yeterli büyüklükte tanımlanan vakum uzayı ile bir dilimin üst tabakası ile diğer dilimin alt tabakasında bulunan atomların etkileşimleri ortadan kaldırılır. Şekil 7.7 (a)'da gösterilen süper hücrenin uzayı üç boyutta doldurması ile katı bir yüzeyin tanımlandığı bu model ideal dilim modeli olarak adlandırılır. Katıların yüzey morfoloji kristal yapılarından oldukça farklıdır. İdeal bir dilim modelinin tanımladığı süper hücre yüzeyini oluşturan atomlarının kristal haldeki durumlarına göre koordinasyon sayılarının düşmesi yüzeye yakın tabakalar arasındaki uzaklıkların değişmesine sebep olur [63]. Bu olayı karakterize edebilmek için birim hücreden kesilmiş dört tabakalı ideal bir dilim modelinin rahatlamadan önce ve rahatlamadan sonra atomların konumları Şekil 7.8'de gösterilmiştir.



Şekil 7.8. Örnek dilim modelinde tabakalar arası rahatlamaların gösterimi

Şekil 7.8 (a)'da gösterilen ideal dilim modelinin 1. tabaka atomları yüzey atomlarını 4. tabaka atomları ise en alt tabaka atomlarını temsil etmektedir. Dilim modelini oluşturan tabakalar için (rahatlama miktarları, rahatlama öncesi 1. ve 2. tabaka arasındaki mesafe $d_{12}^{r\ddot{o}}$, 2. ve 3. tabaka arasındaki mesafe $d_{23}^{r\ddot{o}}$, rahatlama sonrası 1. ve 2. tabaka arasındaki mesafe $d_{12}^{r\ddot{s}}$ ve 2. ve 3. tabaka arasındaki mesafe $d_{23}^{r\ddot{s}}$ ile gösterilmiştir) Şekil 7.8 (a)'da gösterilen dilim içerisindeki atomlar kristal haldeki pozisyonlarında oldukları için tabakalar arasındaki mesafeler $d_{12}^{r\ddot{o}}$ ve $d_{23}^{r\ddot{o}}$ eşittir. Yüzey rahatlaması gerçekleştiğinde yüzey atomlarının boş bağlarını bir diğer yüzey atomunun boş bağları ile doyurabilmek için yüzey normali doğrultusunda hareket etmesi Şekil 7.8 (b)'de gösterildiği gibi yüzeye yakın tabakalar arasındaki mesafelerin değişmesine sebep olur. Yüzey atomlarının yer değiştirmelerine bağlı olarak en temel minimum enerjili yüzey geometrisinin elde edilmesi için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Yüzey rahatlama miktarları ve yüzey enerjisi hesaplamaları ile minimum enerjili yüzey geometrilerine karar verilebilir. Her iki yaklaşımda da tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak yapılan optimizasyon sonuçlarının birbirlerine göre iyi bir yakınsaklık sergilemesi durumunda ideal dilim modelini oluşturan tabaka sayısına karar verilebilir. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeylerinin minimum enerjili yüzey geometrilerinin elde edilmesi için öncelikle yüzey rahatlama miktarları belirlendi. Hesaplamalar için yüzeylerin 3, 4 ve 5 tabakalı ideal dilim modelleri oluşturuldu. Tüm dilim modellerinin üstten üç tabakasında bulunan atomların optimizasyon boyunca hareket etmelerine müsaade edilirken alt katman atomları kristal

pozisyonlarında sabit tutuldu. Optimize olmuş tabakalar arasındaki rahatlama miktarları Çizelge 7.3’de verildi.

Çizelge 7.3. Farklı kalınlıklara sahip Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT ile hesaplanmış tabakalar arası rahatlama miktarları

Tabaka sayısı	d_{12}^{rs}, d_{23}^{rs} (Å)							
	Pt(111)		Pt(100)		Pt(110)		Pt(210)	
	d_{12}^{rs}	d_{23}^{rs}	d_{12}^{rs}	d_{23}^{rs}	d_{12}^{rs}	d_{23}^{rs}	d_{12}^{rs}	d_{23}^{rs}
3	0,81	0,87	1,94	1,93	1,33	1,32	0,81	0,88
4	0,89	0,89	1,95	1,99	1,20	1,62	0,87	0,90
5	0,85	0,92	1,96	1,99	1,19	1,54	0,89	0,93

Tüm yüzeylerin tabakalar arası rahatlama sonuçlarına göre göre, Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için 4 tabakalı ideal dilim modelinin kullanılması yeterli bulundu. Daha sonra tüm yüzeylerin 4 tabakalı ideal dilim modellerinin tabakalar arası rahatlama miktarlarının yüzdesel değişim miktarları,

$$\Delta_{xy}(\%) = \frac{d_{xy}^{r\ddot{o}} - d_{xy}^{rs}}{d_{xy}^{r\ddot{o}}} \quad (7.1)$$

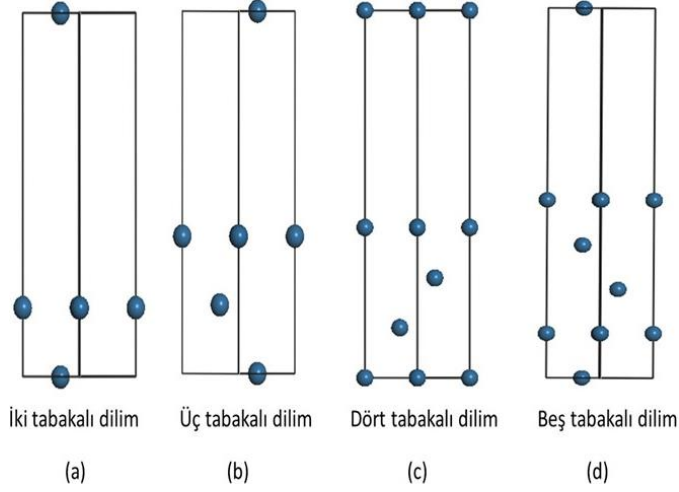
ile hesaplandı ve literatür ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar ve Çizelge 7.4’de verildi.

Çizelge 7.4. Dört tabakalı Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT ile hesaplanmış tabakalar arası rahatlama miktarlarının yüzdesel değişim miktarları

4 tabaka	Pt(111)		Pt(100)		Pt(110)		Pt(210)	
	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$
Bu çalışmada	+0,7	-0,09	-2,7	-0,6	-17	12	-0,6	-3,2
DeneySEL [109]	1,5±1,0	-	-	-	-	-	-	-
Teorik [109,110]	+1,08	-0,03	-2,6	-0,5	-17,17	8,82	-1,6	-

Çizelge 7.4’de görülen negatif sayılar tabakalar arasındaki sıkışmayı, pozitif sayılar ise genişlemeyi ifade etmektedir. Çizelge 7.4’e göre tüm yüzeyler için 4 tabakalı dilim modellerinin yüzey rahatlama miktarlarının literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Minimum enerjili yüzey geometrilerinin elde edilmesi için diğer yaklaşım metodu ise yüzey enerjisi hesaplamalarıdır. Bu yaklaşımda yüzey rahatlama miktarı hesaplamalarına benzer olarak

tabaka sayılarının artırılması yoluyla minimum enerjili yüzey geometrilerine karar verilebilir. Şekil 7.9'da farklı tabaka sayılarına sahip ideal dilim modelleri gösterilmiştir.



Şekil 7.9. Farklı kalınlıklara sahip ideal dilim modelleri

Şekil 7.9 (a)'da iki tabakalı ideal bir dilim modeli gösterilmiştir. Alt tabaka atomları ile yüzey atomları arasındaki güçlü coulomb etkileşimleri yüzey enerjisinin artmasına ve yüzey atomlarının minimum enerjili bölgelere yerleşmelerine engel olmaktadır. Bu etkileşmeyi minimize edebilmek için Şekil 7.9 (b), (c) ve (d)'de gösterildiği gibi tabaka sayıları artırılarak alt tabaka atomları ile yüzey atomları arasındaki etkileşmeler minimize edilir. Minimum enerjili yüzey geometrisinin elde edilmesi için farklı optimizasyon kriterleri uygulanabilir. Örneğin Şekil 7.8'de görülen dört tabakalı ideal dilim modeli içerisindeki atomların minimum enerjili yüzey geometrilerinin elde edilmesi için dilim modeli içerisindeki atomların tümünün optimizasyon boyunca hareketine müsaade edilir veya alt tabaka atomlarının yüzey atomlarına olan uzaklığı etkileşme mesafesinin dışında ise bu atomlar kristal pozisyonlarına sabitlenir ve optimizasyon boyunca hareketlerine müsaade edilmez. Bu etkiler dikkate alınarak Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeylerinin minimum enerjili yüzey geometrilerinin elde edilmesi için tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak 3, 4 ve 5 tabakalı dilim modellerinin üstten iki tabakasında bulunan atomların optimizasyon boyunca hareketlerine müsaade edilirken alt tabaka atomlarının hareketine müsaade edilmedi ve her bir yüzeyin minimum enerjili yüzey geometrileri için yüzey enerjisi hesaplamaları Eş.7.2 ile hesaplandı.

$$\sigma = \frac{[E_{dilim} - nE_{kristal}]}{2A} \quad (7.2)$$

Burada E_{dilim} dilim modeli ile tanımlanan süper hücrenin toplam enerjisi, $E_{kristal}$ tek bir yüzey atomunun kristal yapıda sahip olduğu enerji, n dilim içerisindeki toplam atom sayısı ve A yüzey alanıdır [63]. Tüm yüzeylerin 3, 4 ve 5 tabakalı dilim modelleri için yapılan yüzey enerjisi hesaplama sonuçları literatür ile karşılaştırıldı ve Çizelge 7.5’de verildi.

Çizelge 7.5. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için YFT ile hesaplanmış yüzey enerjisi sonuçları

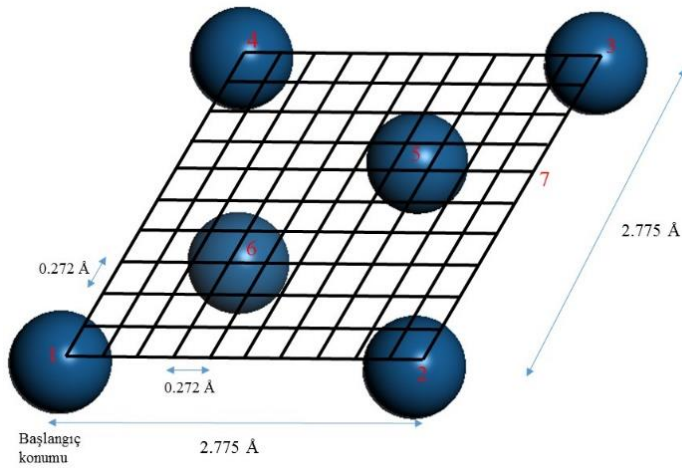
	$\sigma, \text{eV}/\text{\AA}^2$			
Tabaka sayısı	$\sigma, \text{Pt}(111)$	$\sigma, \text{Pt}(100)$	$\sigma, \text{Pt}(110)$	$\sigma, \text{Pt}(210)$
3	0,10	0,118	0,110	0,18
4	0,09	0,135	0,130	0,22
5	0,10	0,131	0,131	0,23
Deneyisel(109)	0,15	0,16	-	-
Teorik(110)	0,10	0,135	0,133	-

Çizelge 7.5’e göre Pt(111), Pt(100) ve Pt(110) ve Pt(210) yüzeylerinin dört tabakalı ideal dilim modellerinin hesaplamalar için yeterli olduğu görüldü. Her iki hesaplama metodu yoluyla elde edilen sonuçlara göre sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeylerinin katalitik aktivitelerinin belirlenebilmesi için yapılacak tüm hesaplamalarda dört tabakalı ideal dilim modelinin kullanılması uygun bulundu.

7.6. Yüzey Potansiyel Enerji Haritalarının Oluşturulması

Metal yüzeyler üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar moleküler yapıların parçalanması veya parçalanmış atomik yapıların yüzey üzerinde başka yapılar ile etkileşmesi sonucunda yeni bağ oluşumlarına sebep olmaktadır. Yüzeyin atomik ve moleküler yapılar üzerindeki etkisinin anlaşılması kimyasal reaksiyon süreçlerinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir. İdeal bir katalizörde olması gereken en temel özellik reaksiyona giren ürünlerin istenilen ürünü oluşturabilme yüzdesinin yüksek olmasıdır. Katalizör yüzeyleri ile etkileşen atomik ve moleküler yapılar arasında gerçekleşen adsorpsiyon(tutunma) süreçleri katalizörlerin aktiviteleri üzerinde önemli derecede rol oynamaktadır [111]. İdeal bir katalizör ile moleküler yapı arasındaki adsorpsiyonun ne çok güçlü ne de çok zayıf olması istenir. Yüzeye güçlü bir şekilde

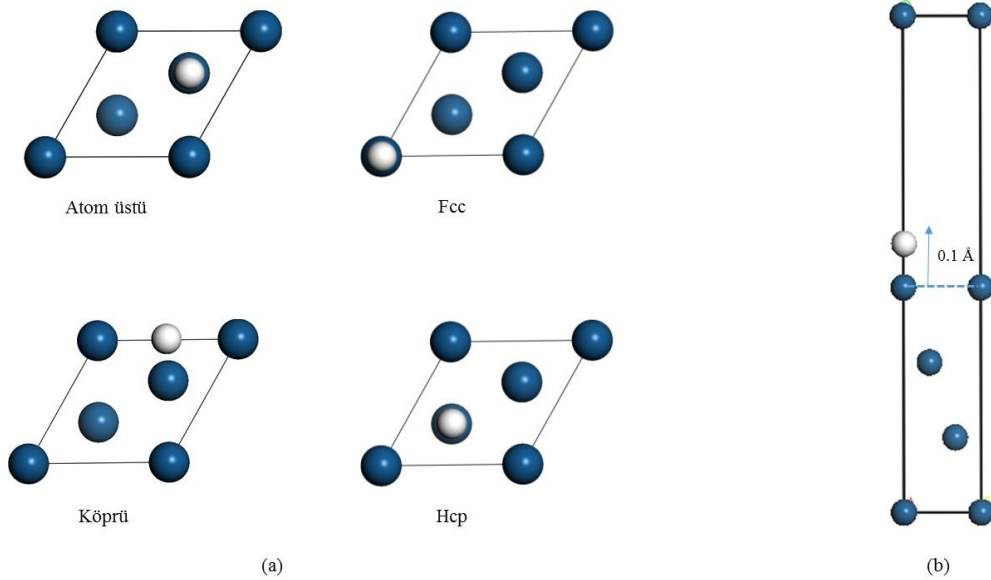
adsorbe olmuş yapıların yüzeyden uzaklaşabilmesi için yüksek enerjiler gereklidir. Diğer taraftan yüzey ile molekülün zayıf etkileşmesi durumunda ise yüzey molekülü parçalayamaz ve reaksiyonun sonunda istenilen ürünün oluşma yüzdesi düşer. Tüm bu durumlar dikkate alındığında, yüzeylerin katalitik aktivitesinin belirlenebilmesi için kimyasal bir reaksiyon sürecini oluşturan atomik ve moleküler yapıların yüzey ile denge konumlarında etkileşmesi gereklidir. Ancak kompleks moleküler yapıların yüzey üzerindeki davranışlarının önceden bilinmesi oldukça zordur. Bu zorluğu ortadan kaldırabilmek için moleküler yapıları oluşturan atomik yapıların yüzey ile etkileşmelerine bağlı olarak oluşturulan yüzey potansiyel enerji haritaları, moleküler yapıların yüzey ile etkileşecekleri denge konumlarının bulunabilmesi için doğru başlangıç geometrilili konfigürasyonların oluşturulabilmesi açısından oldukça önemlidir. Sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası durumların yüzey ile denge konumunda etkileşecekleri bölgelerin belirlenebilmesi için atomik yapıların (Na, B, O ve H) yüzey potansiyel enerji haritaları oluşturuldu. Hesaplamalar için platinin (111) yüzeyi seçildi. Yüzey üzerinde tüm aktif bölgeleri içerisine alan 1×1 süper hücre oluşturuldu ve 100 eşit parçaya bölündü ve Şekil 7.10'da gösterildi.



Şekil 7.10. Pt(111) 1×1 süper hücre yüzeyi üzerindeki seçili bölge. Yüzey üzerindeki numaralandırılmış bölgelerden 1, 2, 3 ve 4 fcc, 5 atom üstü, 6 hcp ve 7 köprü bölgeleri göstermektedir.

Şekil 7.10'da görülen taralı bölgenin başlangıç ve bitiş noktaları yüzeyin fcc bölgesi olarak seçildi. İki fcc bölge arasındaki mesafe 10'a bölünerek hesaplama adımı $0,272 \text{ Å}$ kadar düşürüldü. Atomik yapıların yüzey üzerindeki denge konumlarının bulunması için seçili bölgenin 100 noktası üzerinde yatay ve dikine taramalar yapıldı. Dikine taramalar ile aktif

bölgelerin sadece z doğrultusu boyunca hareket etmesine izin verilen atomun üzerine etkiyen net kuvvetin sıfır olduğu mesafe belirlendi. Belirlenen bu uzaklık sabit tutularak bu kez yüzeyin sadece x ve y doğrultusu boyunca atomun hareket etmesine izin verilerek belirlenen 100 nokta üzerinde yatay taramalar yapıldı. Dikine ve yatay taramalara göre her üç doğrultu boyunca atoma etki eden net kuvvetin sıfır olduğu bölgeler atomun yüzey ile denge konumunda etkileştiği bölgelerdir. Yüzey potansiyel enerji haritalarının oluşturulması çalışmasına H atomu ile başlandı. Aktif bölgeler ile H atomu arasındaki denge konumlarının bulunması için H atomu aktif bölgeler üzerine ayrı ayrı yerleştirildi. Bu yerleşim konfigürasyonları Şekil 7.11 (a)'da gösterildi. H atomu aktif bölgelerin sadece z doğrultusunda Şekil 7.11 (b)'de gösterildiği gibi 0.1 Å hassasiyetle hareket etmesine izin verilerek maksimum ve minimum etkileşmelerin denge olduğu mesafeler belirlendi.



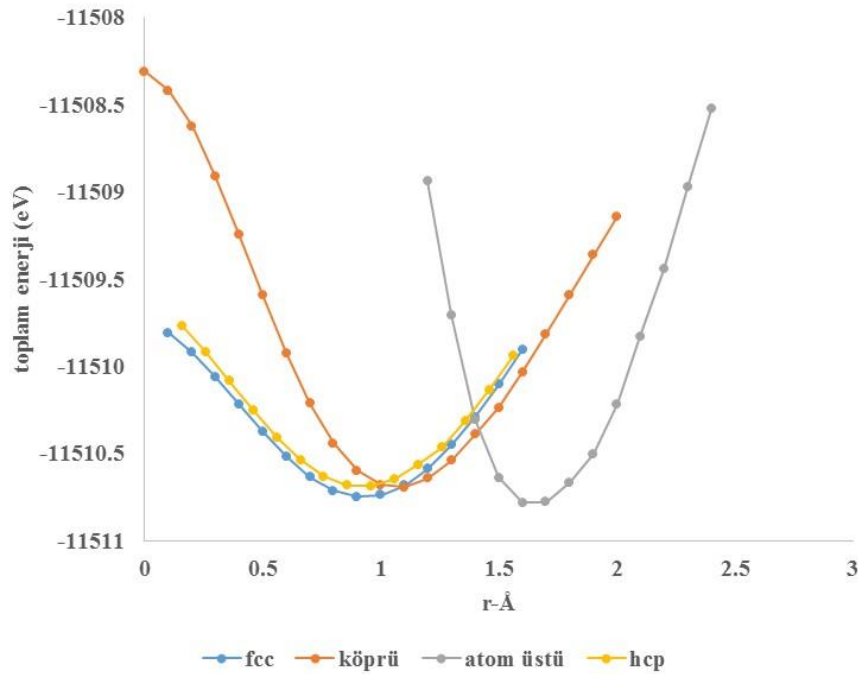
Şekil 7.11. (a) Aktif bölgeler üzerine yerleştirilen H atomunun üstten görünüşü ve (b) yüzeyden uzaklaştırılması.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6'da verildi.

Çizelge 7.6. Hidrojen atomunun dört aktif bölgeye göre dengede olduğu mesafeler ve toplam enerjileri

Aktif bölgeler	$d_{\text{Pt-H}}(\text{\AA})$	Toplam enerji (eV)
atom üstü	1,6	-11510,78
köprü	1,1	-11510,69
hcp	0,96	-11510,68
fcc	0,93	-11510,74

Aktif bölgelerin denge konumlarına bağlı toplam enerji grafikleri Şekil 7.12’de gösterildi.

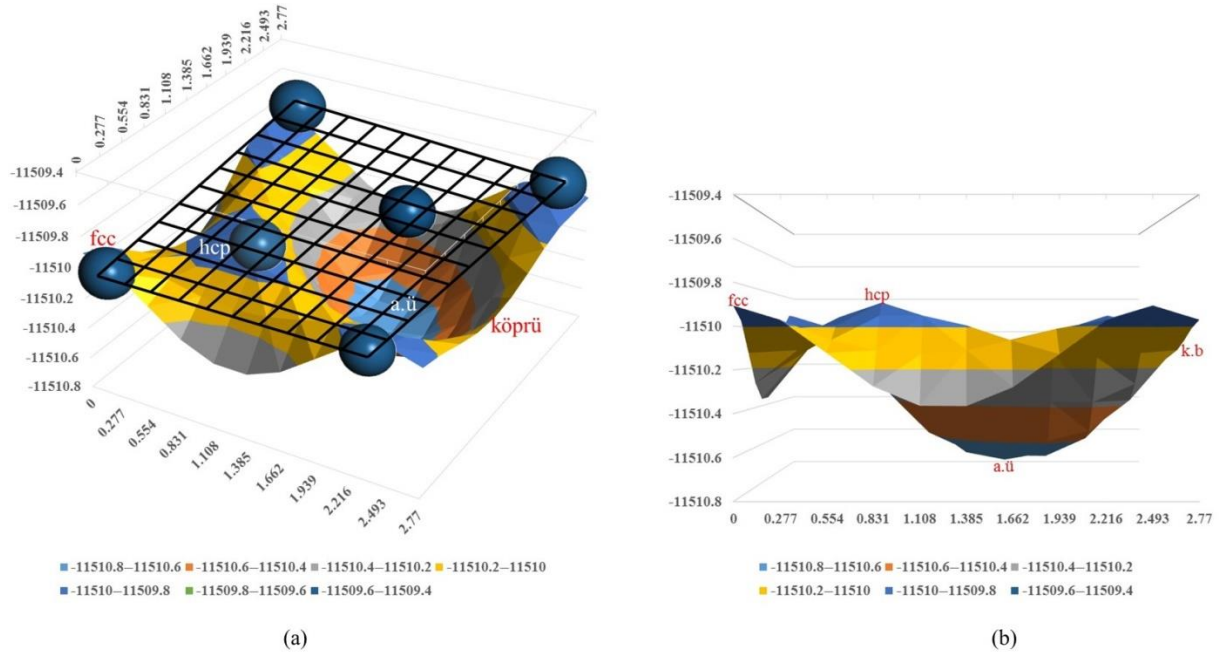


Şekil 7.12. H atomunun aktif bölgelere göre denge konumları ve toplam enerjileri

Aktif bölgelerin z doğrultusu boyunca H atomu üzerine etkiyen net kuvvetin sıfır olduğu denge konumu uzaklıkları belirlendikten sonra yüzey potansiyel enerji haritalarının oluşturulması aşamasına geçildi.

7.6.1. Pt(111) yüzeyi atom üstü bölge üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

Pt(111) yüzeyinin atom üstü bölgesi üzerinden yapılan dikine taramalar sonucunda H atomunun kararlı denge noktası yüzey düzlemine göre 1,6 Å olarak bulundu. Bu denge mesafesi sabit tutularak H atomuna yüzeyin sadece x ve y doğrultuları boyunca yüzey üzerinde belirlenen 100 nokta üzerinde hareket etmesine izin verilerek atom üstü bölgenin denge konumuna göre H atomunun kararlı ve kararsız denge noktaları bulundu ve Şekil 7.13’de verildi.



Şekil 7.13. Pt(111) yüzeyi üzerindeki atom üstü bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü

Şekil 7.13 (a) ve (b)’de Pt(111) yüzeyi üzerindeki aktif bölgeler ile H atomu arasındaki etkileşmelere göre oluşan yüzey potansiyel enerji haritasının yandan ve üstten görüntüsü görülmektedir. Harita üzerinde görülen çukur bölge H atomunun minimum enerji ile etkileştiği yüzeyin atom üstü bölgesidir. Atom üstü bölge ile H atomu arasındaki potansiyel minimum olduğu için H atomuna etkiyen net kuvvet sıfırdır. Bu nedenle yüzeyin atom üstü bölgeleri H atomu için kararlı denge noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde H atomunun maksimum enerjili etkileşme bölgeleri fcc, hcp

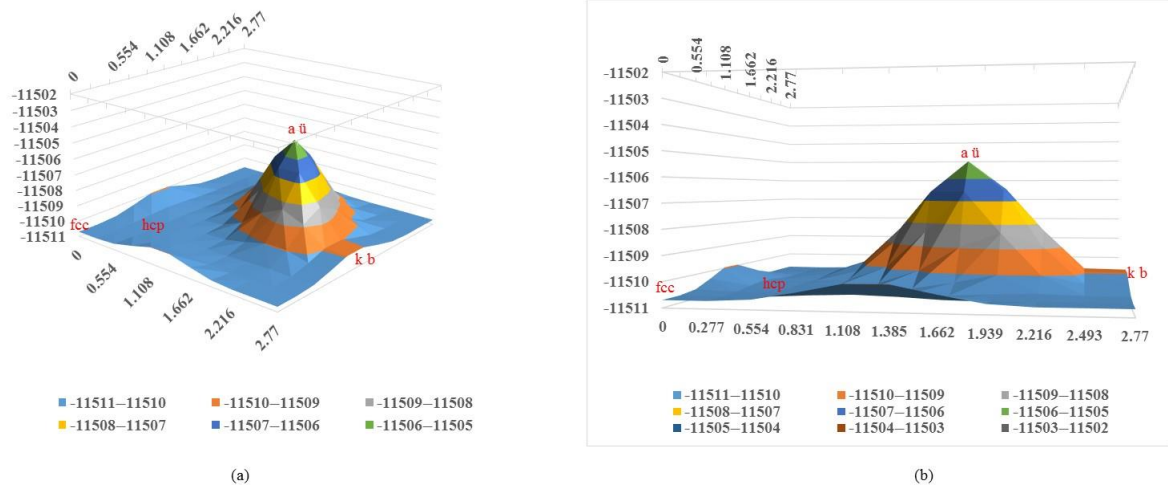
ve köprü bölgeleri ise kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7’de verildi.

Çizelge 7.7. Pt(111) yüzeyi üzerindeki atom üstü bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları

Atom üstü bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türü			
	fcc	hcp	köprü	atom üstü
Enerji durumu	maksimum	maksimum	maksimum	minimum
Denge durumu	kararsız	kararsız	kararsız	kararlı

7.6.2. Pt(111) yüzeyi köprü bölge üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

Köprü bölge ile H atomu arasındaki denge konumu uzaklığı yüzey düzlemine göre 1,1 Å olarak bulundu. Bu bölgenin denge mesafesi atom üstü bölge ile karşılaştırıldığında yüzeye daha yakın olduğu görülmektedir. Köprü bölge ile H atomu arasındaki denge konumu uzaklığı sabit tutularak yüzey düzleminin x ve y doğrultusu boyunca yapılan yüzey tarama sonuçları Şekil 7.14’de gösterildi.



Şekil 7.14 Pt(111) yüzeyi üzerindeki köprü bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü

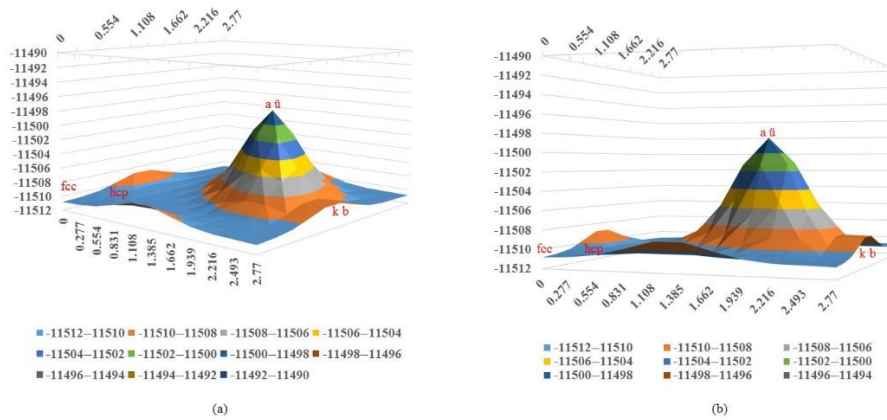
Şekil 7.14 (a) ve (b)'de mavi renk ile gösterilen bölgeler H atomunun minimum enerji ile etkileştiği yüzeyin fcc, hcp ve köprü bölgeleridir. Bu bölgeler H atomu için kararlı denge noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde H atomunun maksimum enerji ile etkileştiği haritada görülen tepe bölgesi yüzeyin atom üstü bölgesidir ve bu bölge H atomu için kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir

Çizelge 7.8. Pt(111) yüzeyi üzerindeki köprü bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları

Köprü bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşmenin türü			
	fcc	hcp	köprü	atom üstü
Enerji durumu	minimum	minimum	minimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız

7.6.3. Pt(111) yüzeyi fcc ve hcp üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

Yüzey üzerindeki son iki bölge yüzeyin fcc ve hcp bölgeleridir. Bu bölgelerin H atomu ile denge konumları birbirlerine göre oldukça yakın olması sebebiyle bu bölümde sadece fcc bölgenin yüzey potansiyel enerji haritası gösterilmiştir. Fcc bölge ile H atomu arasındaki denge konumu uzaklığı sabit tutularak yüzey düzleminin x ve y doğrultusu boyunca yapılan yüzey tarama sonuçları Şekil 7.15'de gösterildi.



Şekil 7.15. Pt(111) yüzeyi üzerindeki fcc bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritasının (a) üstten (b) yandan görünüşü

Şekil 7.15 (a) ve (b)'de fcc bölgenin yüzey tarama sonuçları köprü bölgenin denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9'da verildi.

Çizelge 7.9. Pt(111) yüzeyi üzerindeki fcc bölge ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçları

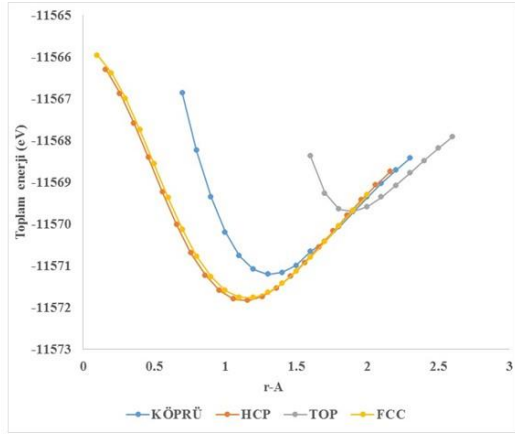
Fcc bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türü			
	fcc	hcp	köprü	atom üstü
Enerji durumu	minimum	minimum	minimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız

Benzer çalışmalar O, B ve Na atomları için yapıldı. Pt(111) yüzeylerinin aktif bölgeleri ile atomik yapıların denge konumlarına bağlı mesafeler Çizelge 7.10'da verildi.

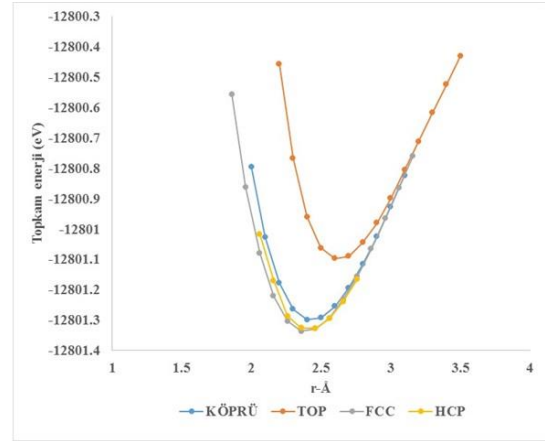
Çizelge 7.10. Pt(111) yüzeyinin aktif bölgeleri ile atomik yapılar arasındaki denge mesafeleri

Aktif bölgeler	$d_{\text{Pt-B}}(\text{\AA})$	$d_{\text{Pt-O}}(\text{\AA})$	$d_{\text{Pt-Na}}(\text{\AA})$
atom üstü	1,9	1,9	2,6
köprü	1,3	1,5	2,4
hcp	1,1	1,2	2,3
fcc	1,2	1,3	2,2

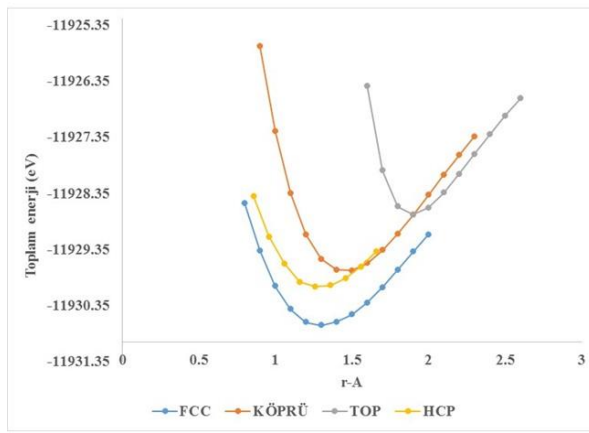
Aktif bölgelerin denge konumlarına bağlı grafikleri Şekil 7.16'da gösterildi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.16. (a) B, (b) Na ve (c) O atomlarının Pt(111) yüzeyinin aktif bölgelerine göre denge konumları ve toplam enerjileri

Şekil 7.16'a göre sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu oluşturan O, B ve Na atomlarının yüzey üzerinde H atomu ile benzer davranışlar sergilediği görülmektedir. Atomik yapıların aktif bölgelerin denge konumlarından yapılan yüzey tarama sonuçları Çizelge 7.11'de verildi.

Çizelge 7.11. Pt(111) yüzeyi üzerindeki aktif bölgeler ile O, B ve Na atomları arasındaki denge konumlarından yapılan yüzey tarama sonuçları

Atomik türlerin aktif bölgelere göre denge konumu	Yüzeyin aktif bölgelerine göre etkileşme türü			
	fcc	hcp	köprü	atom üstü
B, atom üstü	kararsız	kararsız	kararsız	kararlı
B, köprü	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
B, fcc, hcp	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, atom üstü	kararsız	kararsız	kararsız	kararlı
O, köprü	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, fcc, hcp	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
Na, atom üstü	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız
Na, köprü	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız
Na, fcc, hcp	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız

Elde edilen sonuçlara göre atomik yapıların yüzey üzerinde gördükleri ilk potansiyel çekim alanı yüzeyin atom üstü bölgesidir. Atom üstü bölgenin uyguladığı potansiyel çekim alanı atomik yapıların sahip olduğu kinetik enerjilerden büyük ise yüzeyin atom üstü bölgeleri H atomu için kararlı denge noktalarıdır. Ancak atomik yapıların sahip olduğu kinetik enerji atom üstü bölgenin potansiyel çekim alanından büyük ise bu durumda yüzeyin fcc, hcp ve köprü bölgeleri H atomu için kararlı denge noktalarına karşılık gelmektedir. Na atomunun O, B ve H atomunda farklı olarak yüzey ile güçlü etkileşmeleri tercih etmediği görülmüştür.

7.7. Pt(111) Yüzeyi Üzerinde Sodyum Bor Hidrürün Hidroliz Reaksiyonunun İncelenmesi

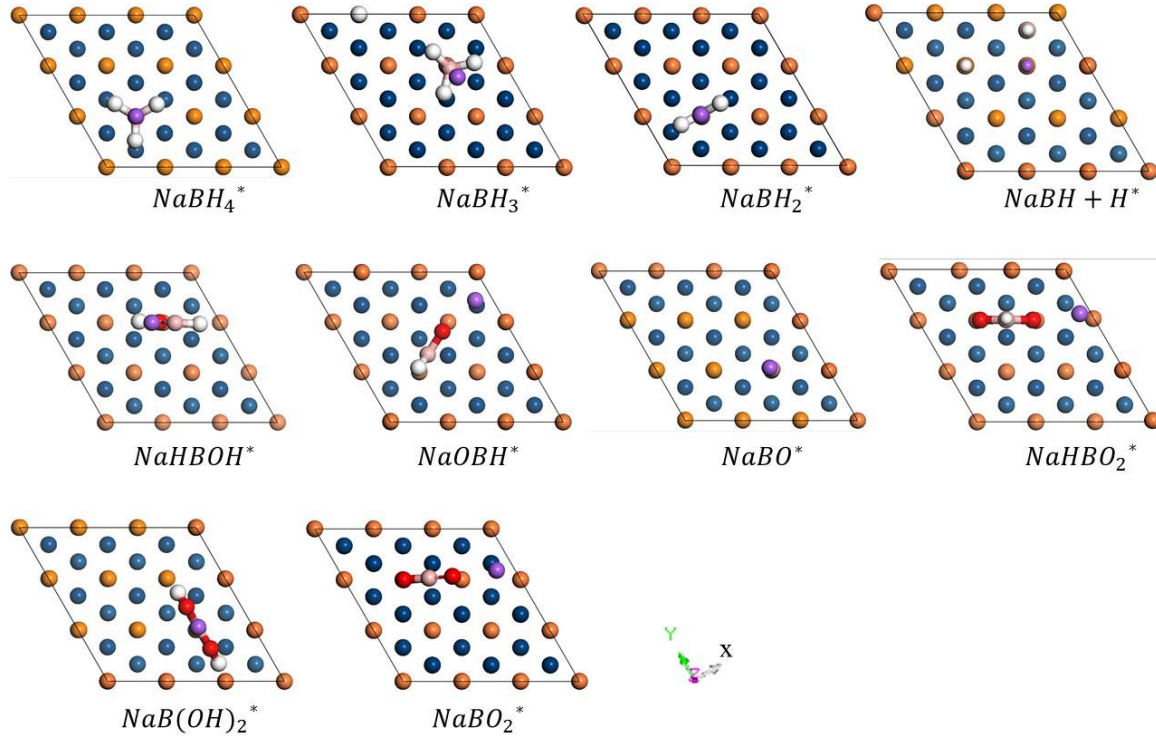
Bu bölümde sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası tüm durumların yüzey ile etkileşmesine bağlı olarak Pt(111) yüzeyinin katalitik aktivitesi belirlenecektir. Reaksiyon mekanizması içerisinde düşünülen olası durumlar B, Na, 8 H ve 2 O içerecek şekilde oluşturuldu. Olası durumların yüzey üzerine adsorplandığı bölgeler ve bağlanma enerjileri belirlendi ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplandı. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizması Çizelge 7.12’de verildi.

Çizelge 7.12. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen tüm olası durumlar

Reaksiyon girdi ürünü	Olası ara durumlar	Reaksiyon çıktı ürünü
$\text{NaBH}_4^* + 2\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_2^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	
	$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaHBOH}^* + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaHBOH}^* + \text{OH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaHBOH}^* + \text{OH} + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaOBH}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	
	$\text{NaOBH}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaOBH}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBO}^* + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaHBO}_2^* + \text{H} + 3\text{H}_2$	
	$\text{NaB(OH)}_2^* + 3\text{H}_2$	
		$\text{NaBO}_2^* + 4\text{H}_2$

Çizelge 7.12’de görülen * işareti yüzeye adsorplanmış atomik veya moleküler yapıları göstermektedir. Reaksiyon mekanizması içerisindeki olası durumların yüzey ile denge konumlarında etkileşmelerin gerçekleştirilmesi için yüzey potansiyel enerji haritalarından elde edilen bilgiler kullanıldı. Bu bilgiler ışığında olası tüm durumları oluşturan moleküler yapıların yüzey üzerindeki başlangıç konfigürasyonları, molekülü oluşturan atomların aktif bölgeler ile olan denge konumu mesafelerine göre belirlendi.

Çizelge 7.11’de NaBH_4 ’ün suyun etkisinde parçalanmasına bağlı olarak ortaya çıkan ara durumların yüzey üzerinde tercih ettikleri bölgeler belirlendi ve bu konfigürasyonlar Şekil 7.17’de gösterildi.



Şekil 7.17. Pt(111) yüzeyi üzerinde NaBH_4 ’ün parçalanması bağlı olarak ortaya çıkan ara durum moleküllerinin minimum enerjili etkileşme bölgelerinin üstten görünüşü (Kırmızı, Pembe, Beyaz ve Mor küreler sırasıyla Oksijen, Bor, Hidrojen ve Sodyum atomlarını temsil etmektedir. Platin(111) yüzey atomları Turuncu ve alt tabakalarda bulunan atomlar ise Mavi renk ile gösterilmiştir)

Yüzeye tutunan atomik ve moleküler türlerin bağlanma enerjileri

$$BE = E_{\text{yüzey},A^*} - (E_{\text{yüzey}} + E_{\text{gaz}}) \quad (7.3)$$

ile hesaplandı. Burada $E_{\text{yüzey},A^*}$, yüzeye tutunan atomik veya moleküler türlerin toplam enerjisi, $E_{\text{yüzey}}$, yüzeyin toplam enerjisi ve E_{gaz} , atomik veya moleküler türlerin gaz fazındaki enerjisini göstermektedir. Şekil 7.17’de gösterilen moleküler türlerin yüzeye bağlanma enerjileri Çizelge 7.13’de verildi.

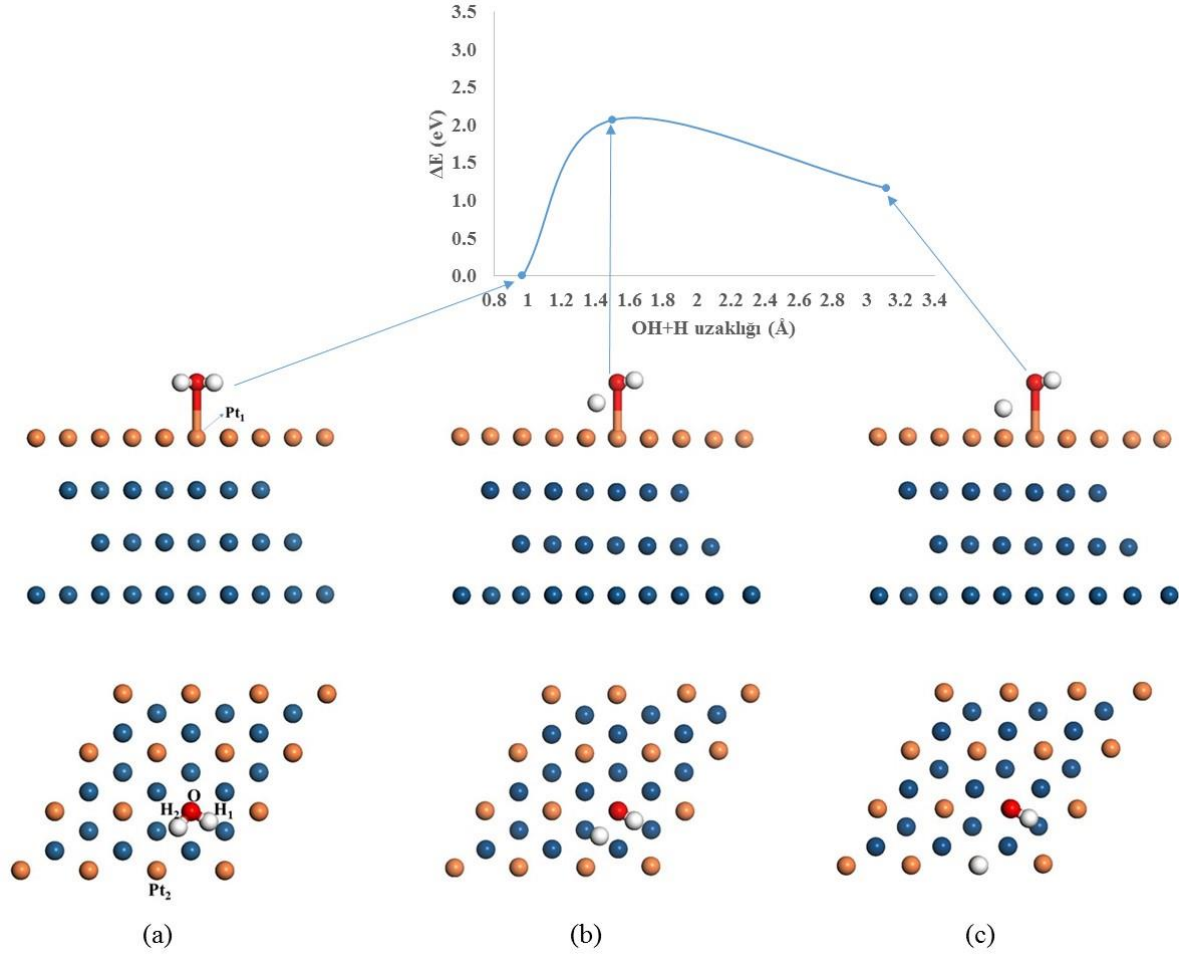
Çizelge 7.13. Pt(111) yüzeyine tutunan atomik ve moleküler yapıların bağlanma enerjileri

Türler	Bağlanma enerjisi (eV)
H	-2,72
B	-6,4
O	-3,83
H ₂ O	-0,22
OH	-2,28
NaBH ₄	-0,37
NaBH ₃	-2,45
NaBH ₂	-3,38
NaBH+H	-10,64
NaBHOH	-0,35
NaBHO	-4,16
NaBO	-3,85
NaBHO ₂	-3,95
NaB(OH) ₂	-3,52
NaBO ₂	-1,76

Fiziksel adsorpsiyon genellikle 80 kJ/mol altında gerçekleşmektedir. Bu değerin üzerindeki adsorpsiyon olayları kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır [96]. Bu eşitliğe göre NaBH₄ ve NaBHOH moleküllerinin dışındaki tüm moleküler yapılarının yüzeye kimyasal olarak bağlandığı görüldü. Olası tüm durumların diğer tamamlayıcı yapıları H₂O ve OH moleküler yapıların platin yüzeyleri üzerindeki parçalanmaları için gerekli aktivasyon enerji bariyerleri hesaplandı.

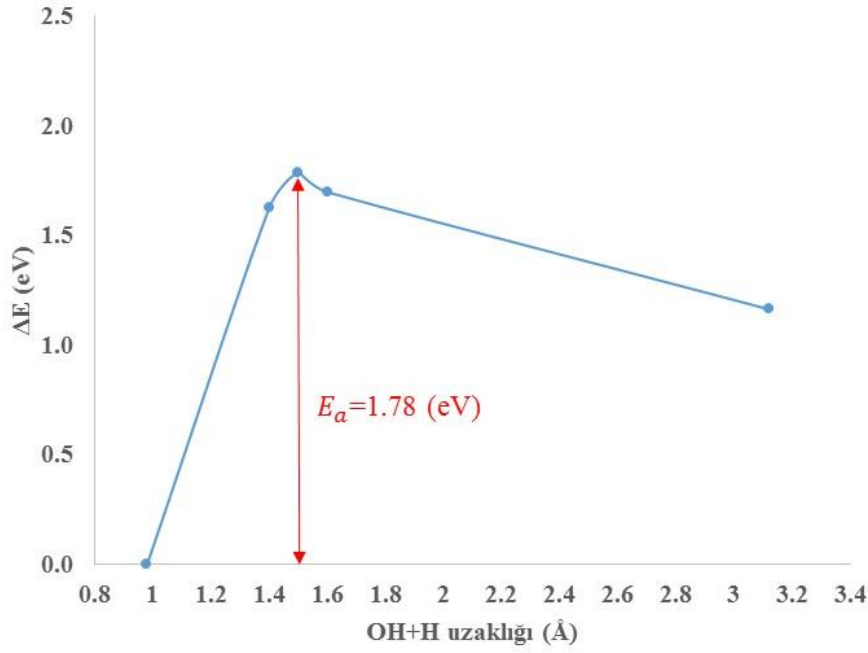
7.7.1. Platin yüzeyleri üzerinde H₂O'nun parçalanma reaksiyonu

Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde suyun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplamaları için 500 eV kesilim enerjisi ve 3-3-1 k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşmeler Ultrasoft Pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Pt(111) yüzeyi üzerinde H₂O'nun parçalanma mekanizmasını oluşturan başlangıç, geçiş durumu ve reaksiyon sonu oluşan ürün konfigürasyonları Şekil 7.18'de gösterildi.



Şekil 7.18. Pt(111) yüzeyine tutunan suyun OH-H formunda parçalanması süreci

Şekil 7.18’de (a) suyun yüzeye moleküler bir şekilde tutunduğu başlangıç geometrisini göstermektedir. $a \rightarrow b(\text{geçiş durumu}) \rightarrow c$ suyun parçalanması sürecini tanımlayan reaksiyon yoludur. Geçiş durumu ve reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin toplam enerjileri Şekil 7.18 (a)’a göre bağlı olarak elde edildi ve sonuçlar Şekil 7.19’da gösterildi.



Şekil 7.19. Pt(111) yüzeyi üzerinde suyun parçalanması için gereken aktivasyon enerjisi

Benzer çalışma platinin diğer yüzeyleri içinde yapıldı ve sonuçlar Çizelge 7.14’de karşılaştırıldı.

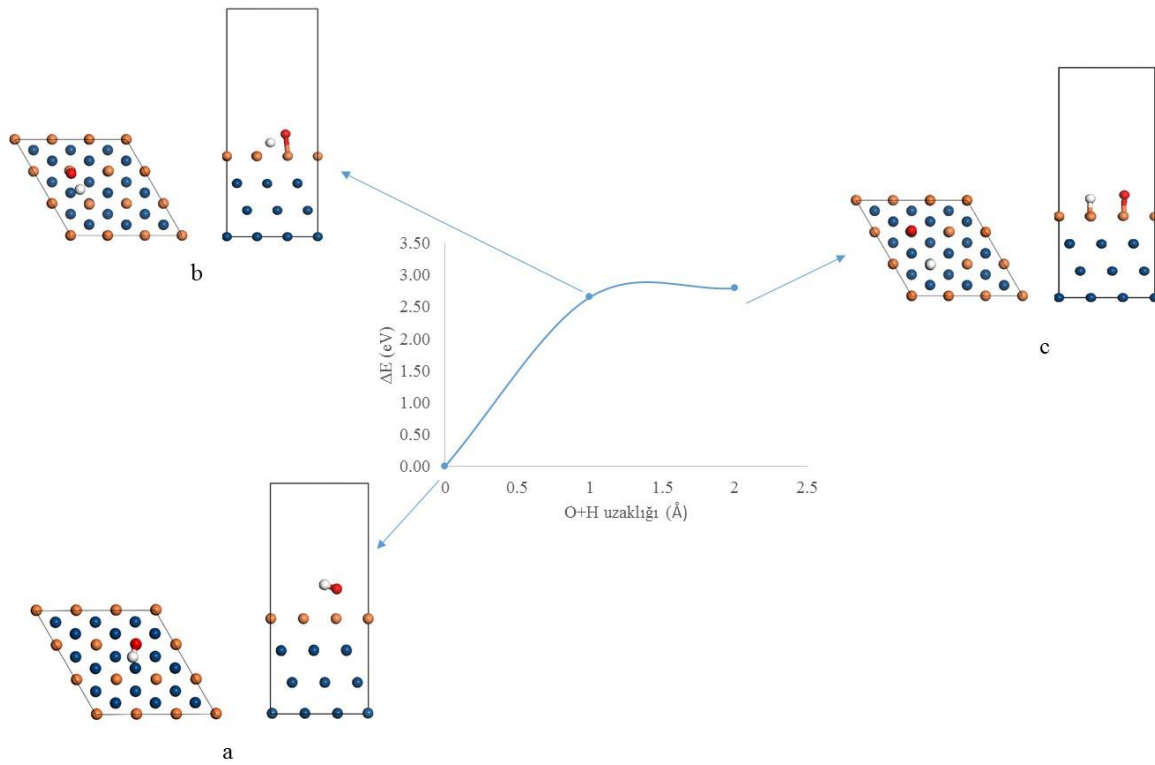
Çizelge 7.14. Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde parçalanmış suyun aktivasyon enerjileri

Yüzey	Mesafeler (Å)									H ₂ O’nun parçalanması için gerekli enerji (eV)
	Giren ürün (a)		Geçiş durumu (b)			Oluşan ürün (c)				
	O-H ₂	O-Pt ₁	O-H ₁	O-Pt ₁	O-H ₂	O-H ₂	O-H ₁	O-Pt ₁	H ₂ -Pt ₂	
Pt(111)	0,98	2,36	0,98	2,36	1,50	3,12	0,98	2,02	1,56	1,78
Pt(100)	0,98	2,28	0,98	2,00	1,90	3,40	0,98	2,00	1,58	2,03
Pt(110)	0,98	2,25	0,98	1,99	2,24	4,00	0,98	1,99	1,57	2,03
Pt(210)	0,98	2,18	0,98	1,98	2,30	3,98	0,98	1,98	1,58	2,29

Elde edilen sonuçlara göre katalizör varlığı bulunmadığı durumlarda suyun parçalanması için gerekli enerji bariyeri değeri 5.17 (eV)’dur [99]. Bu sonuçlara göre platin yüzeylerinin suyun parçalanması için gerekli aktivasyon bariyerini belirgin bir şekilde düşürdüğü görülmüştür.

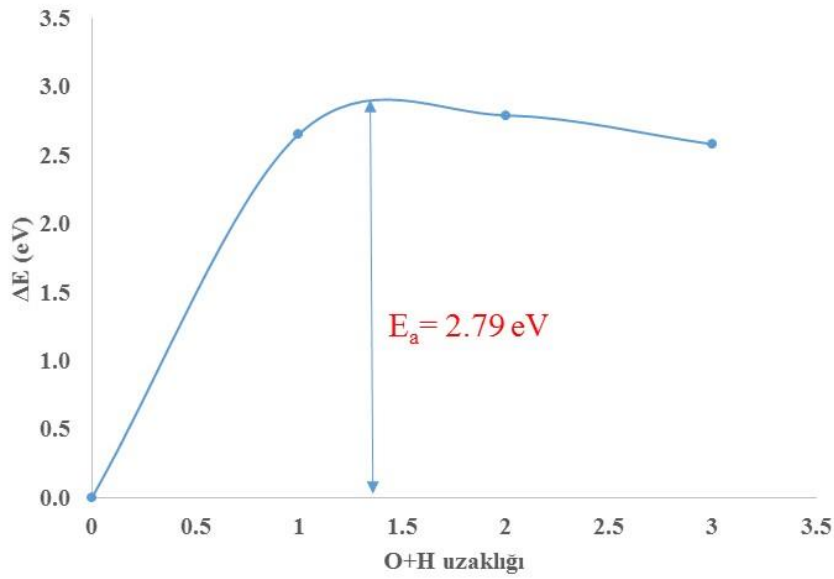
7.7.2. Pt(111) yüzeyi üzerinde OH molekülünün parçalanma reaksiyonu

Platin yüzeyleri üzerinde OH molekülünün parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplamaları için 500 eV kesilim enerjisi ve 3-3-1 k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşimler Ultrasoft Pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Pt(111) yüzeyi üzerinde OH molekülünün parçalanma mekanizmasını oluşturan başlangıç, geçiş durumu ve reaksiyon sonu oluşan ürün konfigürasyonları Şekil 7.20’de gösterildi.



Şekil 7.20. Pt(111) yüzeyine tutunan OH molekülünün O-H formunda parçalanması süreci

Şekil 7.20 (a)’da OH molekülünün Pt(111) yüzeyi üzerinde moleküler bir şekilde tutunduğu durum gösterilmiştir. OH molekülünün parçalanma reaksiyonu a → b(geçiş durumu) → c formunda gerçekleşmektedir. Geçiş durumu ve reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin toplam enerjileri Şekil 7.20 (a)’a göre bağl olarak elde edildi ve Şekil 7.21’de gösterildi.



Şekil 7.21. Pt(111) yüzeyi üzerinde OH molekülünün parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisi

Benzer çalışma platinin diğer yüzeyleri içinde yapıldı ve sonuçlar Çizelge 7.15’de karşılaştırıldı.

Çizelge 7.15. Platinin farklı kristal yüzeyleri üzerinde parçalanmış OH molekülünün aktivasyon enerjileri

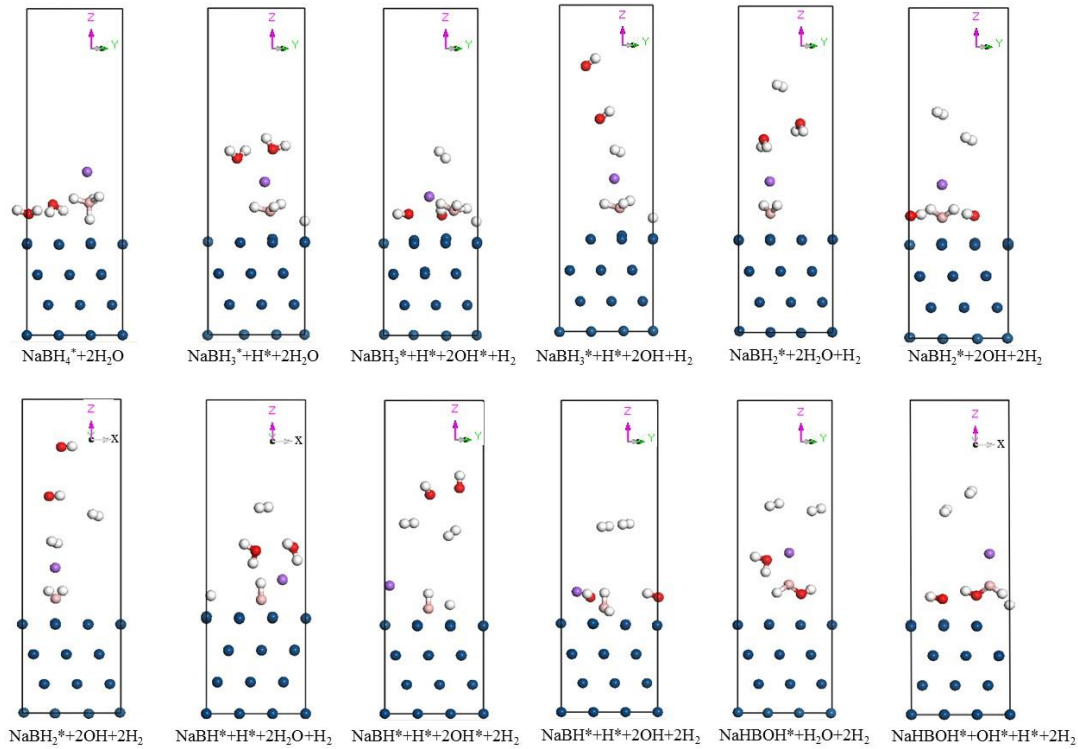
Yüzey	Mesafe (Å)							OH’ın parçalanması için gerekli enerji (eV)
	Giren ürün (a)		Geçiş durumu (b)		Oluşan ürün (c)			
	O-H	O-Pt	O-H	O-Pt	O-H	O-Pt	H-Pt	
Pt(111)	0,98	2,20	1,41	2,22	3,30	1,20	1,56	2,79
Pt(100)	0,98	2,00	1,53	2,00	3,05	1,86	1,57	3,07
Pt(110)	0,98	1,99	1,52	1,99	4,20	1,38	1,57	3,00
Pt(210)	0,98	1,99	2,00	1,99	5,17	1,84	1,58	2,76

OH molekülünün deneysel olarak gaz fazında parçalanması için gerekli enerji bariyeri 4.57 (eV)’dur [99]. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210)

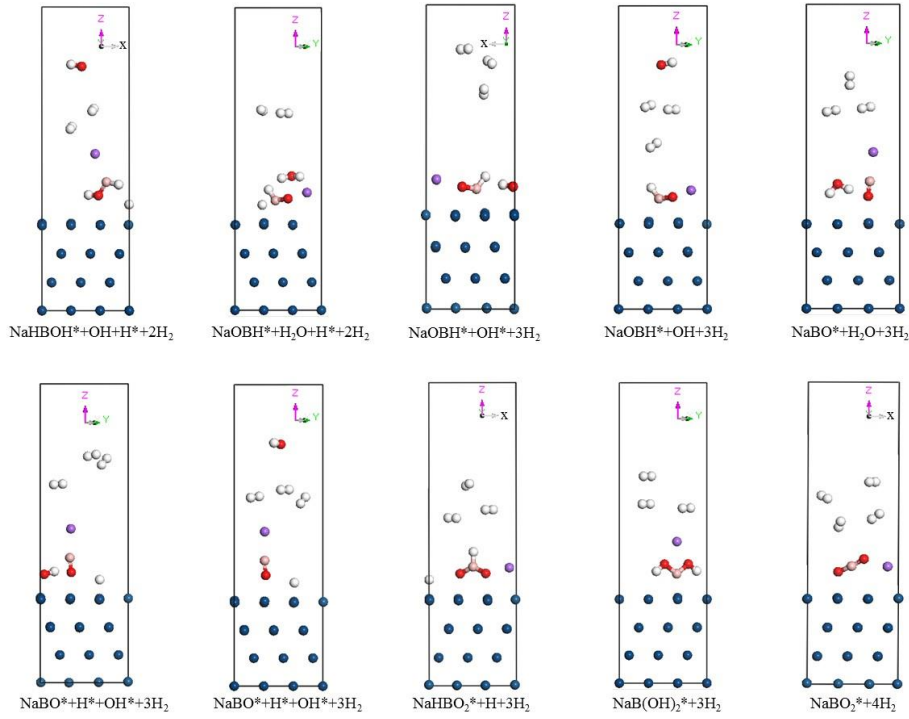
yüzeyleri üzerinde gerçekleştiğinde OH molekülünün parçalanması için gerekli enerji bariyeri belirgin bir şekilde düşmektedir.

7.7.3. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun katalitik aktivitesinin belirlenmesi

Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu oluşturan atomik ve moleküler yapıların yüzey üzerinde tercih edebilecekleri bölgelerin belirlenmesi ile Çizelge 7.11’de önerilen reaksiyon mekanizması içerisindeki her bir olası durumun yüzey ile denge konumlarında etkileşimlerine bağlı olarak toplam enerji hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar için 500 eV kesilim enerjisi ve 3-3-1 k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşimler Ultrasoft Pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Tüm olası durumların yüzey üzerindeki konfigürasyonları Şekil 7.22 ve Şekil 7.23’de gösterildi.



Şekil 7.22. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



Şekil 7.23. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları

Olası durumların Pt(111) yüzey ile etkileşmelerine bağlı olarak elde edilen toplam enerjiler,

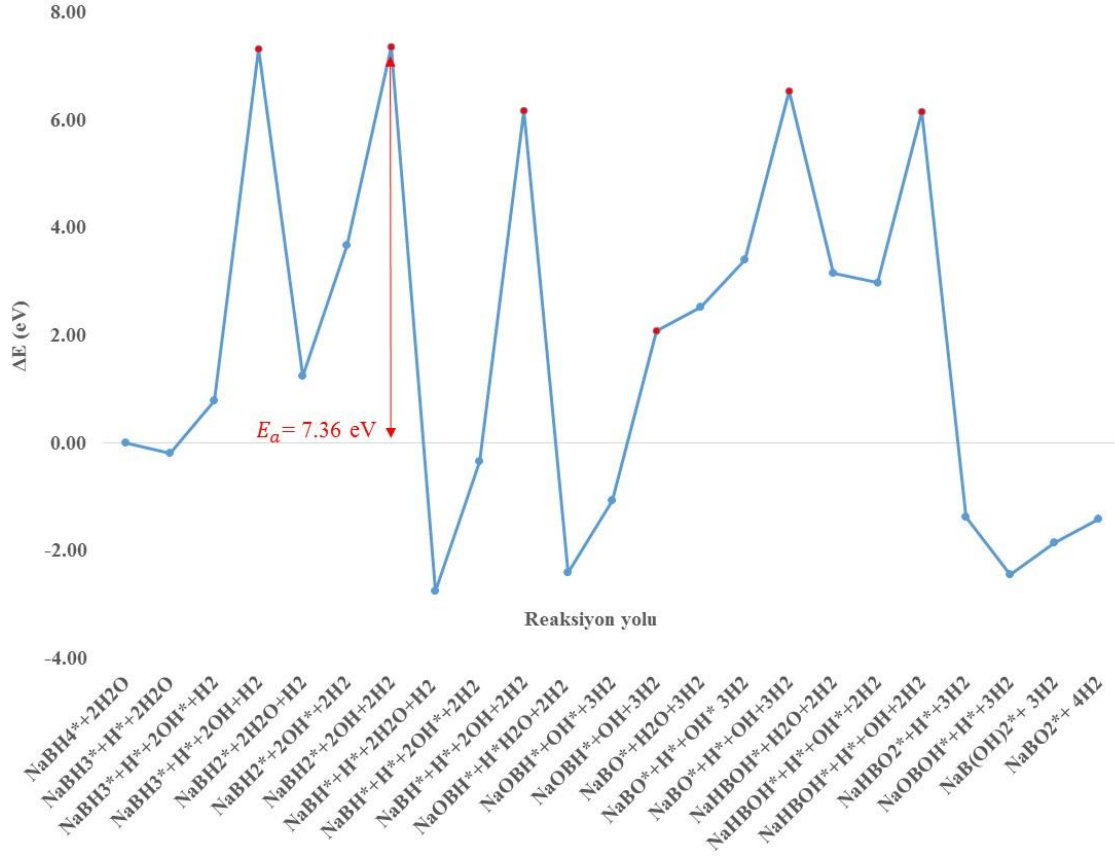
$$E_{\text{bağlı enerji}} = E_{\text{ara durum}} - E_{\text{giren ürün}} \quad (7.5)$$

eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.16'da verildi.

Çizelge 7.16. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası durumların aktivasyon bariyerleri

Olası durumlar	Reaksiyon giren ürünlerin toplam enerjisine göre bağlı enerji farkı (eV)
$\text{NaBH}_4^* + 2\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,18
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + \text{H}_2$	0,78
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + \text{H}_2$	7,30
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	1,24
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$	3,66
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	7,36
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2,75
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$	-0,34
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	6,16
$\text{NaOBH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	-2,40
$\text{NaOBH}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	-1,06
$\text{NaOBH}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	2,07
$\text{NaBO}^* + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	2,52
$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	3,38
$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	6,53
$\text{NaHBOH}^* + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	3,14
$\text{NaHBOH}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* + 2\text{H}_2$	2,98
$\text{NaHBOH}^* + \text{H}^* + \text{OH} + 2\text{H}_2$	6,14
$\text{NaHBO}_2^* + \text{H}^* + 3\text{H}_2$	-1,37
$\text{NaOBOH}^* + \text{H}^* + 3\text{H}_2$	-2,44
$\text{NaB(OH)}_2^* + 3\text{H}_2$	-1,85
$\text{NaBO}_2^* + 4\text{H}_2$	-1,42

Bağıl enerji farkına göre elde edilen sonuçlar Şekil 7.24’de gösterildi.

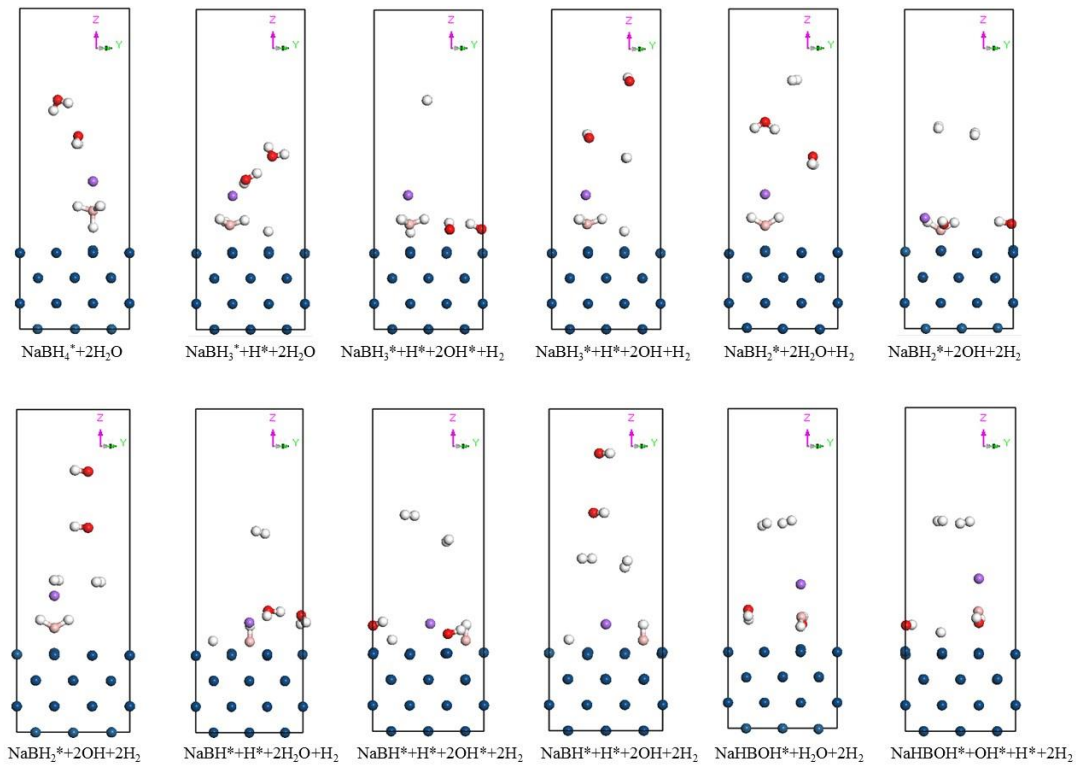


Şekil 7.24. Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon enerji diyagramı

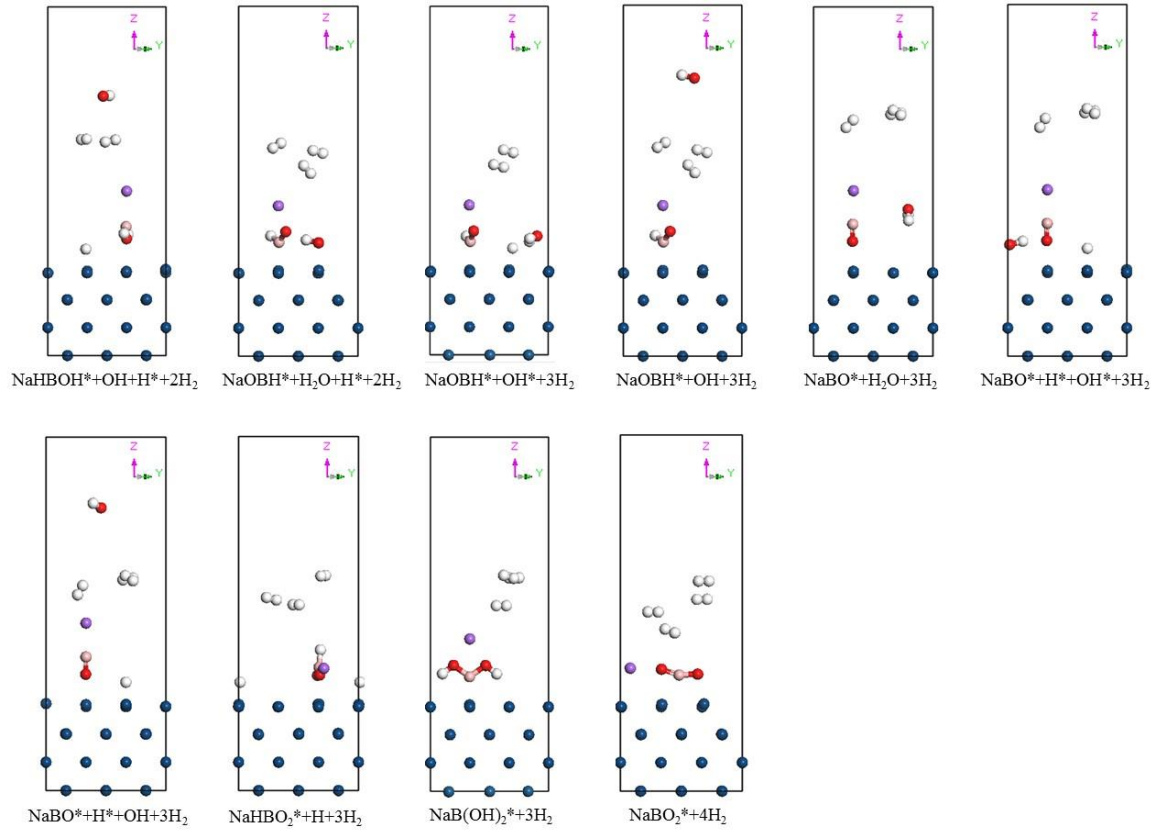
Şekil 7.24'e göre Pt(111) yüzeyi üzerinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $E_a=7,36 \text{ eV}$ olarak belirlendi. Reaksiyona giren ürünlerin toplam enerjisine göre bağlı olarak elde edilen reaksiyon enerji diyagramında, sıfır aktivasyon enerji bariyerinin altında bulunan olası ara durumlar dışarıdan her hangi bir enerjiye ihtiyaç duymaksızın kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlardır. Şekil 7.24'de kırmızı nokta ile gösterilen olası ara durumlar yüzey ile etkileşmemiş serbest halde OH molekülü içeren durumlardır.. Bu olası durumların gerçekleşmesi için gerekli enerji bariyeri diğer olası durumlara göre daha yüksektir. Ancak Pt(111) yüzeyi üzerinde ve katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonların optimizasyon sonuçları karşılaştırıldığında Pt(111) yüzeyinin reaksiyonun gerçekleşmesi gerekli enerji bariyerini belirgin bir şekilde düşürdüğü görüldü.

7.8. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) Yüzeyleri Üzerinde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonunun Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi

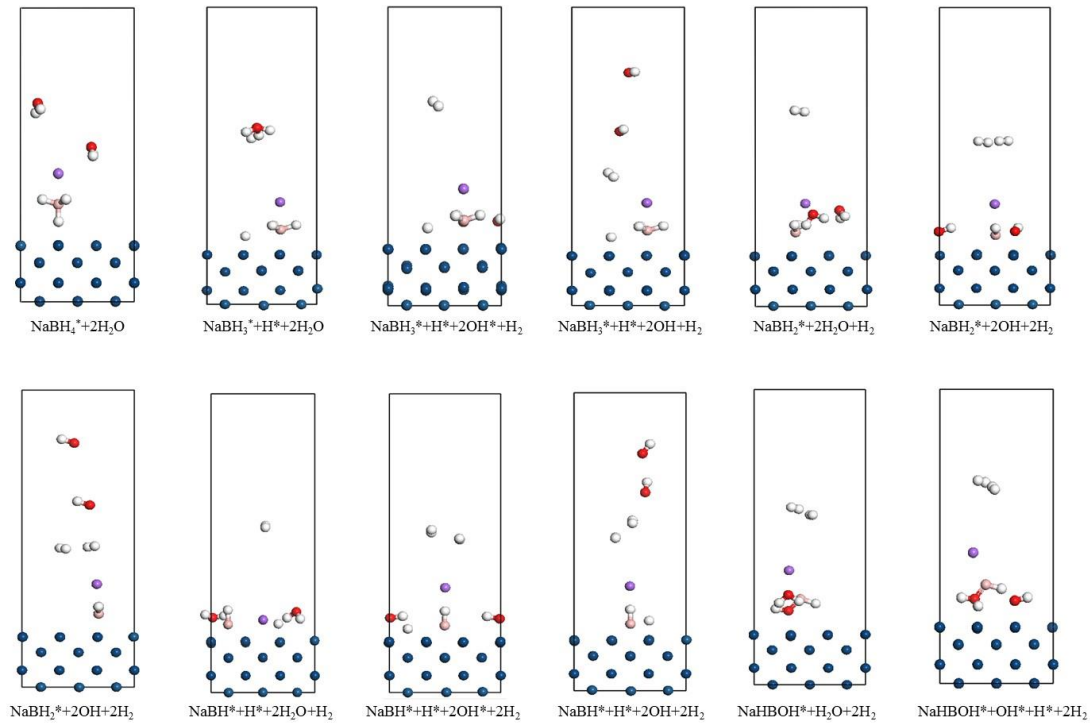
Platin yüzeylerinin sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu üzerindeki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi çalışmalarına diğer düşük ve yüksek indeksli yüzeylerin katalitik aktivite hesaplamaları ile devam edildi. Platin yüzeyleri arasında Pt(100) yüzeyi 8, Pt(110) yüzeyi 7 ve yüksek indeksli Pt(210) yüzeyi 6 koordinasyon sayısına sahip yüzey atomlarından oluşmaktadır. Yüzey morfolojisi ve yüzey atomlarının koordinasyon sayılarındaki farklılıkların reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde yarattığı değişimin anlaşılabilmesi için reaksiyon mekanizmasını oluşturan tüm olası durumların Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri ile etkileşmelerine bağlı olarak aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar için 500 eV kesilim enerjisi ve 3-3-1 k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşmeler Ultrasoft Pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması içerisindeki tüm olası durumların yüzey üzerindeki görüntüleri Şekil 7.25, 7.26, 7.27, 7.28, 7.29 ve 7.30'da gösterildi.



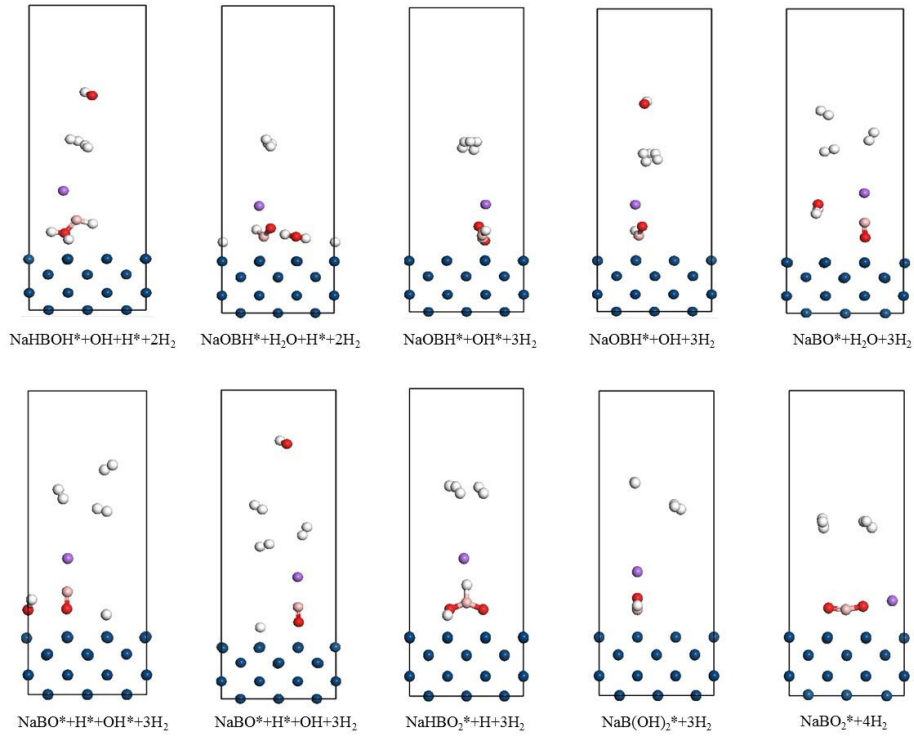
Şekil 7.25. Pt(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



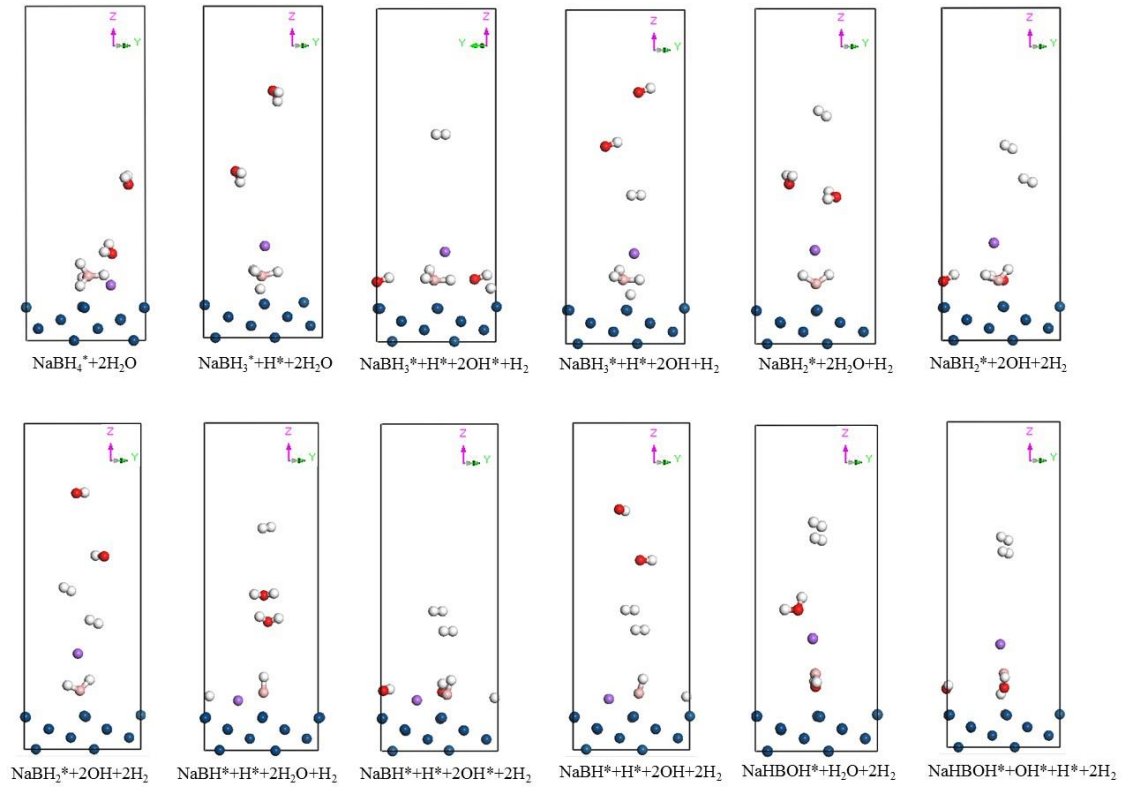
Şekil 7.26. Pt(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları



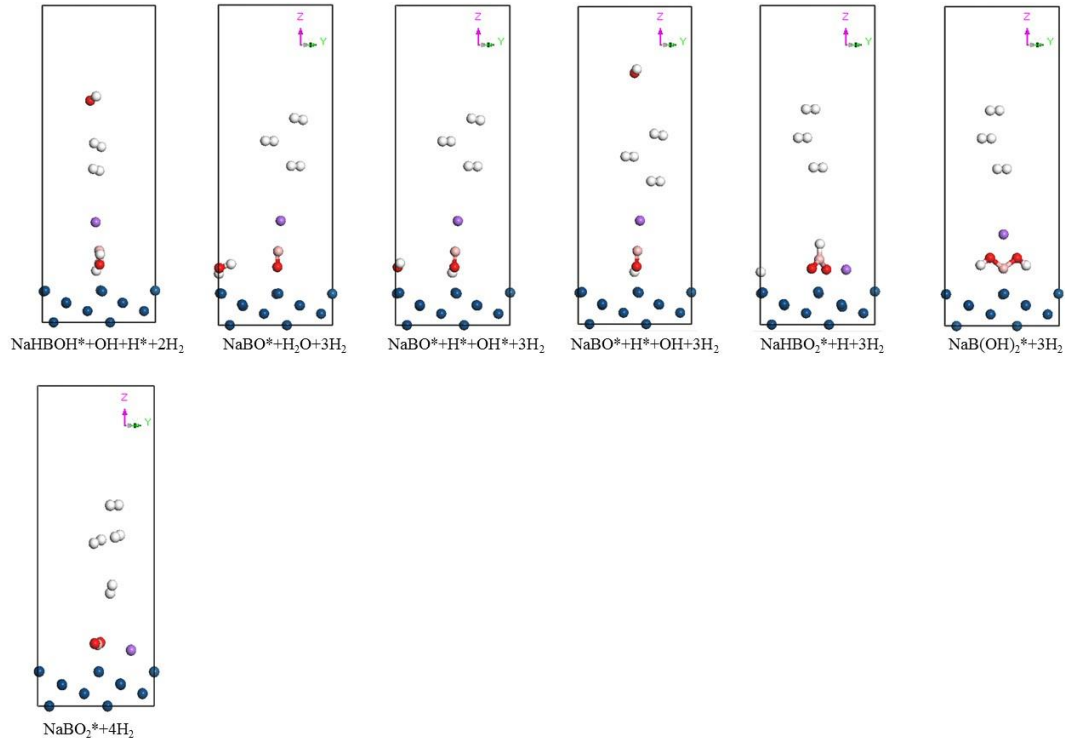
Şekil 7.27. Pt(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



Şekil 7.28 Pt(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları



Şekil 7.29. Pt(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



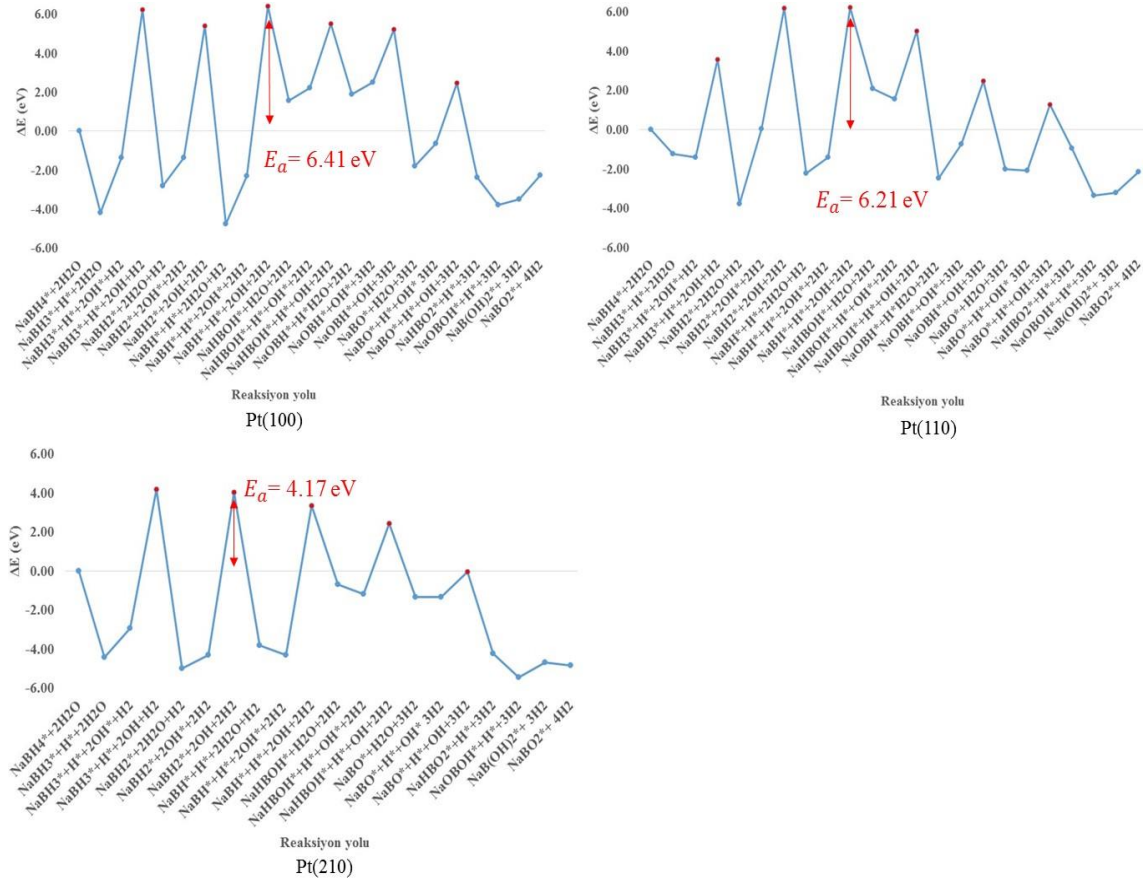
Şekil 7.30. Pt(210) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları

Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen olası durumların toplam enerjileri Eşt. 7.5 ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.17’de verildi.

Çizelge 7.17. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası durumların aktivasyon bariyerleri

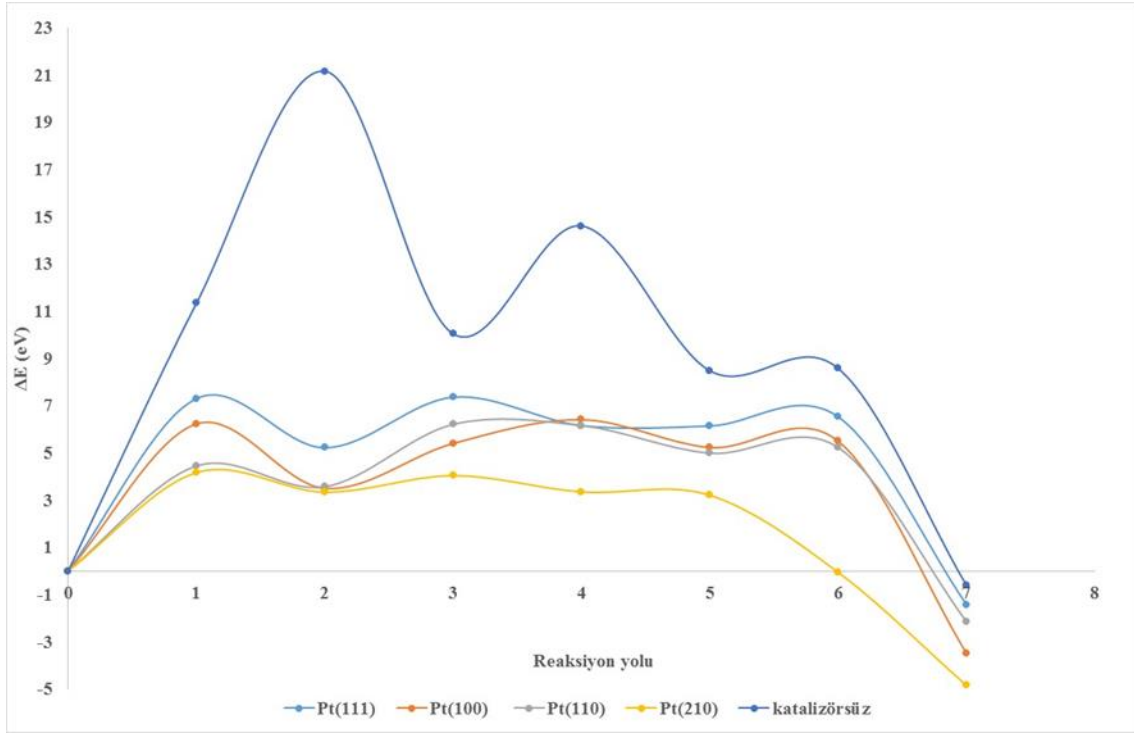
Olası durumlar	Reaksiyona giren ürünlerin toplam enerjisine göre bağıl enerji farkı (eV)		
	Pt(100)	Pt(110)	Pt(210)
$\text{NaBH}_4^* + 2\text{H}_2\text{O}$	0	0	0
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,17	-1,23	-4,44
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + \text{H}_2$	-1,35	-1,40	-2,96
$\text{NaBH}_3^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + \text{H}_2$	6,23	3,57	4,17
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-2,80	-3,77	-5,00
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$	-1,35	0,05	-4,33
$\text{NaBH}_2^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	5,40	6,17	4,04
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-4,76	-2,24	-3,81
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH}^* + 2\text{H}_2$	-2,31	-1,42	-4,33
$\text{NaBH}^* + \text{H}^* + 2\text{OH} + 2\text{H}_2$	6,41	6,22	3,35
$\text{NaHBOH}^* + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	1,55	-2,46	-0,69
$\text{NaHBOH}^* + \text{OH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	2,21	-0,73	-1,18
$\text{NaHBOH}^* + \text{OH} + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	5,50	2,46	2,43
$\text{NaOBH}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^* + 2\text{H}_2$	1,89	-2,02	-
$\text{NaOBH}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	2,52	-2,09	-
$\text{NaOBH}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	5,23	1,26	-
$\text{NaBO}^* + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	-1,80	2,07	-1,36
$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}_2$	-0,62	1,56	-1,35
$\text{NaBO}^* + \text{H}^* + \text{OH} + 3\text{H}_2$	2,48	4,99	-0,05
$\text{NaHBO}_2^* + \text{H}^* + 3\text{H}_2$	-2,37	-0,95	-4,24
$\text{NaOBOH}^* + \text{H}^* + 3\text{H}_2$	-3,77	-3,33	-5,47
$\text{NaB(OH)}_2^* + 3\text{H}_2$	-3,48	-3,22	-4,68
$\text{NaBO}_2^* + 4\text{H}_2$	-2,26	-2,15	-4,84

Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri için belirlenen aktivasyon enerjileri Şekil 7.31’de gösterildi.



Şekil 7.31. Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün reaksiyon enerji diyagramları

Elde edilen sonuçlara göre sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu için platinin düşük koordinasyon sayısına sahip yüzeylerinin reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görüldü. Platin yüzeylerinin katalitik aktivitesi $\text{Pt}(210) > \text{Pt}(110) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ düzenine göre belirlendi. Bu sıralamaya göre en düşük koordinasyon sayısına sahip Pt(210) yüzeyinin en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görüldü. Düşük indeksli yüzeyler arasında Pt(110) yüzeyi Pt(100) ve (111) yüzeyine göre katalitik aktivitesi daha yüksektir. Bu sıralamaya göre Pt(210) ve Pt(110) yüzeyleri düşük aktivasyon enerjileri sebebiyle diğer iki yüzeye göre hidroliz reaksiyonunu daha çabuk denge durumuna getirmelerinden dolayı daha fazla hidrojen çıkışının gerçekleşeceği ön görülmektedir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini belirleyen ve sadece serbest OH molekülleri içeren olası durumların katalizörsüz ve platin yüzeyleri üzerindeki aktivasyon enerjileri Şekil 7.32’de karşılaştırıldı.



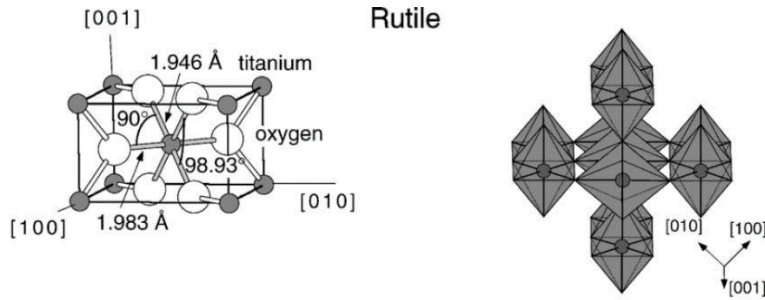
Şekil 7.32. Pt(111), Pt(100), Pt(110) ve Pt(210) yüzeyleri ile etkileşen ve katalizörsüz ortamda OH molekülü içeren olası durumların aktivasyon enerjileri

Şekil 7.32’de elde edilen sonuçlara göre, serbest OH molekülü içeren olası ara durumlar katalizör varlığının bulunmadığı durumlarda oldukça yüksek aktivasyon enerjisine sahip iken aynı olası durumlar platin yüzeyleri etkileştiğinde ise aktivasyon enerjilerinde belirgin bir düşüş gerçekleştiği görüldü. Bu nedenle platin yüzeyleri, düşük enerjili alternatif enerji yolları sağlamalarından dolayı reaksiyonun daha kolay denge durumuna gelmesine sebep olmakta ve katalizörün bulunmadığı duruma göre reaksiyona boyunca daha fazla hidrojen çıkışı görülmektedir.

8. SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZ REAKSİYONUNDA RUTİL TiO_2 YÜZEYLERİNİN KATALİTİK AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

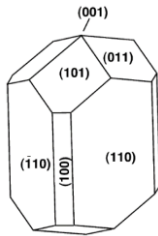
8.1. Kristal Yapı

Titanyum dioksit (TiO_2) kristal yapısı 3 ana farklı yapı ile kristalleşir. Bu yapılar Rutil, Anataz ve Brokittir. TiO_2 uygulamaları ve yüzey fiziği ile ilgili çalışmalarda genellikle Rutil ve Anataz yapıları ön plana çıkmaktadır. Rutil fazı düzgün ve kararlı yüzey yapılarına sahip olması sebebiyle en çok çalışılan yapıdır. Rutil fazı oktahedral yapıda altı oksijen atomunun bir Ti atomunu çevrelemesi ile oluşmaktadır[113,114,115]. Rutil TiO_2 'in birim hücre yapısı Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Rutil TiO_2 birim hücresi ve hücre boyutları $a = b = 4,587 \text{ Å}$, $c = 2,953 \text{ Å}$ [113]

Makroskobik boyutlarda Rutil TiO_2 'in kristal yapısı Şekil 8.2'de gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Rutil TiO_2 'i çevreleyen yüzey yapıları [113]

Şekil 8.2'de makroskobik boyutlarda bir Rutil TiO_2 nanoparçacığı üzerinde (110), (100) ve (101) yüzeylerinin diğer yüzeylere oranla oldukça geniş yüzey alanlarını oluşturduğu

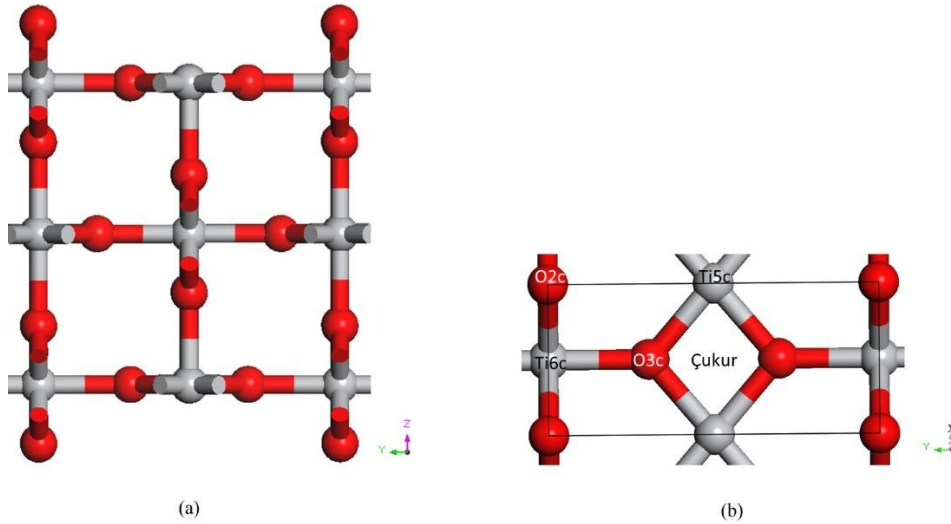
görülmektedir [116]. Bu nedenle Rutil TiO_2 katalizörünün katalitik aktivitesini önemli ölçütlerde bu üç yüzeyin belirlediği ön görülmektedir.

8.2. Rutil TiO_2 Yüzeylerinin Oluşturulması

Rutil fazda TiO_2 birim hücresinin farklı doğrultular boyunca kesilmesi ile Rutil $\text{TiO}_2(110)$, Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyleri elde edilmektedir [113,117,118]. Bu bölümde Rutil $\text{TiO}_2(110)$, Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeylerinin yüzey rahatlama miktarları ve yüzey enerjisi hesaplamalarına yer verilecektir.

8.2.1. Rutil TiO_2 (110) yüzeyi

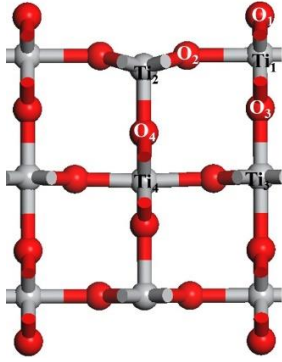
Rutil fazda TiO_2 yüzeyleri arasında en çok çalışılan yüzey $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyidir. Toz fazda Rutil TiO_2 katalizörün toplam yüzey alanlarının % 60'ı Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinden oluşmaktadır[116]. Bu nedenle Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi kimyasal reaksiyon süreçleri için malzemenin katalitik davranışını belirleyen en önemli yüzeydir. Şekil 8.3'de Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi gösterilmiştir.



Şekil 8.3. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin (a) yandan ve (b) üstten görüntüsü. (kırmızı küreler oksijen ve gri küreler titanyum atomlarını temsil etmektedir)

Yüzey oksijen sonlu bir yapılanmasına sahiptir [116]. Yüzeyin en üst katmanında Şekil 8.3 (a)'da gösterilen oksijen atomları iki koordinasyon sayısına sahip olmasından dolayı O2c ve yüzey düzlemi üzerinde gösterilen oksijen ve titanyum atomları sırasıyla 3, 5 ve 6

koordinasyon sayısına sahip olmalarında dolayı O3c, Ti5c ve Ti6c ile gösterilmektedir. Şekil 8.3 (b)'de gösterilen çukur bölge iki oksijen ve iki titanyum atomlarının çevrelemesiyle oluşmaktadır. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ 'ın minimum enerjili yüzey geometrisine iki farklı yaklaşım kullanılarak elde edilen sonuçlara göre karar verildi. Öncelikle tabaka sayısı artırılarak atomlarının yer değiştirme miktarları belirlendi ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Şekil 8.4'de yer değiştirme miktarları hesaplanan atomlar gösterildi.



Şekil 8.4. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ 1×1 süper hücre yüzeyinin yeniden yapılanması süreci içerisinde yer değiştirme miktarları belirlenen atomlar

Tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 8.1'de verildi.

Çizelge 8.1. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyini oluşturan atomik yapıların yüzey rahatlaması süresince yer değiştirme miktarları

Yer değiştirme miktarları (Å)				
	Tabaka sayısı			
Atom tipi	6	9	12	Deneysel [117]
Ti ₁	+0,14	+0,06	+0,32	+0,12±0,05
Ti ₂	-0,08	-0,07	-0,06	-0,16±0,05
Ti ₃	+0,1	-0,04	+0,23	-0,09±0,04
Ti ₄	-0,01	+0,02	-0,02	+0,07±0,04
O ₁	-0,07	-0,05	+0,12	-0,27±0,08
O ₂	+0,24	+0,04	+0,29	+0,05±0,05
O ₃	-0,12	-0,01	+0,08	+0,05±0,08
O ₄	+0,12	+0,07	+0,1	0,00±0,08

Yüzey rahatlatma miktarları yaklaşımına göre 9 tabakalı ideal dilim modeli sonuçları deneysel veriler ile uyum içerisindedir. Daha sonra yüzey enerjisi hesaplamalarına geçildi. Hesaplamalar için yüzey rahatlatma miktarı yaklaşımına benzer olarak 6, 9 ve 12 tabakalı ideal dilim modelleri kullanıldı. Yüzey enerjisi hesaplamaları Eş. 7.2 ile hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 8.2’de verildi.

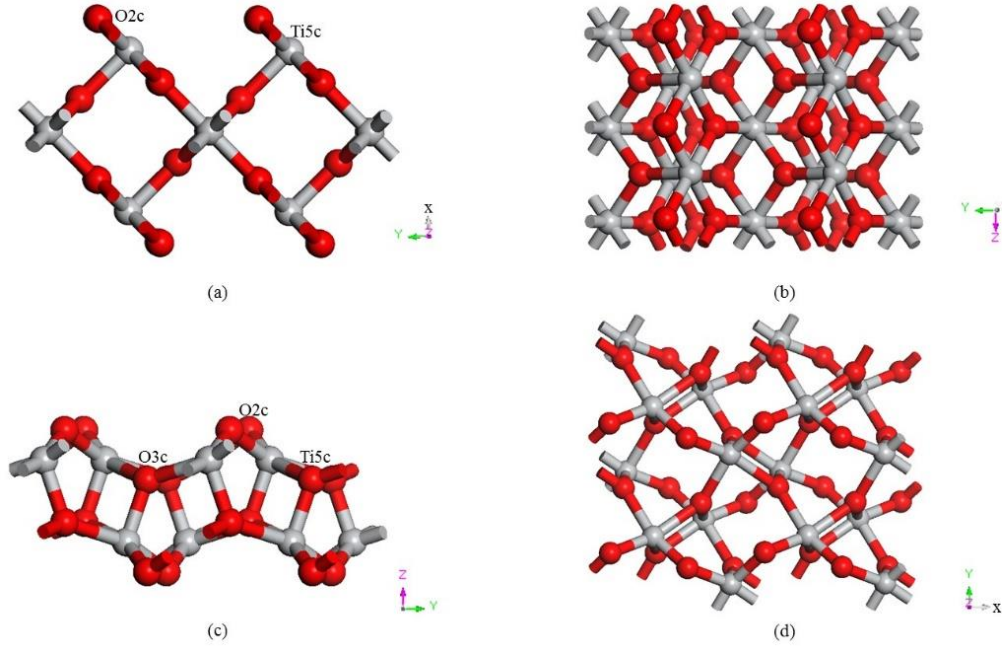
Çizelge 8.2. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak elde edilen yüzey enerjisi sonuçları

Yüzey enerjisi, σ (eV/Å ²)		
Tabaka sayısı	σ	Teorik (eV/Å) [116]
6	0,059	0,052
9	0,053	
12	0,058	

Tabaka sayılarına göre elde edilen yüzey enerjisi sonuçları iyi bir yakınsaklık sergilemektedir. Yüzey rahatlatma miktarları ve yüzey enerjisi hesaplamalarına göre Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi için 9 tabakalı ideal dilim modelinin kullanılması uygun bulundu.

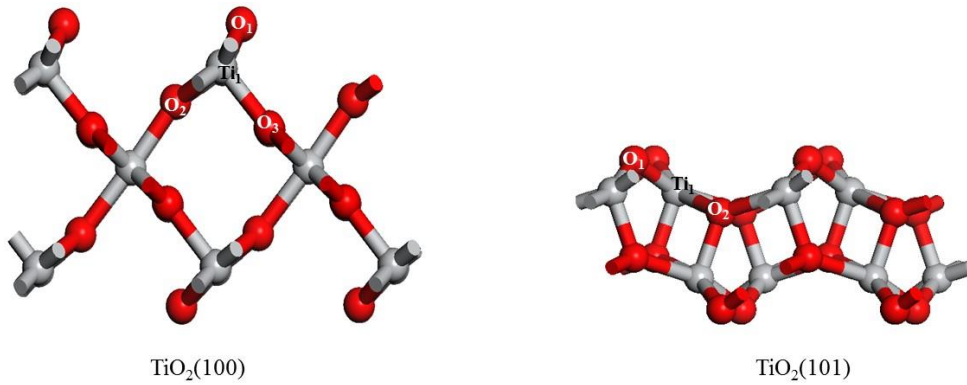
8.2.2. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyi

Rutil fazda TiO_2 yüzeyleri arasında Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyleri Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi ile karşılaştırıldığında nispeten daha az çalışılan yüzeylerdir. Ancak her iki yüzey yapılanması kimyasal reaksiyonlarda kullanılan toz fazdaki Rutil TiO_2 katalizörü üzerindeki toplam yüzey alanının yaklaşık olarak % 40’ı gibi önemli bir kısmını oluşturmaktadır [116]. Bu nedenle her iki yüzey Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinden sonra katalitik aktivitenin tayin edilebilmesi için oldukça önemlidir. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeylerinin kararlı yüzey yapıları Şekil 8.5’de gösterilmiştir.



Şekil 8.5. (a) ile (b) Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve (c) ile (d) (101) yüzeylerinin yandan ve üstten görünüşleri

Şekil 8.5’de görülen her iki yüzey oksijen sonlu bir yüzey yapılanmasına sahiptir. Şekil 8.5 (a)’da görülen Rutil $\text{TiO}_2(100)$ yüzey atomları O2c ve Ti5c ve Şekil 8.5 (b)’de görülen Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzey atomları O2c, Ti5c ve O3c şeklinde adlandırılmaktadır. Her iki yüzeyin minimum enerjili yüzey geometrilerinin elde edilmesi için yüzey rahatlama miktarları ve yüzey enerjisi hesaplamaları yapıldı. Yüzey rahatlama miktarlarının belirlenmesi için yüzey üzerinde yer değiştirme miktarları belirlenen atomlar Şekil 8.6’da gösterildi.



Şekil 8.6. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeylerinin yeniden yapılanma süreci içerisindeki yer değiştirme miktarları belirlenen atomlar

Çizelge 8.3’de 6, 9 ve 12 tabakalı ideal dilim modelleri için atomların rahatlamadan önce ve rahatlamadan sonraki yer değiştirme miktarları verildi.

Çizelge 8.3. Rutil $\text{TiO}_2(100)$ ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeylerini oluşturan atomik yapıların yüzey rahatlaması süresince yer değiştirme miktarları

Rutil $\text{TiO}_2(100)$					Rutil $\text{TiO}_2(101)$				
Yer değiştirme miktarları (Å)					Yer değiştirme miktarları (Å)				
	Tabaka sayısı					Tabaka sayısı			
Atom tipi	6	9	12	Teorik olarak [119]	Atom tipi	6	9	12	Teorik olarak
Ti ₁	+0,14	+0,06	+0,2	+0,06	Ti ₁	-0,05	-0,06	-0,06	-
O ₁	-0,08	-0,07	-0,06	-0,04	O ₁	-0,04	-0,04	-0,03	-
O ₂	+0,1	+0,04	+0,23	0,02	O ₂	+0,04	+0,03	0,05	-
O ₃	-0,01	+0,02	-0,02	0,00	O ₃	-	-		-

Çizelge 8.3’de görülen pozitif sayılar atomların dışa doğru, negatif sayılar ise içe doğru hareket yönünü göstermektedir. Yüzey rahatlamaları sonuçlarına göre Rutil $\text{TiO}_2(100)$ 1×1 süper hücre yüzeyi için 9 tabakalı ideal dilim modelinin daha önce yapılan teorik çalışma ile iyi bir yakınsaklık sergilediği görülmektedir. Rutil $\text{TiO}_2(101)$ 1×1 süper hücre yüzeyi için literatürde daha önce yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Daha sonra yüzey enerjisi hesaplamalarına geçildi. Hesaplamalar için yüzey rahatlama miktarı yaklaşımına benzer olarak 6, 9 ve 12 tabakalı ideal dilim modelleri kullanıldı. Yüzey enerjisi hesaplamaları Eş. 7.2. ile hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 8.4’de verildi.

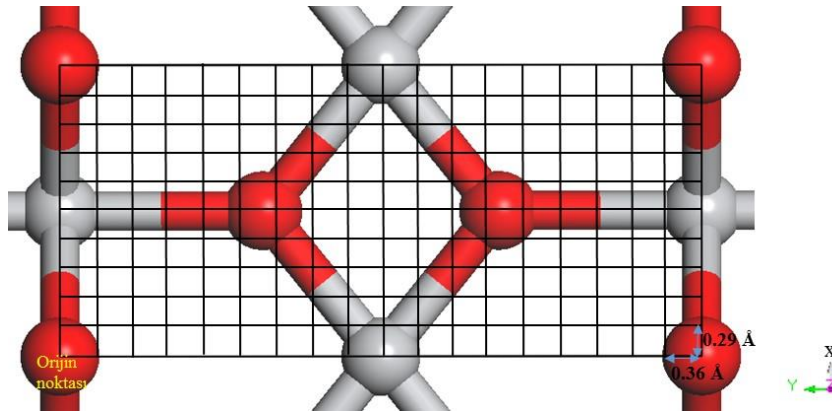
Çizelge 8.4. Rutil $\text{TiO}_2(110)$, (100) ve (101) yüzeylerinin yüzey enerjisi sonuçları

Yüzey enerjisi, σ (eV/Å ²)						
	σ					
Tabaka sayısı	$\text{TiO}_2(100)$	Teorik [116]	$\text{TiO}_2(101)$	Teorik [100]	$\text{TiO}_2(110)$	Teorik [116]
6	0,056	0,060	0,082	0,086	0,059	0,052
9	0,059		0,083		0,053	
12	0,053		0,080		0,058	

Her iki yüzey için tabaka sayılarının bir fonksiyonu olarak yapılan yüzey rahatlama miktarları ve yüzey enerjisi sonuçlarına göre hesaplamalarda Rutil $\text{TiO}_2(100)$ yüzeyi için 9 ve Rutil $\text{TiO}_2(101)$ yüzeyi için 6 tabakalı ideal dilim modelinin kullanılmasının yeterli olduğu görüldü.

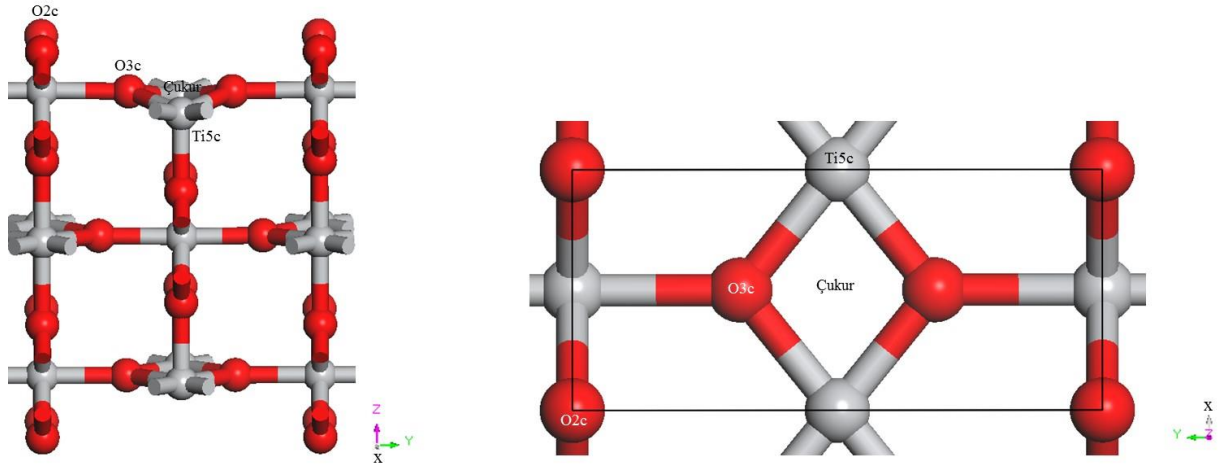
8.3. Rutil TiO_2 Yüzeylerinin Yüzey Potansiyel Enerji Haritalarının Oluşturulması

Metal oksit yüzeyler üzerinde gerçekleşen kimyasal bir reaksiyon sürecinin sistematik olarak anlaşılması için reaksiyonu oluşturan atomik ve moleküler yapıların yüzey üzerindeki davranışlarının belirlenebilmesi gereklidir. Rutil TiO_2 yüzey yapılanmalarına bağlı olarak aktif bölgeler ile atomik yapılar arasındaki minimum enerjili etkileşme mesafelerinin ve bölgelerinin belirlenmesi, sodyum bor hidrürün reaksiyon mekanizmasını oluşturan olası tüm durumların doğru başlangıç geometrilerine dayalı hesaplamalarının yapılabilmesi açısından oldukça önemlidir. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu oluşturan atomik yapıların (Na, B, H ve O) yüzey üzerindeki minimum enerjili etkileşme bölgelerinin belirlenebilmesi için yüzey potansiyel enerji haritaları oluşturuldu. Hesaplamalar için Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi seçildi. Yüzey üzerinde tarama yapılacak bölgeler Şekil 8.7’de gösterildi.



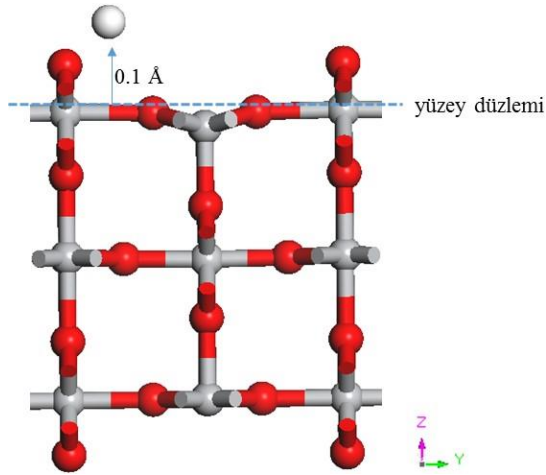
Şekil 8.7. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerinde belirlenen bölgeler

Şekil 8.7’de gösterildiği gibi yüzey taramalarının yapılacağı alan 109 bölgeye ayrıldı. Kısa kenar adımları arasındaki mesafe $0.29 \text{ \AA}$ ve uzun kenar adımları $0.36 \text{ \AA}$ olarak belirlendi. Yüzey üzerindeki aktif bölgeler Şekil 8.8’de gösterildi.



Şekil 8.8. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi üzerindeki aktif bölgelerin (a) yandan ve (b) üstten görünüşü

Şekil 8.8’de görülen her bir aktif bölge ile sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu oluşturan atomik yapılar (Na, B, H ve O) arasındaki denge konumlarının bulunması için dikine taramalar yapıldı. Hesaplamalar için öncelikle H atomu seçildi. Aktif bölgeler üzerine ayrı ayrı yerleştirilen H atomu Şekil 8.9’da gösterildiği gibi yüzey düzlemi üzerinden $0.1 \text{ \AA}$ hassasiyetle uzaklaştırılarak toplam enerji hesaplamaları yapıldı.



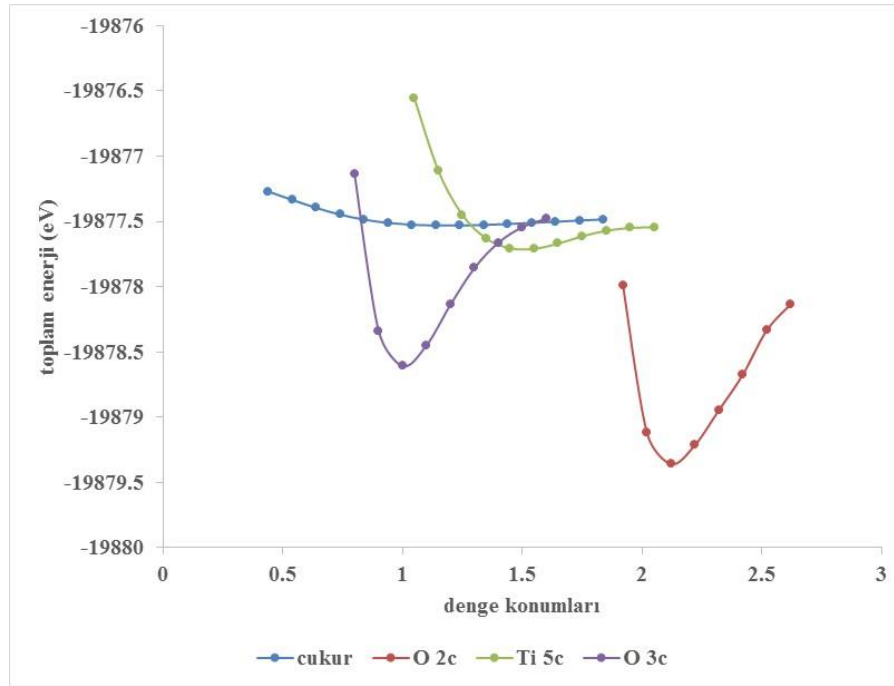
Şekil 8.9. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzey düzlemine göre atomik yapının yüzeyden uzaklaştırılması

Böylece aktif bölgeler ile H atomu arasındaki maksimum veya minimum etkileşmelerin dengede olduğu mesafe belirlendi ve her bir bölge için belirlenen bu mesafeler Çizelge 8.5’de verildi.

Çizelge 8.5. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyini oluşturan aktif bölgelere göre H atomuna etkiyen kuvvetlerin denge olduğu mesafeler ve toplam enerjileri

Aktif bölgeler	$d_{\text{zyz-H}} (\text{\AA})$	Toplam enerji (eV)
O2c	2,12	-11510,78
O3c	1	-11510,69
Ti5c	1,55	-11510,68
Çukur	1,14	-11510,74

Çizelge 8.5’de verilen denge konumlarının toplam enerjilere bağlı grafiği çizildi ve Şekil 8.10’da gösterildi.

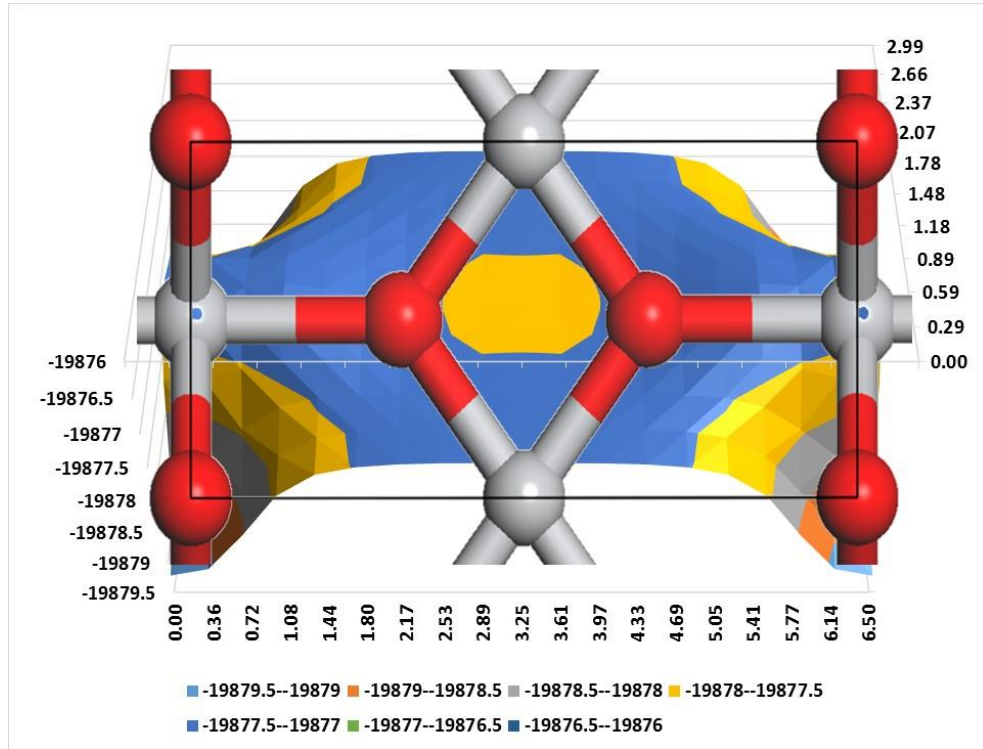


Şekil 8.10. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin aktif bölgeleri ile H atomu arasındaki denge konumları ve toplam enerjileri

Şekil 8.10’da gösterilen denge konumları, aktif bölgelerin z doğrultusu boyunca H atomuna etkiyen net kuvvetin sıfır olduğu mesafelerdir. Bu denge konumları sabit tutularak H atomu bu kez yüzeyin sadece x ve y doğrultuları boyunca belirlenen 109 bölge üzerinde gezdirilerek yüzey üzerindeki kararlı ve kararsız denge noktaları belirlendi.

8.3.1. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O2c bölgesi üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

O2c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumu mesafesi sabit tutularak yapılan yüzey taramalarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası Şekil 8.11’de gösterildi.



Şekil 8.11. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O2c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası

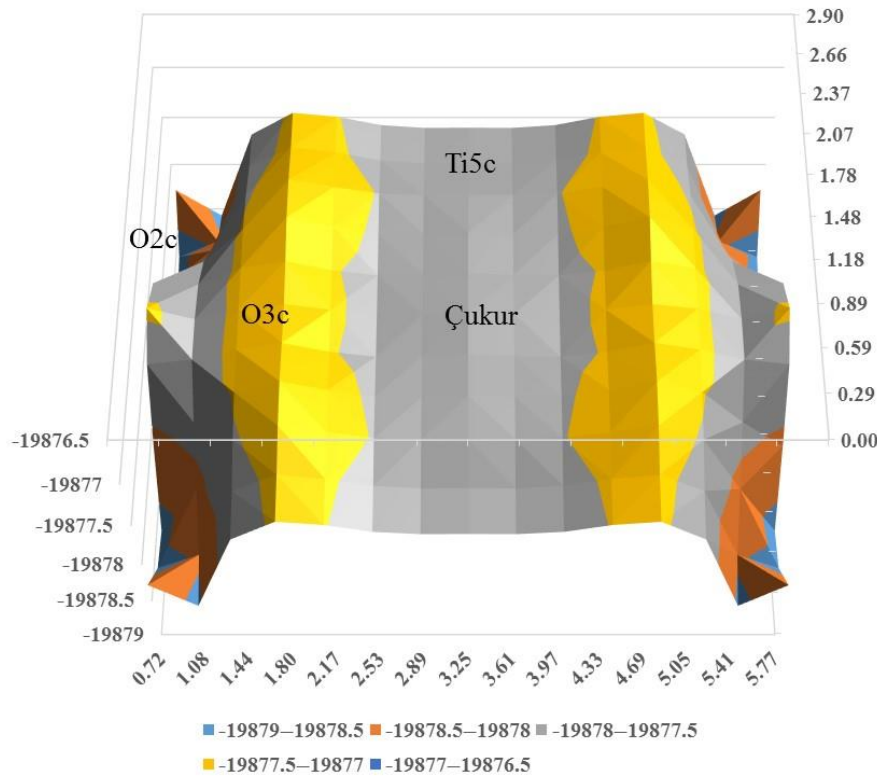
Şekil 8.11’de gösterilen yüzey potansiyel enerji haritası üzerinde görülen çukur bölgeler H atomunun minimum enerji ile etkileştiği yüzeyin O2c bölgeleridir. O2c bölgesi ile H atomu arasındaki potansiyel minimum olduğu için H atomuna etkiyen net kuvvet sıfırdır. Bu nedenle yüzeyin O2c bölgeleri H atomu için kararlı denge noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde H atomunun maksimum enerji ile etkileştiği O3c, Ti5c ve Çukur bölgeleri kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.6’da verildi.

Çizelge 8.6. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi O2c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri

O2c bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri üzerindeki denge konumlarına etkileşme türü			
	O2c	O3c	Ti5c	Çukur
Enerji durumu	minimum	maksimum	maksimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararsız	kararsız	kararsız

8.3.2. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin Ti5c bölgesi üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

Ti5c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumu mesafesi sabit tutularak yapılan yüzey taramalarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası Şekil 8.12’de gösterildi.



Şekil 8.12. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin Ti5c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası

Şekil 8.12’de gösterilen yüzey potansiyel enerji haritası sonuçları O2c bölgesinin denge konumuna göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası sonuçları ile benzerlik

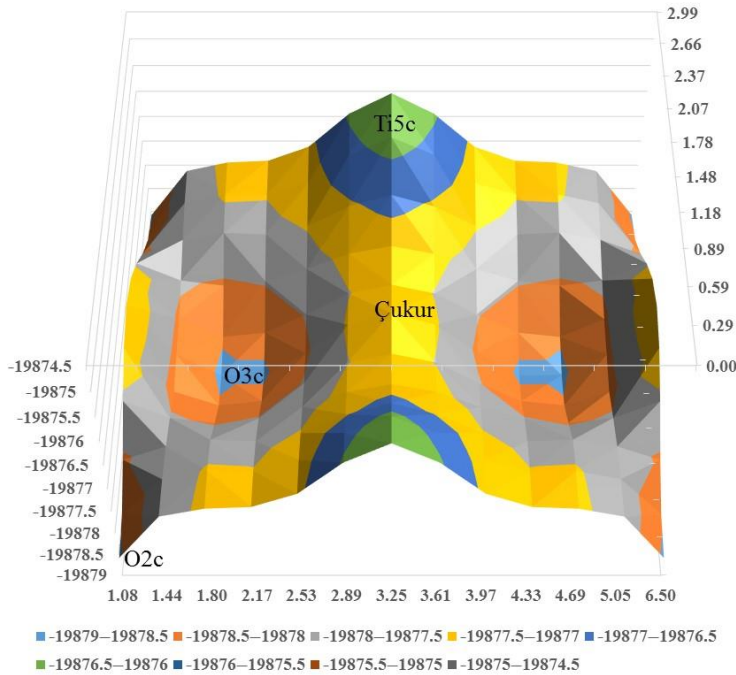
göstermektedir. Bu sonuçlara göre H atomu için yüzeyin O2c bölgeleri kararlı noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde O3c, Ti5c ve Çukur bölgeleri H atomu için kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.7’de verildi.

Çizelge 8.7. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi Ti5c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri

Ti5c bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türü			
	O2c	O3c	Ti5c	Çukur
Enerji durumu	minimum	maksimum	maksimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararsız	kararsız	kararsız

8.3.3. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O3c bölgesi üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

O3c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumu mesafesi sabit tutularak yapılan yüzey taramalarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası Şekil 8.13’de gösterildi.



Şekil 8.13. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin O3c bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası

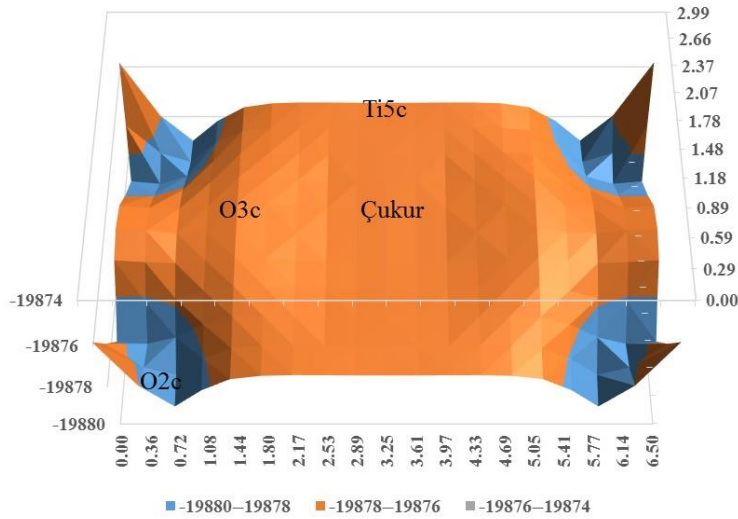
Şekil 8.13’de gösterilen yüzey potansiyel enerji haritasına göre, H atomunun minimum enerji ile etkileştiği O2c ve O3c bölgeleri kararlı denge noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde O3c, Ti5c ve Çukur bölgeleri ile H atomu arasındaki etkileşmeler maksimum olduğu için bu bölgeler kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.8’de verilmiştir.

Çizelge 8.8. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi O3c bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri

O3c bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türü			
	O2c	O3c	Ti5c	Çukur
Enerji durumu	minimum	minimum	maksimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararlı	kararsız	kararsız

8.3.4. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin çukur bölgesi üzerindeki H atomunun yüzey potansiyel enerji haritasının oluşturulması

Çukur bölge ile H atomu arasındaki denge mesafesi sabit tutularak yapılan yatay taramalar sonucunda elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası Şekil 8.14’de gösterildi.



Şekil 8.14. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin çukur bölgesi ile H atomu arasındaki denge konumundan yapılan yüzey tarama sonuçlarına göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritası

Şekil 8.14’de verilen yüzey potansiyel enerji haritasına göre H atomunun minimum enerji ile etkileştiği O2c bölgeleri kararlı denge noktalarıdır. Yüzey potansiyel enerji haritası incelendiğinde O3c, Ti5c ve Çukur bölgeleri ile H atomu arasındaki etkileşmeler maksimum olduğu için bu bölgeler kararsız denge noktalarına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.9’da verildi.

Çizelge 8.9. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyi çukur bölgesi denge konumuna göre aktif bölgelerin H atomuna uyguladığı etkileşme türleri

Çukur bölge	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türü			
	O2c	O3c	Ti5c	Çukur
Enerji durumu	minimum	maksimum	maksimum	maksimum
Denge durumu	kararlı	kararsız	kararsız	kararsız

Yüzey potansiyel enerji haritası çalışmaları O, B ve Na atomları içinde tekrarlandı ve sonuçlar Çizelge 8.10’da verildi.

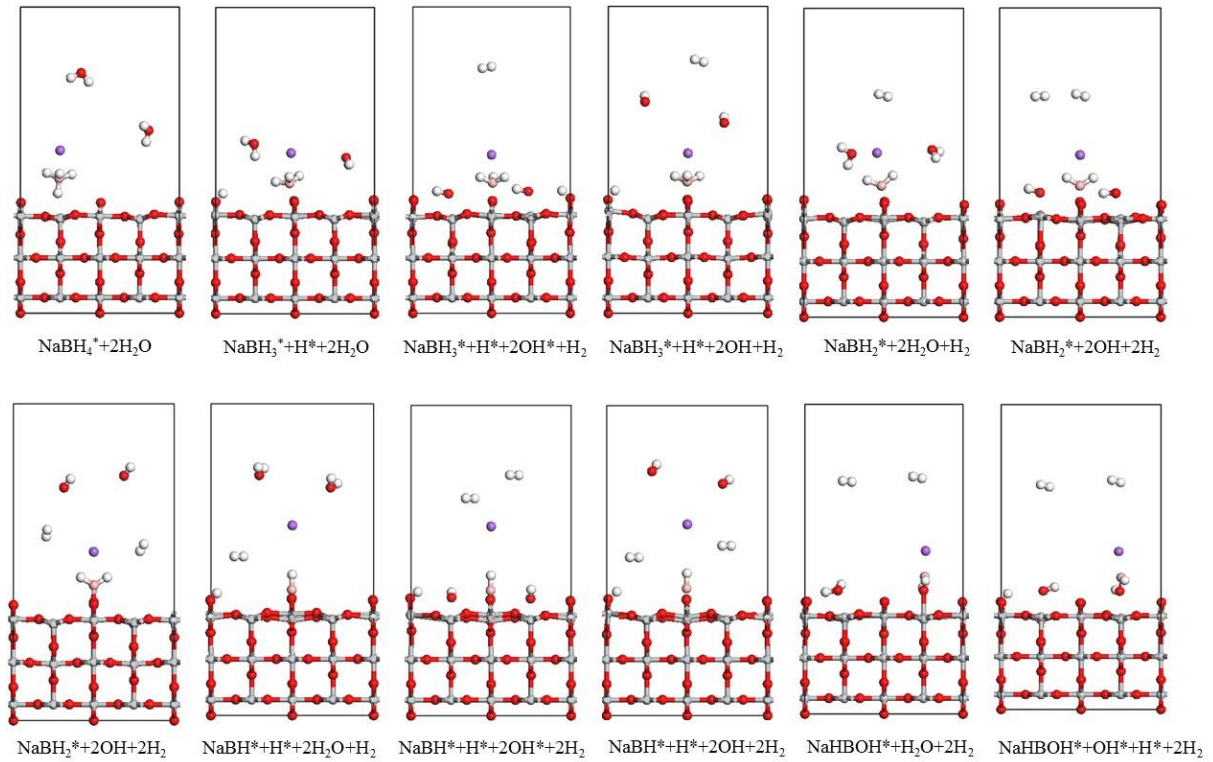
Çizelge 8.10. Na, B ve O atomları için Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin aktif bölgelerinin denge konumlarından yapılan yüzey tarama sonuçları

Atomik türlerin aktif bölgelere göre denge konumu	Yüzeyin aktif bölgeleri ve etkileşme türleri			
	O2c	O3c	Ti5c	Çukur
B, O2c	kararlı	kararsız	kararsız	kararsız
B, O3c	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
B, Ti5c	kararlı	kararsız	kararsız	kararsız
B, çukur	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, O2c	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, O3c	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, Ti5c	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
O, çukur	kararlı	kararlı	kararlı	kararsız
Na, O2c	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız
Na, O3c	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız
Na, Ti5c	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız
Na, çukur	kararsız	kararsız	kararsız	kararsız

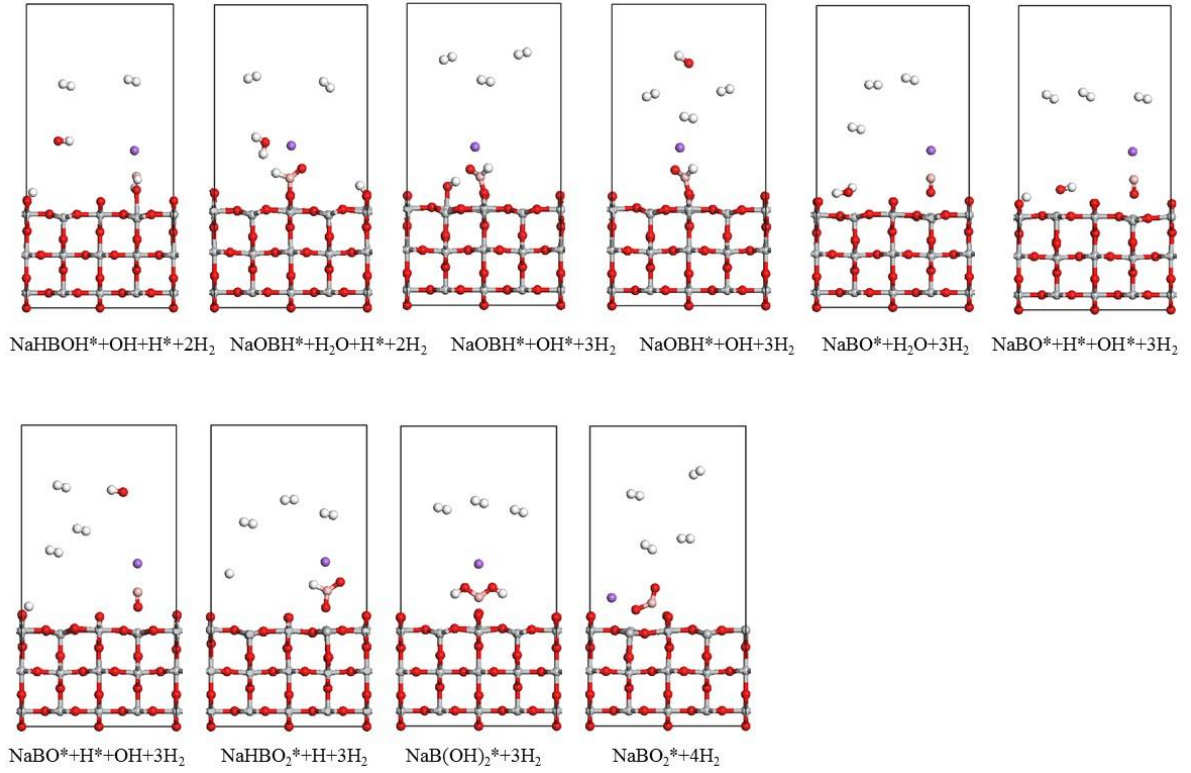
Çizelge 8.10’da verilen sonuçlara göre B atomu için yüzeyin O2c bölgesi ve O atomu için ise Ti5c bölgeleri kararlı denge noktalarını karşılık gelmektedir. Na atomu yüzeyin tüm bölgeleri üzerinde yakın toplam enerjilere sahiptir. Bu veriler sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu için önerilen olası tüm durumların Rutil TiO₂ yüzeyleri ile etkileştikleri minimum enerjili bölgelerin ön görülmesi açısından oldukça önemlidir.

8.4. Rutil TiO₂’in Farklı Kristal Yüzeyleri Üzerinde Sodyum Bor Hidrürün Hidroliz Reaksiyonunun İncelenmesi

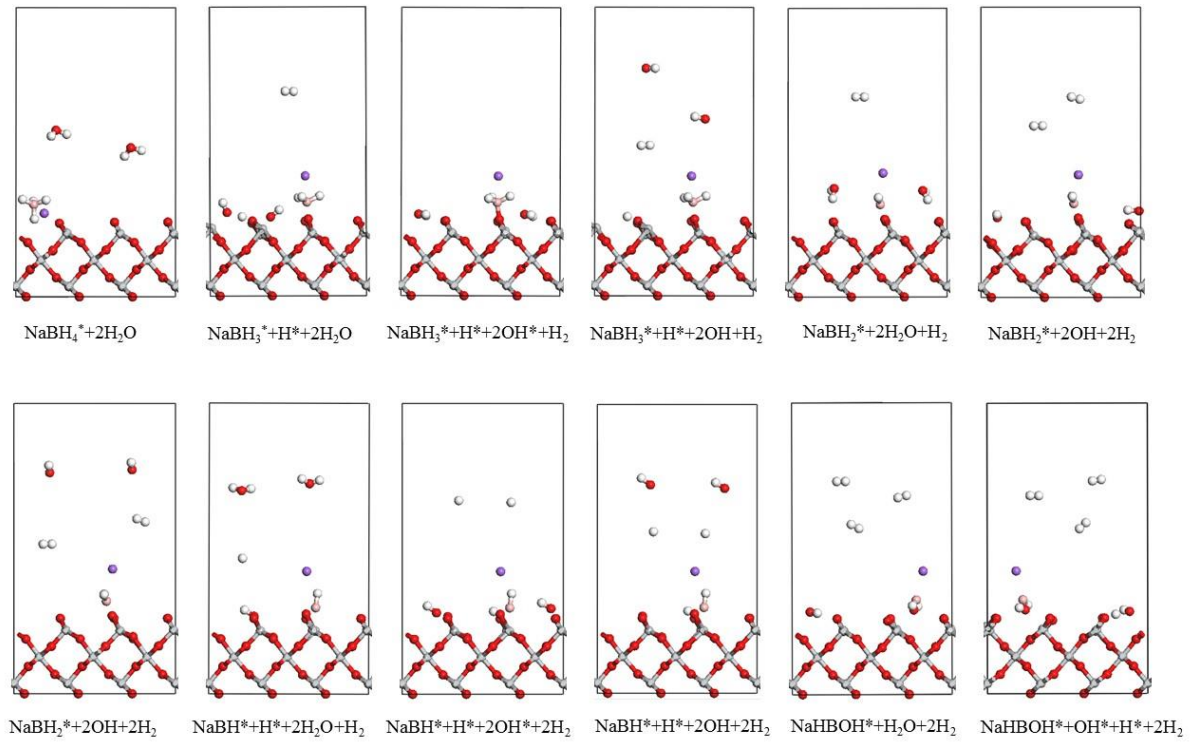
Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu oluşturan tüm olası durumların yüzey ile minimum enerjili etkileşme hesaplamaları için başlangıç konfigürasyonları, atomik yapılar göre elde edilen yüzey potansiyel enerji haritalarından elde edilen bilgiler kullanılarak oluşturuldu. Hesaplamalar için 420 eV kesilim enerjisi ve 3-2-1 k nokta seti kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşimler Ultrasoft Pseudopotansiyel ile tanımlandı ve değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak GGA-PW91 seçildi. Rutil TiO₂(110), Rutil TiO₂(100) ve Rutil TiO₂(101) yüzeyleri üzerinde her bir olası durumun görüntüsü Şekil 8.15, 8.16, 8.17, 8.18, 8.19 ve 8.20’de gösterildi.



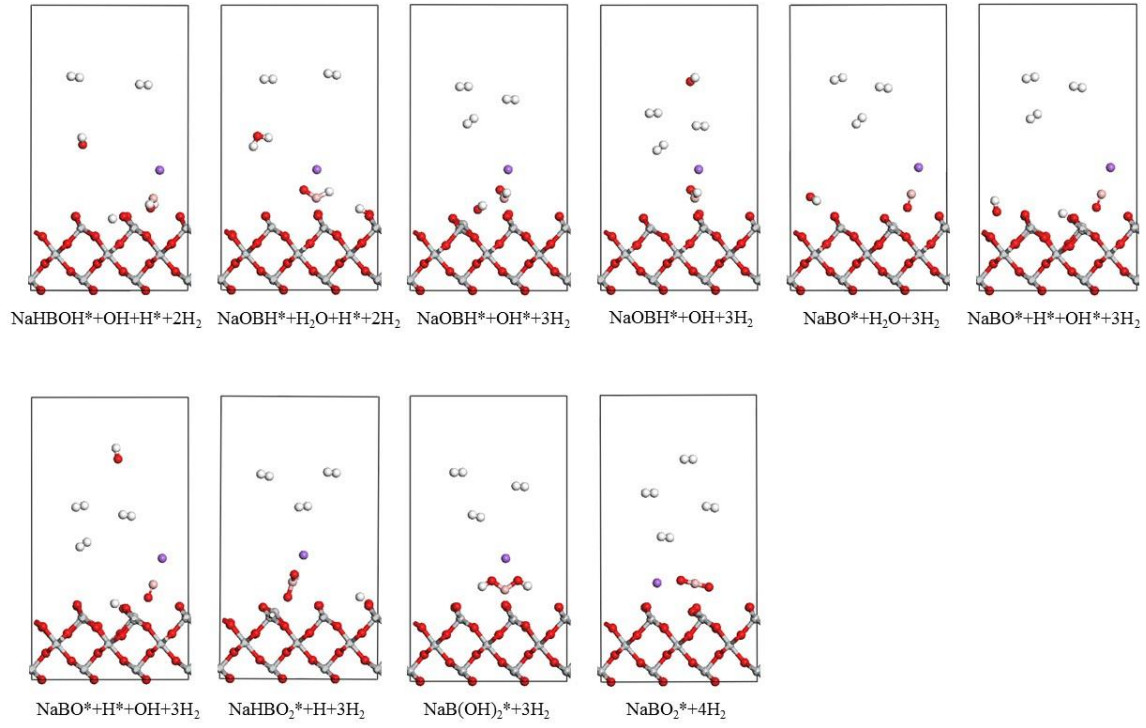
Şekil 8.15. Rutil TiO₂(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



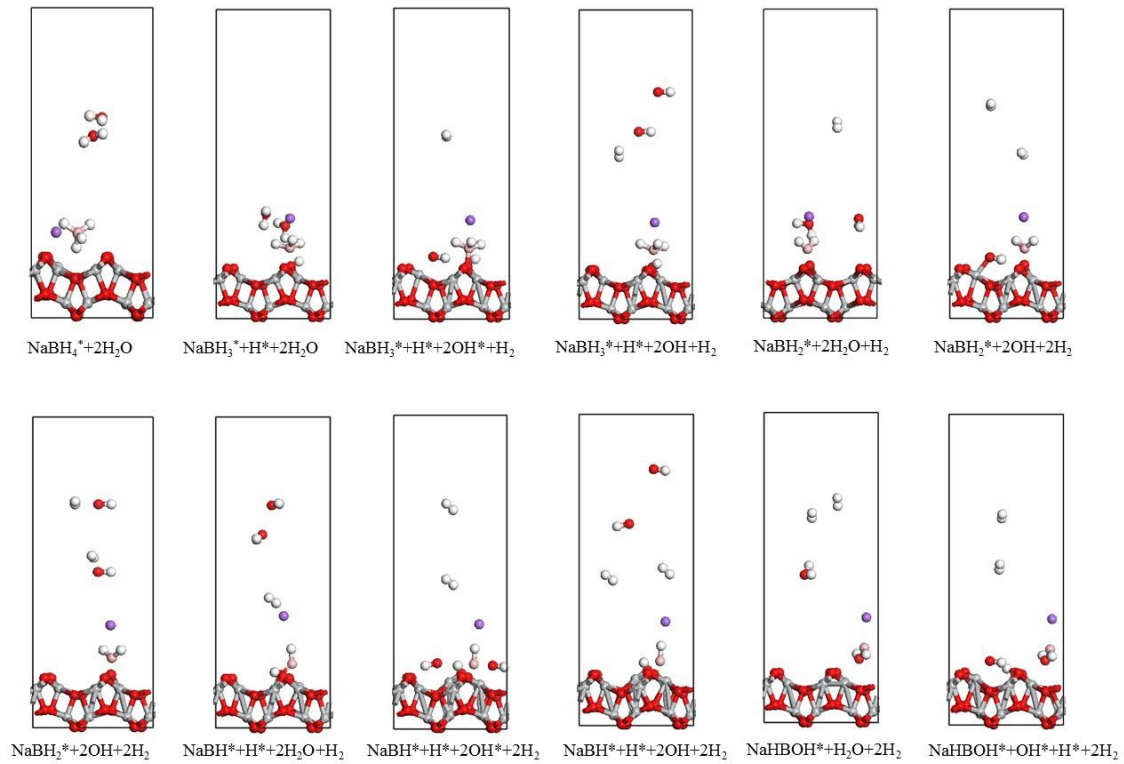
Şekil 8.16. Rutil TiO₂(110) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları



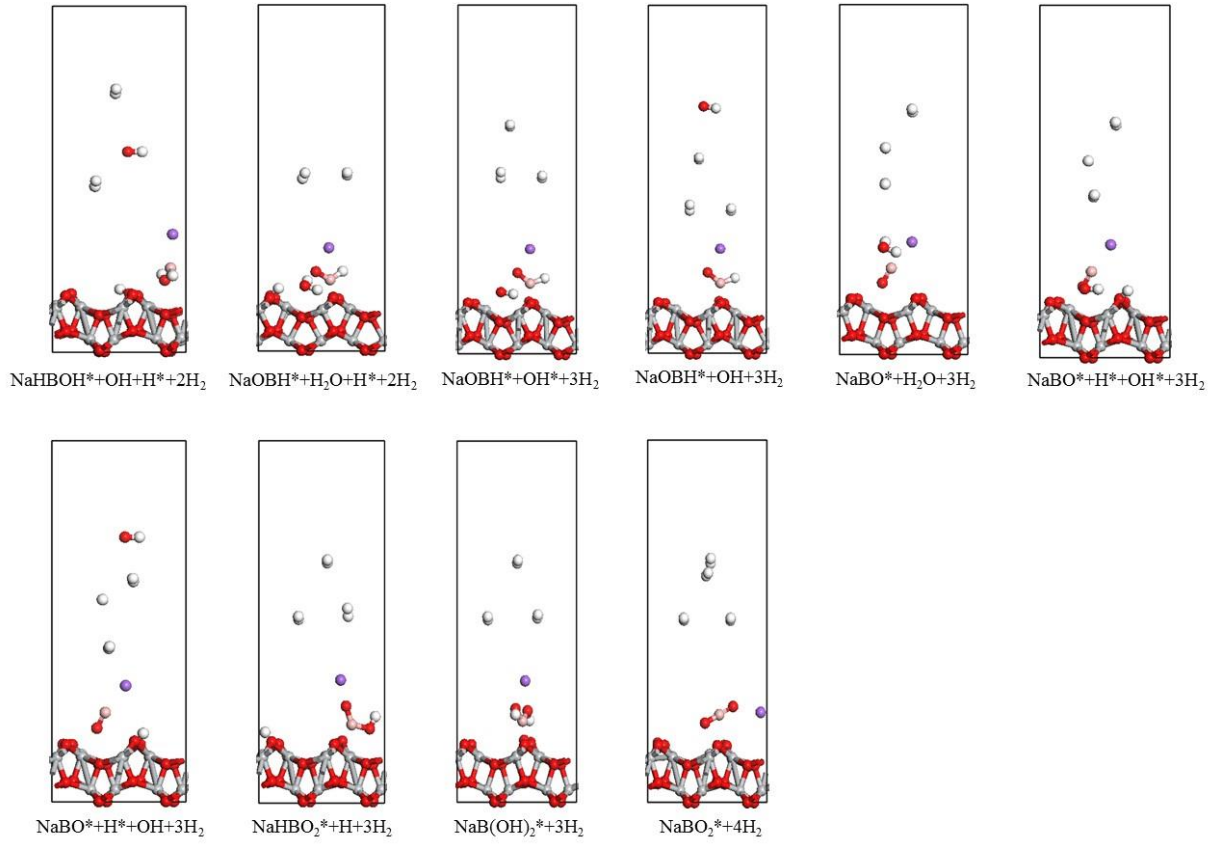
Şekil 8.17. Rutil TiO₂(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



Şekil 8.18. Rutil TiO₂(100) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları

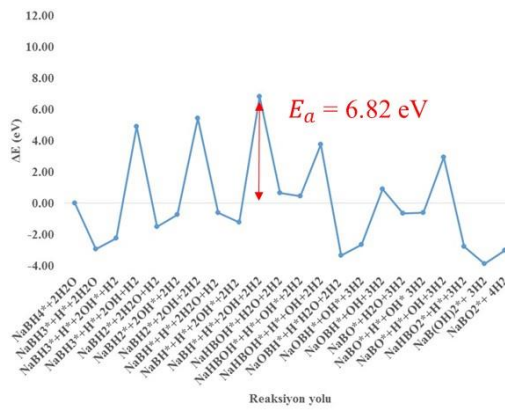
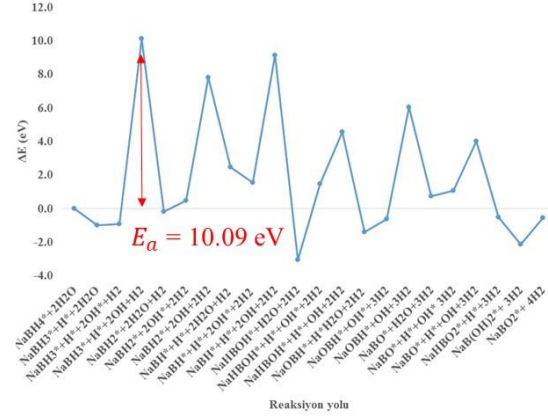
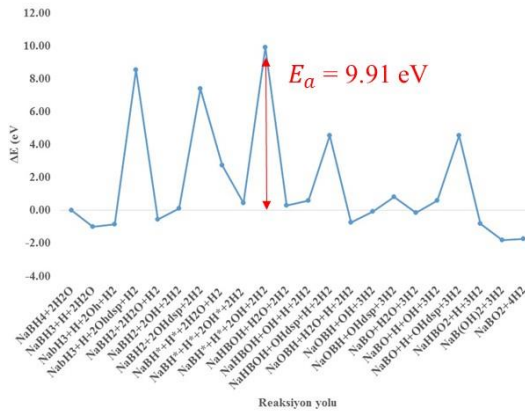


Şekil 8.19. Rutil TiO₂(101) yüzeyi üzerinde gerçekleşen olası reaksiyon durumları



Şekil 8.20. Rutil TiO₂(101) yüzeyi üzerinde gerçekleşen diğer olası reaksiyon durumları

Şekil 8.15, 8.16, 8.17, 8.18, 8.19 ve 8.20’de gösterilen olası tüm durumların Rutil TiO₂(110), Rutil TiO₂(100) ve Rutil TiO₂(101) yüzeyleri ile denge konumlarında etkileşmelerine bağlı olarak yapılan optimizasyon sonuçlarına göre olası tüm durumların aktivasyon enerjileri Şekil 8.21’de gösterildi.

TiO₂(110)TiO₂(100)TiO₂(101)

Şekil 8.21. Rutil TiO₂(110), Rutil TiO₂(100) ve Rutil TiO₂(101) yüzeyleri üzerinde gerçekleşen sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyon enerji diyagramları

Şekil 8.21’de görülen enerji diyagramlarına göre Rutil fazda TiO₂ yüzeyleri arasında katalitik aktivitesi en yüksek olan yüzey Rutil TiO₂(110) yüzeyidir. Diğer yüzeylerin katalitik aktivitesi Rutil TiO₂(110) yüzeyi ile karşılaştırıldığında oldukça düşük aktiviteye sahiptir. Rutil TiO₂(110) yüzeyi üzerinde daha fazla aktif bölgenin bulunması hidroliz reaksiyonunu oluşturan olası tüm durumların daha fazla aktif bölge ile etkileşme içerisine girmesine sebep olmaktadır. Dolayısı ile Rutil TiO₂(110) yüzeyi hidroliz reaksiyonunu daha çabuk denge durumuna getirmesinden dolayı Rutil TiO₂(100) ve Rutil TiO₂(101) yüzeylerine göre daha yüksek aktiviteye sahiptir.

9. SONUÇ

Elde edilen sonuçlar yüzeylerin katalitik aktiviteyi etkin bir şekilde değiştirdiğini göstermiştir. Bu durum katalizör dizaynında katalitik aktivitesi yüksek yüzeylerin tercih edilmesi durumunda hidrojen üretim maliyetlerinin önemli ölçütlerde düşürülebileceğine işaret etmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalar, Pt yüzeyleri arasında Pt(210)'ın diğer yüzeyler ile karşılaştırıldığında katalitik aktiviteyi %40-50 civarında, Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin diğer yüzeyler ile karşılaştırıldığında ise %35 oranında artırabildiğini göstermiştir.

Bu çalışmanın ortaya koyduğu temel sonuç katalizör dizaynında katalitik aktivitesi yüksek yüzeylerin göz önüne alınması gerekliliğidir.

Sonuç olarak hidrojen üretiminde kullanılan metal ve metal oksit bir katalizör için katalitik aktivitesi yüksek yüzeylere sahip katıların kullanımı verimlilik açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir.

KAYNAKLAR

1. Santos, D. M. F. and Sequeira, C. A. C. (2011). Sodium borohydride as a fuel for the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3980-4001.
2. Kahraman, N., Akansu, S. O. ve Albayrak, B. İçten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak hidrojen kullanılması. *Mühendis ve Makine*, 48, 569.
3. Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F. and Brandon, N. P. (2008). Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, 36, 4356-4362.
4. Yilanci, A., Dincer, I. and Ozturk, H. K. (2009). A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 231-244.
5. Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materialstoday*, 6, 24-33.
6. Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395-408.
7. Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörisen, L. and Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159, 781-801.
8. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140.
9. Brown, C. H., Mead, E. J. and Rao, B. C. S. (1955). A study of solvents for sodium borohydride and the effects of solvent and the metal ion on borohydride reductions. *Effect of Solvent on Borohydride Reactions*, 77.
10. Schlesinger, H.I., Brown, H. C., Hoekstra, H. R. and Rapp, L. R. (1953). Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. Sodium and Potassium borohydrides. *Synthesis of Sodium and Potassium Borohydrides*, 75.
11. Shang, Y. and Chen, R. (2006). Hydrogen storage via hydrolysis of NaBH₄ concentration. *Energy & Fuels*, 20, 2142-2148.
12. Urgnani, J., Torres, F. J., Palumbo, M. and Baricco, M. (2008). Hydrogen release from solid state NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3111-3115.
13. Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa, J. M. G., Ferreira, A. L. C., Gil, J. C. and Gracio, J. (2012). *Hydrogen Storage for Energy Application*. Rijeka/Hrvatistan: Intect, 1-232.
14. Schlesinger, H.I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. and Hyde, E. K. (1952). Sodium borohydride, Its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1), 215-219.

15. Muir, S. S. and Yao, X. (2011). Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage materials: Development of hydrolysis catalyst and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5983-5997.
16. Sousa, T., Fernandes, V., Pinto, P. J. R., Slavkov, Y., Bosukov, L. and Rangel, C. M. (2012). A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation studies. *Chemical Engineering Science*, 84, 70-79.
17. Hung, A-J., Tsai, S-F., Hsu, Y-Y., Ku, J-R., Chen, Y-H. and Yu, C-C. (2008). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6205-6215.
18. Bai, Y., Wu, C., Wu, F. and Yi, B. (2006). Carbon-supported platinum catalyst for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution. *Materials Letters*, 60, 2236-2239.
19. Dai, H-B., Ma, L-G., Kang, X-D. and Wang, P. (2011). Hydrogen generation from coupling reactions of sodium borohydride and aluminum powder with aqueous solution of cobalt chloride. *Catalysis Today*, 170, 50-55.
20. Rakap, M. and 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, 17-25.
21. Lu, Y-C., Chen, M-S. and Chen, Y-W. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalyst supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254-4258.
22. Muir, S. S., Chen, Z., Wood, B. J., Wang, L. and Lu, G. Q. (2014). New electroless plating method for preparation of highly active Co-B catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 414-425.
23. Akdim, O., Demirci, U. B., Muller, D. and Miele, P. (2009). Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2631-2637.
24. Liu, C-H., Chen, B-H., Hsueh, C-L., Ku, J-R., Jeng, M-S. and Tsau, F. (2009). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni-Ru nanocomposite as catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2153-2163.
25. Hsueh, C-L., Chen, C-Y., Ku, J-R., Tsai, S-F., Hsu, Y-Y., Tsau, F. and Jeng, M-S. (2008). Simple and fast fabrication of polymer template-Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. *Journal of Power Sources*, 177, 485-492.
26. Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., Zhang, N. and Kuang, Y. (2014). Facile preparation of Pd-Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 463, 55-62.

27. Bennici, S., Yu, H., Obeid, E. and Auroux, A. (2011). Highly active heteropolyanions supported Co catalysts for fast hydrogen generation in NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7431-7442.
28. Amendola, S. C., Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J. and Binder, M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
29. Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M. and Revankar, S. (2008). Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 179, 335-339.
30. Özkar, S. and Zahmakıran, M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 404, 728-731.
31. Netskina, O. V., Kochubey, D. I., Prosvirin, I. P., Kellerman, D. G., Simagina V. I. and Kornova, O. V. (2014). Role of the electronic state of rhodium in sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 390, 125-132.
32. Demirci, U. B. and Miele, P. (2014). Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 17, 707-716.
33. Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B. (2007). Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*, 164, 544-548.
34. Xu, D., Zhao, L., Dai, P. and Ji, S. (2012). Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, 488-494.
35. Kojima, Y., Suzuki, K.-I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H. (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034.
36. Delmas, J., Laversenne, L., Rougeaux, I., Capron, P., Garron, A., Bennici, S., Swierczynski, D. and Auroux, A. (2011). Improved hydrogen storage capacity through hydrolysis of solid NaBH_4 catalyzed with cobalt boride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2145-2153.
37. Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y. and Gou, X. (2013). Fast hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10864-10870.

38. Yuan, X., Jia, C., Ding, X-L. and Ma, Z-F. (2012). Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt-Manganese-Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 995-1001.
39. Crisafulli, C., Scire, S., Salanitri, M., Zito, R. and Calamia, S. (2011). Hydrogen production through NaBH_4 hydrolysis over supported Ru catalyst: An insight on the effect of the support and ruthenium precursor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3817-3826.
40. Larichev, Y. V., Netskina, O. V., Komova, O. V. and Simagina, V. I. (2010). Comparative XPS study of $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Rh/TiO_2 as catalyst for NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6501-6507.
41. Hua, D., Hanxi, Y., Xinpeng, A. and Chuansin, C. (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095-1100.
42. Patel, N., Fernandes, R. and Miotello, A. (2010). Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalyst for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution. *Journal of Catalysis*, 271, 315-324.
43. Zou, Y. C., Huang, Y. M., Li, X. and Liu, H. L. (2011). A durable ruthenium catalyst for the NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4315-4322.
44. Ding, X-L., Yuan, X., Jia, C. and Ma, Z-F. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11077-11084.
45. Zhang, X., Wei, Z., Guo, Q. and Tian H. (2013). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed via carbon nanosheets supported Zr/Co. *Journal of Power Sources*, 231, 190-196.
46. Patel, N., Fernandes, R. and Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH_4 with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188, 411-420.
47. Yang, C-C., Chen, M-S. and Chen, Y-W. (2011). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO_2 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1418-1423.
48. Guo, Y., Dong, Z., Gui, Z., Zhang, X. and Ma, J. (2012). Promoting effect of W doped in electrodeposited Co-P catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1577-1583.
49. Liang, Y., Dai, H-B., Ma, L-P., Wang, P. and Cheng, H-M. (2010). Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3023-3028.

50. Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M. and Wang, J. Q. (2012). Ni-Fe-B catalyst for NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1568-1576.
51. Lu, A., Chen, Y., Jin, J., Yue, G-H. and Peng, D-L. (2012). CoO nanocrystals as a highly active catalyst for the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Power Sources*, 220, 391-398.
52. Lee, J. K., Ann, H-H., Yi, Y., Lee, K. W., Uhm, S. and Lee, J. (2011). A stable Ni-B catalyst in hydrogen generation via NaBH_4 hydrolysis. *Catalysis Communications*, 16, 120-123.
53. Zhuang, D-W., Kang, Q., Muir, S. S., Yao, X., Dai, H-B., Ma, G-L. and Wang, P. (2013). Evaluation of a cobalt-molybdenum-boron catalyst for hydrogen generation of alkaline sodium borohydride solution-aluminum powder system. *Journal of Power Sources*, 224, 304-311.
54. Kim, J-H., Lee, H., Han, S-C., Kim, H-S., Song, M-S. and Lee, J-Y. (2004). Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 263-267.
55. Zhao, Y., Ning, Z., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Yi. and Li, X. (2012). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution on Co-Mo-Pd-B amorphous catalyst with efficient catalytic properties. *Journal of Power Sources*, 207, 120-126.
56. Guo, Y., Feng, Q. and Ma, J. (2013). The hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution by using electroplated amorphous Co-Ni-P film catalysts. *Applied Surface Science*, 273, 253-256.
57. Huang, Z-M., Su, A. and Liu, Y-C. (2013). Hydrogen generator system using Ru catalyst for PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) applications. *Energy*, 51, 230-236.
58. Demirci, U. B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R. and Miele, P. (2010). Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell. *Fuel Cells*, 10, 335-350.
59. Zhou, K. and Li, Y. (2012). Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 602-613.
60. Liao, H-G., Jiang, Y-X., Zhao, Z-Y., Chen, S-P. and Sun, S-G. (2008). Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 120, 9240-9243.
61. Norskov, J. N., Abild-Pedersen, F., Studt, F. and Bligaard, T. (2011). Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 937-943.

62. Norskov, J. K., Bligaard, T., Rossmeisl, J. and Christensen, C. H. (2009). Towards the computational design of solid catalyst. *Nature Chemistry*, 1, 37-46.
63. Sholl, D. S. and Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory*. (First Edition). Hoboken/New Jersey/Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc., 35-82.
64. Escano, M. C. S., Gyenge, E., Arevalo, L. R. and Kasai, H. (2011). Reactivity descriptors for borohydride interaction with metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 19883-19889.
65. Rostamikia, G. (2009). *Borohydride Oxidation Over the Au(111) and Pt(111) Surfaces: A First Principles Study of the Reaction Mechanism*. Master of Thesis, The Pennsylvania State University the Graduate School Department of Chemical Engineering, United State of America, 42-50.
66. Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K. and Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220, 567-570.
67. Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: Towards a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 235-264.
68. Momirlan, M. and Veziroglu, T. N. (2004). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 795-802.
69. Schlapbach, L. and Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353 -358.
70. Rakap, M. (2011). *Preparation and Characterization of Zeolite Confined Cobalt(0) Nanoclusters as Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane*. PhD Thesis, Middle East Technical University the Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 1-29.
71. Karaoğlu, M. U. ve Kuralay, N. S. (2014). Pem yakıt hücresi modeli. *Mühendis ve Makine*, 55, 657.
72. Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L. and David W. I. F. (2007). Hydrogen Energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 365, 1043-1056.
73. Becher, M., Haluska, M., Hirscher, M., Quintel, A., Skakalova, V., Dettlaff-Weglikovska, U., Chen, X., Hulman, M., Choi, Y., Roth, S., Meregalli, V., Parrinello, M., Ströbel, R., Jörissen, L., Kappes, M. M., Fink, J., Züttel, A., Stepanek, I. and Bernier, P. (2003). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, 4, 1055-1062.
74. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (2000). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300, 1127-1129.

75. Brack, P., Dann, S. E. and Upul Wijayantha, K. G. (2015). Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions. *Energy Science & Engineering*, 3, 174-188.
76. Remhof, A., Yan, Y., Embs, J. P., Sakai, V. G., Nale, A., De Jongh, P., Lodziana, Z. And Züttel, A. (2015). Rotational disorder in lithium borohydride. *European Physical Journal Web of Conferences*, 83, 02014.
77. Binnie, S. J., Nolan, N. D., Drummond, N. D., Alfe, D., Allan, N. L., Manby, F. R. and Gillan, M. J. (2010). Bulk and surface energetics of crystalline lithium hydride: Benchmarks from quantum Monte Carlo and quantum chemistry. *Physical Review B*, 165431.
78. Fu, J., Tegel, M., Kieback, B. and Röntzsch, L. (2014). Dehydrogenation properties of doped LiAlH_4 compacts for hydrogen generator applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 16362-16371.
79. Liu, B. H. and Li, Z. P. (2009). A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, 187, 527-534.
80. Martelli, P., Caputo, R., Remhof, A., Mauron, P., Borgschulte, A. and Züttel, A. (2010). Stability and Decomposition of NaBH_4 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 7173-7177.
81. Vilarinho-Franco, T., Tenu, R., Delmas, J., Heitzmann, M., Capron, P. and Goutaudier, C. (2013). Lifetime analysis of a hydrogen generator by hydrolysis of sodium borohydride. *Energy Procedia*, 36, 1192-1201.
82. Akkuş, H. (2007). *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 12-25.
83. Tayran, C. (2014). *Silisyum ve Galyum Arsenit Yüzeylerine Tutunmuş Grafitik Nano Yapıların Elektronik Özellikleri*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-17.
84. Perdew, J. P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244-13249.
85. Perdew, J. P., Carlos, F., Chevary, J. A. and Vosko, S. H. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for Exchange and correlation. *Physical Review B*, 46, 6671-6687.
86. Burke, K., Perdew, J. P. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
87. Wu, Z. and Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73, 235116-235221.

88. Hammer, B., Hansen, L. B. and Norskov, J. K. Improved adsorption energetics within density functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59, 7413-7421.
89. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X. and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review Letters*, 100, 136406-136409.
90. Chorkendorff, I. and Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim/Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-452.
91. Deutschmann, O., Knözinger, H. and Kochloefl, K. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Weinheim/Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-95.
92. Van Santen, R. A. and Neurock, M. (2006). *Molecular Heterogeneous Catalysis*. Weinheim/Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-465.
93. Janin, E. (2001). *Adsorption and Bonding on Platinum: Influence of the Surface Structure and Chemical Composition*. PhD Thesis, Kungliga Tekniska Högskolan Materialfysik, Sweden, 1-10.
94. Somorjai, G. A. (1994). *Surface Chemistry and Catalysis*. Kanada: John Wiley & Sons, Inc, 1-643.
95. Sharma, D. (2005). *A Handbook of Microscopic and Macroscopic Structure* (First Edition). New Delhi/Hindistan: International Scientific Publishing Academy, 1-184.
96. Tian, N., Zhou, Z-Y. and Sun, S-G. (2008). Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 19801-19817.
97. Petrucci, R. H. Harwood, W. S. and Herring, F. G. (2010). *General Chemistry Principles And Modern Applications* (Eight Edition). New Jersey/Amerika: Prentice Hall, 578-1122.
98. Darvent, B. B. (1970). *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*. Washington/Amerika Birleşik Devletleri: Superintendent of documents, United state department of commerce printing office, 31-52.
99. Blanksby, S. J. and Ellison, G. B. (2002). Bond dissociation energies of organic molecules. *Accounts of Chemical Research*, 36, 255-263.
100. Nilsson, A., Pettersson, L. G. M., Hammer, B., Bligaard, T., Christensen, C. H. and Norskov, J. K. (2005). The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 100, 111-114.
101. Robertson, A. J. B. (1983). The development of ideas on heterogeneous catalysis. *Platinum Metals Review*, 27, 31-39.

102. Uyar, T. (1992). *Katıhal fiziğine giriş* (2. Baskı). Ankara/Türkiye: Bilim yayınları, 1-313.
103. Quan, Z., Wang, Y. and Fang, J. (2013). High-index faceted noble metal nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 46, 191-202.
104. Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V. and Katayama, M. (2003). *Surface Science*. Newyork/Amerika Birleşik Devletleri: Springer-Verlag, 1-433.
105. Wang, Z. L., Ahmad, T. S. and El-Sayed, M.A. (1997). Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surface Science*, 380, 302-310.
106. Asthagiri, A., Feibelman, P. J. and Sholl, D. S. (2002). Thermal fluctuations in the structure of naturally chiral Pt surfaces. *Topics in Catalysis*, 18, 193-200.
107. Foiles, S. M., Baskes, M. I. and Daw, M. S. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33, 7983-7991.
108. Crljen, Z., Lazic, P., Sokcevic, D. and Brako, R. (2003). Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu. *Physical Review B*, 68, 195411.
109. Wan, J., Fan, Y. L., Gong, D. W., Shen, S. G. and Fan, X. Q. (1999). Surface relaxation and stress of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb. *Modelling Simulation in Materials Science and Engineering*, 7, 189-206.
110. Norton, P., Davies, J. and Jackson, D. (1979). A study of the phase transition and relaxation of a Pt(100) surface by MeV ion backscattering and channeling. *Surface science*, 269-275.
111. Dabrowski, A. (2001). Adsorption –from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
112. Webb, P. A. (2003). Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. *MIC Technical Publications*, 1-12.
113. Diebold, U. (2002). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
114. Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 195503-195508.
115. Pang, C. L., Lindsay, R. and Thornton, G. (2013). Structure of clean and adsorbate-covered single-crystal rutile TiO₂ surfaces. *Chemical Reviews*, 113, 3887-3948.
116. Perron, H., Domain, C., Roques, J., Drot, R., Simoni, E. and Catalette, H. (2007). Optimisation of accurate rutile TiO₂ (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. *Theoretical Chemistry. Accounts*, 117, 565-574.

117. Charlton, G., Howes, P. B., Nicklin, C. L., Steadman, P., Taylor, J. S. G., Muryn, C. A., Harte, S. P., Mercer, J., McGrath, R., Norman, D., Turner, T. S. and Thornton, G. (1997). Relaxation of $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ using surface X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 78, 485-498.
118. Morgan, B. J. and Watson, G. W. (2009). A density functional theory + U study of oxygen vacancy formation at the (110), (100), (101), and (001) surfaces of rutile TiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 7322-7328.
119. Muscat, J., Harrison, M. and Thornton, G. (1999). Effects of exchange, correlation, and numerical approximations on the computed properties of the Rutile TiO_2 (100) surface. *Physical Review B*, 59, 2320-2326.
120. Kojima, Y., Suzuki, K.-I., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. Matsumoto, S. (2004). Development of 10 kw-scale hydrogen generator using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 125, 22-26.
121. Vajeeston, P., Ravindran, P., Kjekshus, A. and Fjellvag, H. (2005). Structural stability of alkali boron tetrahydrides ABH_4 ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) from first principle calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, 387, 97-104.
122. Orimo, S., Nakamori, Yuko., Eliseo, J. R., Züttel, A. and Jensen, C. M. (2007). Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical. Reviews*, 4111-4132.
123. Mortimer, R. G. (2008). *Physical Chemistry* (Third Edition). Canada: Elsevier, 1-1361.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKÇA, Aykan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.01.1982, Afyonkarahisar
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (312) 202 12 67
 e-mail : aykanakca@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi/Fizik Bölümü	2008
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi/Fizik Bölümü	2005
Lise	Afyon Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

yüzme, kayak, dağ tırmanışı, futbol, masa tenisi ve kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR...