

T.C.
SIIRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZİNDE KARBON NANOTÜP
DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selman AĞRAK
(163102003)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR

Eylül-2018
SIIRT

TEZ KABUL VE ONAYI

Selman AĞRAK tarafından hazırlanan “**Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Karbon Nanotüp Destekli Katalizörlerin Kullanılması**” adlı tez çalışması 06/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR

Üye

Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi Hansu

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP tarafından 2017-SİÜFEB-27 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

İmza
SELMAN AĞRAK

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmamda, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Sayın Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR'a,

Lisans ve yüksek lisans laboratuvar çalışmalarımda bilimsel destek ve yardımda bulunan Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e ve yüksek lisans eğitiminde bana destek veren tüm hocalarıma ve Kimya Mühendisi Bölüm Başkanı Doç. Dr. Halil DEMİR ve yüksek lisans öğrenci arkadaşlarıma,

Tüm okul hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini sağlayan hiçbir zaman yalnız bırakmayan başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme ve akrabalarıma katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Selman AĞRAK
Eylül -2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ BİLDİRİMİ	iii
İÇİNDEKİLER	v
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	2
2.1 Hidrojen Enerjisi	2
2.2 Hidrojen	2
2.2.1 Hidrojen Üretimi	3
2.2.2 Hidrojenin Depolanması.....	3
2.3 Metal Bor Hidrürler.....	5
2.4 Sodyum Borhidrür.....	7
2.5 Reaksiyon Kinetikleri.....	9
2.5.1 Sıfırıncı dereceden kinetik.....	9
2.5.2 Birinci dereceden kinetik.....	9
2.5.3 n. dereceden kinetik.....	10
2.6 Karbon Nanotüp	11
2.6.1 Karbon nanotüpün özellikleri	11
2.6.2 Karbon nanotüp üretim yöntemleri	16
2.7 Önceki Çalışmalar	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	21
3.1 Katalizör Karakterizasyonu	21
3.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	21
3.1.2 Enerji dağılımlı X-Ray (EDX)	22
3.1.4 Yüzey alanı ölçümü (BET)	23
3.2. Deneysel Yöntem.....	23
3.2.1 Karbon nanotüp üretilmesi	23
3.2.3 İkili metal katalizörlerin mol fraksiyonlarının belirlenmesi	24
3.2.4 Karbon nanotüp destekli ikili metal katalizörlerin sentezlenmesi	25
3.2.5 Sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi	25
3.3 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar , Malzemeler ve Cihazlar	26
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu	27
4.1.1 SEM.....	27
4.1.2 EDX.....	29
4.1.3 BET	31
4.1.4 XRD	31
4.2 Ni-Cr-B katalizörü	33
4.2.1 mol faranksiyonu belirleme	33
4.2.2 NaOH etkisi.....	35
4.2.3 Katalizör etkisi	36
4.2.4 NaBH ₄ etkisi.....	37
4.2.5 Sıcaklık etkisi	38
4.2.6 Kinetiği.....	39
4.3 Co-Cr-B Katalizörü.....	40
4.4 Karbon Nanotüp Destekli Ni-Cr-B Katalizörü.....	41

4.4.1 Metal karbon nanotüp oranı	41
4.4.2 NaOH etkisi	43
4.4.3 Katalizör miktarını belirleme	43
4.4.4 NaBH ₄ Miktarını belirleme	44
4.4.5 Sıcaklık etkisi	45
4.4.6 Kinetiği	46
4.5 Karbon Nanotüp Destekli Co-Cr-B Katalizörü	48
4.5.1 Metal karbon nanotüp oranı	48
4.5.2 NaOH etkisi	49
4.5.3 Katalizör miktarı	51
4.5.4 NaBH ₄ miktarını belirleme	52
4.5.5 Sıcaklık etkisi	53
4.5.6 Kinetiği	54
5. SONUÇ	56
6. KAYNAKLAR	59



TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Türkiye de enerji üretimi ve tüketimi.....	3
Tablo 2.1. Metal bor hidrürlerin genel özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Sodyum bor hidrürün genel özellikleri.....	13
Tablo 4.1. EDX ile görüntülenen katalizörlerin içindeki element yüzdeleri.....	31
Tablo 4.2. BET yöntemiyle belirlenen katalizör yüzey alanları.....	32
Tablo 4.3 Ni-Cr-B için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon Eşitliği.....	40
Tablo 4.4. Ni-Cr-B-CNT için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon eşitliği.....	49
Tablo 4.5. Co-Cr-B-CNT için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon eşitliği.....	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hidrojenin, karbon nanotüp etrafında tutunması.....	5
Şekil 2.2. Karbon nanotüp yapıları.....	14
Şekil 2.3. Tek duvarlı karbon nanotüp	15
Şekil 2.4. Çok katmanlı karbon nanotüp	16
Şekil 2.5. SWCNT ve MWCNT' lerin yapısal olarak karşılaştırılması	16
Şekil2.6 SWCNT ve MWCNT'lerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması.....	15
Şekil 2.7. SWCNT ve MWCNT' lerin Raman spektrumlarının karşılaştırılması	17
Şekil 4.1. Farklı katalizörlerin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.2. Farklı katalizörlerin EDX görüntüleri.....	30
Şekil 4.3. Farklı katalizörlerin XRD görüntüleri.....	33
Şekil 4.4. Farklı mol fraksiyonların zamanla oluşan H ₂ hacimleri ve aktiviteleleri.....	34
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki NaOH 'in zamanla oluşturduğu H ₂ hacim değişimi.....	35
Şekil 4.6. Farklı miktardaki katalizörlerin zamanla H ₂ başlangıç üretim hızı değişimi..	36
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki NaBH ₄ 'ün zamanla H ₂ başlangıç üretim değişimi	37
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda zaman ile elde edilen H ₂ hacmin değişimi	38
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda zamanla CA ₀ değişimi	39
Şekil 4.10. Arhenius Grafiği.....	41
Şekil4.11. Farklı mol fraksiyonlarında zamanla oluşan H ₂ hacim değişimi	42
Şekil 4.12. Hidrojen başlangıç üretim hızının yüzde Ni-Cr-B ile değişimi	43
Şekil 4.13. Farklı miktarlardaki katalizörlerin zamanla hidrojen hacim değişimi	44
Şekil 4.14. Farklı NaBH ₄ konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretim değişimi....	45
Şekil 4.15. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H ₂ hacmin değişimi ve H ₂ başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi.....	46
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA ₀ konsantrasyonu	47
Şekil 4.17. Arhenius Grafiği.....	49
Şekil 4.18. Farklı mol fraksiyonları için hidrojen hacminin sıcaklık ile değişimi	49
Şekil 4.19. Farklı NaOH konsantrasyonunda hidrojen hacminin zamanla değişimi.....	50
Şekil 4.20. Farklı katalizör miktarlarının zamanla elde edilen hidrojen hacmi değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimi	52
Şekil 4.21. Farklı miktarlardaki NaBH ₄ ' ün zamanla hidrojen hacimleri değişimi ve farklı sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı hidrojen aşlangıç üretimi ...	53

Şekil 4.22. Farklı sıcaklık da zaman ile elde edilen H_2 hacmin değişimi ve H_2 başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi.....	54
Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA_0 konsantrasyonu	55
Şekil 4.24. Arhenius Grafiği.....	56



KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
Ni	: Nikel
Cr	: Krom
B	: Bor
Mj	: Megajoule
kg	: Kilogram
Mtep	: Milyon ton eşdeğeri petrol
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Ray
BET	: Yüzey alanı ölçümü
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
SEM	: Taramalı Elektron mikroskobu
CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
kkal	: Kilokalori
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
A	: Çarpışma oranları sabiti
T	: Sıcaklık
mg	: Miligram
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	: Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
CAo	: Başlangıç Derişim Konsantrasyonu
°C	: Santigrad Derece

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
μm	: Dalga boyu aralığı
θ	: Bragg açısı
k	: Yüzey Faktörü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Karbon Nanotüp Destekli Katalizörlerin Kullanılması

Selman AĞRAK

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR
2018, 74 Sayfa

Artan teknoloji ile birlikte hem enerji ihtiyacı artmakta hem de mevcut fosil yakıtların miktarı gün geçtikçe azalmaktadır. Fosil yakıtların azalması ve enerji ihtiyacının artması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları için araştırmaya yönlendirmiştir. Hidrojen enerjisi bu yenilenebilir enerji kaynaklardan bir tanesidir. Hidrojen basınçlı kaplarda moleküler formunda depolanabilir. Atomik formunda ise metal hidrit ve metal borhidrürlerde depolanabilir. Termal ayrışma ile metal hidritlerden hidrojen üretimi tersinir olduğundan metal borhidrürlerden hidrojen üretimi metal hidritlere göre daha avantajlıdır. Sodyum borhidrür bu metal borhidrürlerden sadece bir tanesidir. Sodyum borhidrür hidrolizinde açığa çıkan hidrojenin yarısının sudan gelmesi büyük bir avantajdır. Sodyum borhidrür hidrolizi bazik ortamda kararlı olup ancak bir katalizör yardımıyla gerçekleşmektedir. Katalizör olarak daha çok farklı geçiş metalleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada sodyum borhidrür hidrolizi için karbon nanotüp destekli ikili metal bor katalizörü sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan karbon nanotüpleri kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan Co-Cr-B katalizörü literatürde mevcuttur. Sodyum borhidrürün hidrolizine hem Ni-Cr-B katalizörü hem de karbon nanotüp destekli ikili metal bor (Co-Cr-B ve Ni-Cr-B) katalizörleri literatürde mevcut olmayıp ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar karbon nanotüp üretimi, ikili metal bor katalizörlerin mol fraksiyonunun belirlenmesi, karbon nanotüp destekli katalizörlerin sentezlenmesi ve sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılması aşamalarıdır. Sodyum borhidrür hidrolizinde katalizörlerin kullanıldığı deneysel çalışmalarda; sodyum bor hidrür konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, çözelti ortamı sıcaklığı ve katalizör miktarı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinin her katalizör için hidroliz kinetiği ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET Yüzey Alanı, cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: *Sodyum bor hidrür, hidroliz, karbon nanotüp destekli katalizör.*

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIZATION OF CARBON NANOTUBE SUPPORTED METAL CATALYSTS FOR SODIUM BORON HYDRODRY HYDROLYSIS

Selman AĞRAK

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University

The Degree of Master of Science In Chemical Engineering

Supervisor: Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR

2018, 74 Pages

With increasing technology, both energy needs increase and the amount of fossil fuels available is decreasing day by day. Decreased fossil fuels and increased energy demand have led researchers to search for different energy sources. Hydrogen energy is one of these energy sources. Hydrogen can be stored in molecular form in pressure vessels. In its atomic form, it can be stored in metal hydrides and metal borohydrides. Hydrogen production from metal borohydrides is more advantageous than metal hydrides since hydrogen production from the metal hydrides is reversible due to thermal decomposition. Sodium borohydride is only one of these metal borohydrides. In the production of sodium borohydride hydrogen, it is a great advantage that half of the released hydrogen comes from water. Sodium borohydride hydrolysis is stable in basic medium but is carried out with the aid of a catalyst. More different transition metals are used as catalysts.

In this work, carbon nanotube supported binary metal boron catalyst was synthesized for sodium borohydride hydrolysis. Carbon nanotube production used as support material has been realized. The Co-Cr-B catalyst used in sodium borohydride hydrolysis is available in the literature. Catalysts of sodium borohydride hydrolysis, both Ni-Cr-B catalyst and carbon nanotube supported binary metal boron (Co-Cr-B and Ni-Cr-B) catalysts were not available in the literature and were used for the first time in this study.

Experimental studies carried out within the scope of the thesis were carried out in four stages. These include carbon nanotube production, determination of the molar fraction of binary metal boron catalysts, synthesis of carbon nanotube supported catalysts, and sodium borohydride and hydrolysis of synthesized catalysts. Experimental studies using catalysts in the hydrolysis of sodium borohydride; the effect of sodium borohydride concentration, NaOH concentration, solution temperature and catalytic quantity parameters were investigated. Hydrolysis kinetics and activation energy of sodium borohydride hydrolysis were determined for each catalyst. Characterization of the synthesized catalysts was carried out by SEM, EDX, XRD and BET Surface Area devices.

Keywords: *Sodium borohydride, hydrolysis, carbon nanotube supported catalys*

1. GİRİŞ

Bir ülkenin ekonomik ve sosyal gelişimi için en önemli faktörlerden bir tanesi enerjidir. Bir toplumun varlığının sürdürülmesi için mutlaka enerji kullanılmalıdır. Günümüzde kişi başı tüketilen enerji miktarı bir ulusun göstergesidir. Ekonomik gelişmeler ve bir toplumun refah düzeyinin artması için daha fazla enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar bu enerji ihtiyacını karşılamamakta ve aynı zaman da çevreyi kirlettiğinden dolayı araştırmacıları yeni enerji kaynakların araştırılmasına yönlendirilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi gibi kaynaklardan oluşmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından kolay uygulanabilirliği ve temin edilmesinden dolayı hidrojen enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından daha avantajlıdır. Hidrojen; basınçlı tüpler, metal hidritler ve metal bor hidrürler şeklinde taşınmaktadır. Metal hidritlerden termal ayrışma ile hidrojen eldesi tersinir olduğundan dolayı avantajlı değildir. Hidrojen basınçlı tüplerde taşınması ve kullanılması yüksek maliyetinden dolayı avantajlı değildir.

Metal borhidrürler çevreye zarar vermemesi ve çözeltilerinin yanmaması gibi birçok avantajı vardır. Sodyum metal borhidrürlerin sadece bir tanesidir. Sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen hidrojenin yarısı sudan gelmektedir. Sodyum borhidrür çözeltilisi bazik ortamda kararlı olup hidrolizi sadece belli geçiş metal katalizörleri varlığında gerçekleşmektedir. Sodyum borhidrür hidrolizinde Ru, Pt, Co, Ni, NiB, CoB, CoCuB vb. gibi birçok katalizör kullanılmaktadır.

Bu çalışmada sodyum borhidrür hidrolizinde Ni-Cr-B ve Co-Cr-B katalizörleri hem destekli hem desteksiz olarak kullanılmıştır. Literatürde üretimi mevcut olmayan Ni-Cr-B katalizörün mol fraksiyonu belirlenmiştir. Sodyum borhidrürün hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda destekli katalizörlerin desteksiz katalizörlerden daha aktif olduğu belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtıdır. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen, tüm yakıtlar içinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip gazdır. Hidrojen enerjisi her ne kadar 1820 yıllarda bir düşünce olarak ortaya atılmış olsa da bunun gerçekleşmesi uzun yıllar almıştır. 1970 yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı olarak düşünülmekte olup sadece roket yakıtı olarak kullanılmaktaydı. 1974 yılında hidrojen konusunda Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME)" düzenlenerek önemi vurgulanmıştır. Bu ve benzeri konferans ve toplantıların yayılması ve hidrojen enerjisi kullanımına ivme kazandırması açısından önem arz etmiştir. Bu toplantıda Uluslararası Hidrojen Enerji Birliği (IHEA) kurularak, çeşitli ülkelerden de ona yakın hidrojen enerjisi örgütünün kurulmasına katkı sağlamıştır. Hidrojeni alternatif enerji olarak mümkün kılan, kütle başına, metana göre 2,4 kat, petrole göre 2,8 kat ve kömüre göre 4,0 kat daha fazla enerjiyi yanma tepkimesiyle açığa çıkarmasındandır. Hidrojenin en çok bilinen bileşiği sudur (Ödemiş, 2016).

Hidrojen karbon içermediği için fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlar oluşturmaz. Isınmadan elektrik üretimine kadar çeşitli alanların ihtiyacına cevap verebilecektir. Gaz ve sıvı halde olacağı için uzun mesafelere taşınabilecek ve iletimde kayıplar olmayacaktır. Genellikle bir türbin veya buhar kazanı kullanılmadan yalnızca kimyasal reaksiyon sağlayarak elektrik enerjisi rahatlıkla üretilebilmektedir.

2.2 Hidrojen

Hidrojen, günlük hayatımızda çok büyük kullanım alanlarına sahip olan önemli bir elementtir. Bulunduktan sonra hidrojen elementi sayesinde bilim adamları çok büyük çalışmalar yaparak önemli başarılarla imza atmışlardır. Hidrojen elementinin periyodik tablodaki sembolü "H" ve atom sayısı 1'dir. Evrendeki hidrojen miktarı diğer maddelere göre çok daha fazla olduğunu söylemek mümkündür.

Hidrojen molekülü, birbirinden 0,75 Å uzaklıktaki iki hidrojen atomunun birleşmesinden meydana gelmektedir. İki elektronunun da ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan aradaki kimyasal bağın enerjisi çok yüksektir ve bu yüzden kararlı bir yapıya sahiptir.

Hidrojen, renksiz, kokusuz ve zehirli olmayan bir gazdır. Havaya göre en yoğun madde olup cisimler içerisinde en hafif olanıdır.

-252,77 °C 'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140.9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg) (Önal ve Yarbay, 2010).

2.2.1 Hidrojen Üretimi

Bazı termal prosesler hidrojeni moleküler yapılarından serbest bırakmak için doğal gaz, kömür veya biyokütle gibi çeşitli kaynaklardaki enerji kullanılıyor. Diğer işlemlerde ısı, kapalı kimyasal döngülerle birlikte, su gibi hammaddelerden hidrojen üretir. Hidrojen hem yenilenebilir hem de yenilenemez enerji kaynakları tarafından üretilir. Hidrojen, çevre dostu olma avantajına sahiptir ve nihai üründe karbondioksit ya da başka bir karbon tortusu formuna sahip değildir.

Hidrojen birincil bir yakıt olmadığından, su, fosil ya da fosil olmayan yakıtlardan elde edilmektedir. Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak tanımlanan hidrojen birden fazla yöntemle üretilmektedir.

2.2.1.1 Su elektrolizi ile hidrojenin elde edilmesi

Su elektrolizi, suyun hidrojen ve oksijene reaksiyonda olduğu gibi elektrik enerjisinin uygulanmasıyla yapılır. Su elektrolizi için gerekli olan toplam enerji, sıcaklık ile hafifçe artarken, gerekli elektrik enerjisi ise azalır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıktaki bir elektroliz işlemi, yüksek sıcaklık ısı, diğer proseslerden atık ısı olarak elde edilebilir. Bu, özellikle küresel olarak önemlidir. Nispeten düşük verimlilikteki fosil enerji kaynaklarına dayanıyor. Elektrolize ait reaksiyon aşağıdaki eşitlik 2.1 de verilmiştir.



2.2.2 Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin en önemli özelliklerinden bir tanesi de depolanabilir olmasıdır. Günümüzde, hidrojenin büyük miktarda depolanması için hala bir yöntem mevcut değildir. Eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi. Ancak, elektrik enerjisi için bilinen en iyi depolama yöntemi hala asitli akümülatörlerden başka bir şey değildir.

Hidrojen altı farklı yöntem ve fenomen kullanılarak depolanabilir:

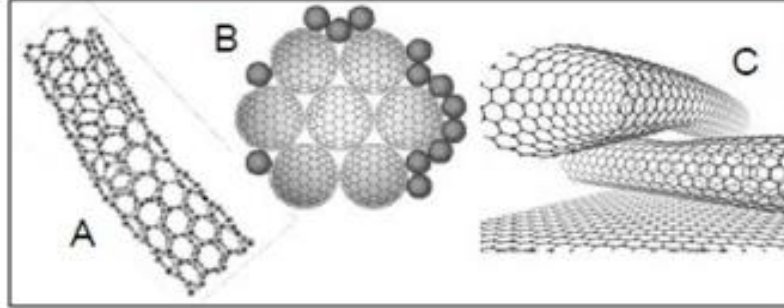
- (1) Yüksek basınçlı gaz tüpleri (800 bar'a kadar),
- (2) Kriyojenik tanklarda (21 K'de) sıvı hidrojen,
- (3) Kimyasal olarak (çevre basıncında) kovalent ve iyonik bileşikler içinde,
- (4) Kimyasal olarak bağlanmış veya birincil metalik metalin (ortam basıncında ve sıcaklıkta) interstisyel alanlarda emilen,
- (5) Özgül yüzey alanı ($T < 100$ K'de),
- (6) Reaktif metallerin oksidasyonu yoluyla, örneğin Li, Na, Mg, Al, Zn ile su. En yaygın depolama sistemleri, maksimum 20 MPa (200 bar) basınç olan yüksek basınçlı gaz tüpleri. 80 MPa'ya (800 bar) kadar basınca dayanabilen yeni hafif kompozit silindirler geliştirilmiş ve bu nedenle hidrojen gazı, sıvı halinin yaklaşık yarısı kadar, $36 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$ 'lük bir hacim yoğunluğuna erişebilmiştir (Zulay, 2015).

Hidrojen tanklarda saf gaz veya sıvı olarak depolanmaktayken, fiziksel olarak karbon nano tüplerde ve kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanmaktadır. Hidrojen depolama özelliklerinden dolayı hidrürler oldukça önemlidirler. Hidroliz reaksiyonları sonucu hidrojen gazının elde edilmesinden dolayı basit hidrürler, alüminyum hidrürler ve Na, Mg, Ca, Li bor hidrürler hidrojen taşıyıcısı olarak oldukça tercih edilmektedirler. Belirtilen hidrürlerin hidrojen depolama bileşikleri olarak uygunluğu 1992 yılında Macpherson tarafından ortaya konulan bazı kriterler dikkate alınarak değerlendirilebilirler. Bu kriterler;

- 1) Maksimum hidrojen içeriği
- 2) Standart şartlardaki faz ve yoğunluk
- 3) Hidroliz reaksiyonunun kontrol edilebilirliği
- 4) Depolanabilirlik
- 5) Geri kazanımı
- 6) Çevresel etki
- 7) Reaksiyon ısısı

Hidrojen, karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilbileceği gibi çok duvarlı olarak da üretilmektedir. Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf van der Waals etkileşimi sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda

hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır.



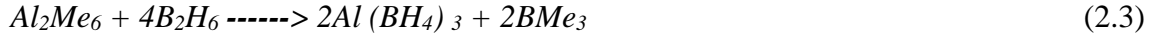
Şekil 2.1. Hidrojenin, karbon nanotüp etrafında tutunması

2.3 Metal Bor Hidrürler

İlk metal borohidrür LiBH_4 , Schlesinger ve Brown tarafından etilyum ile diboran reaksiyonu kullanılarak 65 yıldan fazla bir süre önce sentezlendi. Yaklaşık olarak aynı anda keşfedilmesine rağmen, sodyum borhidrür (NaBH_4) sentezi daha sonra bildirildi. NaBH_4 ticari olarak üretilen en yaygın borhidrür olup kağıt ve tekstil endüstrilerinde ve organik sentezde indirgeyici bir madde olarak kullanılır. Diğer metal borohidrürlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan bir başlangıç malzemesidir. Yüksek basınç ve sıcaklıktaki elementlerin doğrudan sentezi, Li, Na, K, Mg ve Ba borhidridleri için iddia edilmiştir. Uygulamada, metal borhidrürlerin sentezi için sadece dolaylı yöntemler kullanılmaktadır. Metal borhidrürlerin genel fiziksel özellikleri tabl 2.1 verilmiştir. Metal borhidrürlerin hazırlanması için dört genel yöntem kullanılır:

- 1) Metal hidrüllere diboran, B_2H_6 ilavesi,
- 2) B_2H_6 'nın metal alkiler veya metal alkoksitler ile reaksiyonu,
- 3) Metal hidridlerin bor bileşikleriyle reaksiyonu,
- 4) Metal borhidritler ve diğer metal tuzları, çoğunlukla halojenürler arasındaki reaksiyon.

Tarihsel olarak, önce diboranın kullanımına dayanan reaksiyonlar kullanılmıştır. Metal hidrit, Li, Na ve Mg hidridleri gibi kararlıysa, reaksiyon (Eşitlik 2.2) sorunsuz bir şekilde metal borhidrid'e ulaşır. Bununla birlikte, metal hidrür dengesiz ise, Be ve Al hidrürleri gibi bir metal alkil veya alkoksit kullanılmalıdır (Eşitlik 2.3) (Url-3)



B₂H₆ yerine alkali toprak metal borhidrürler (M = Mg, Ca, Sr, Ba) alkildiarbonlar kullanılırsa, reaksiyonlar çözücü olmaksızın (Eşitlik 2.6) gerçekleştirilir ve boralkiller, saf ürünlerin elde edilmesi için damıtmayla çıkarılır (Aybala ve Ali, 2016).



Diboranın toksikliği, yüksek yanıcılık ve düşük termal kararlılığı, denklemlere dayalı işlemler yapar. Bu yüzden 2.2 ve 2.3 eşitlikler pratik değildir. Bunun yerine, diboran üretiminde kullanan işlemler geliştirilmiştir. Doğru koşullar altında metal hidritlerin (Eşitlik 2.5) veya alumohidritlerin (Eşitlik 2.6) BF₃ eterat veya alkilboratlar ile reaksiyonu B₂H₆ ara maddesi yoluyla metal borohidrürlerin hazırlanmasına yol açar.



Değişim reaksiyonu (Eşitlik 2.7) ikili metal borhidrür M (BH₄) 'in hazırlanması için yaygın bir yöntem olduğu gibi donör ligandları ile stabilize edilmiş çoklu metal borhidrid kompleksleri de vardır.



Li veya Na borhidrürler genellikle BH₄ grubunun bir kaynağı olarak kullanılır, ancak diğer metallerin borhidrürleri (K, Ca, Al) de kullanılabilir. Bu reaksiyon genellikle donör solvenlerinde (eterler, aminler) gerçekleşir. Burada reaktiflerin biri veya her ikisi de çözünebilir, ancak reaksiyon ürünlerinden biri, genellikle bir alkali metal klorür değildir. Metal borhidritler çözüldükten bir veya daha fazla çözücü molekülü ile solvat olarak izole edilir.

Dolayısıyla, bu işlem ek bir çözme basamağı gerektirir. Bununla birlikte, termal desolvasyon, genellikle vakumda, bazı durumlarda, desolvasyon noktasından önce H₂'nin evrimi ile M(BH₄)_n 'nin ayrışmasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda çözülmemiş borhidrürler, mekanokimyasal değişim reaksiyonları (örn., Ballmilling kullanılarak) ile hazırlanabilir; bu yöntem, damıtma veya süblimasyon ile izole edilebilen Be, Al ve Zr

gibi uçucu borhidrürler için çok uygundur. Ancak, uçucu olmayan $M(BH_4)_n$ için $M'X$ yan ürününün çıkarılması çok zordur (Aybala ve Ali, 2016).

Tablo 2.1. Metal borhidrürlerin genel özellikleri (Aybala ve Ali, 2016).

Özellik	LiBH ₄	NaBH ₄	KBH ₄	RbBH ₄	CsBH ₄
Kaynama Noktası (°C)	268	505	585	-	-
Bozunma sıcaklığı (°C)	380	315	584	600	600
Yoğunluk (g/cm ³)	0,68	1,03	1,17	1,71	1,71
Refraktif indeks	-	1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal enerji (kJ/mol)	792	697,5	657	648	630,1
Joule (kJ/mol)	-184	-183	-243	-246	-264

2.4 Sodyum Borhidrür

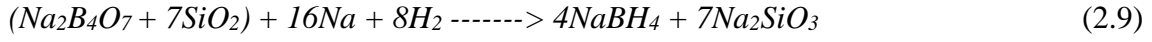
Düşük reaktiviteye sahip yüksek erime noktalı (505 °C) bir katıdır. Sudaki temel çözeltisi hidroliz için kararlıdır. Borhidrürler birer hidrojen kaynağıdır. Aynı zamanda birçok reaksiyonun cereyan etmesi borhidrürlü bileşiklerin sayesinde olmaktadır. Bu hidrürlerden en çok kullanım alanına sahip olan sodyum borhidrürdür. İndirgeyici özelliğinden dolayı sodyum borhidrür, birçok bileşik ile reaksiyona girerek etken bir madde olarak bilinmektedir.

Hidrürler, kimya sanayinin geliştiği ülkelerde indirgeyiciler olarak kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlisi olan sodyum borhidrür diğer hidrürlere göre daha ucuz olması, kirli suların temizlenmesinde ve ağartmada indirgeyici olarak kullanılması gibi özelliklerinden dolayı büyük bir öneme sahiptir.

NaBH₄ üretimi için iki proses ticarileştirilmiştir. Muhtemelen en uygun olanı, metilboratın mineral yağı içinde sodyum hidrid ile tepkimeye girdiği ABD'de geliştirilen borat yöntemi (Eşitlik 2.8) 'dir. Bu reaksiyon, hidrojen basıncına ihtiyaç duymaz, ancak 250-280 °C'de meydana gelir, orta Na [HB (OCH₃)₃] eriyip orantısız hale getirilmesi için gereklidir. Reaksiyon karışımının su içinde eritilmesi ve izopropilamin ile ekstraksiyon, saf NaBH₄ verecek şekilde vakum altında ısıtma ile çözücü hale getirilebilen dihidrat verir.



Bayer tarafından geliştirilen borosilikat işleminde (Eşitlik 2.9) daha ucuz bor bileşikleri kullanır, ancak daha yüksek sıcaklık (400-500 °C) ve hidrojen basıncı gerektirir. NaBH₄ izolasyonu, basınç altında sıvı NH₃ ile özümlemeyi içerir.



NaBH₄'ün hidrojen üretimi için katalitik hidroliz ile potansiyel kullanımı nedeniyle, borat NaBO₂'den rejenerasyonu yoğun olarak incelenmektedir. NaBH₄'e yol açan 30'dan fazla reaksiyonun termodinamiğinin analizi, bu amaçla kalsiyum hidridin (Eşitlik 2.10) kullanımının en uygun yaklaşım olduğunu gösterdi.



Sodyum borhidrür ağırlıkça %20 hidrojen depolama özelliğinin yanısıra, yanıcı ve patlayıcı değildir. Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir, hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmektedir. Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir. Ayrıca Türkiye, bor minerallerince %70'in üzerindeki payla dünyada en çok rezervlere sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı ülkemizin gelişimi için ayrıca stratejik bir öneme sahiptir (Aybala ve Ali, 2016).

Tablo 2.2. Sodyum Bor Hidrürün Genel Özellikleri (Url-3)

LUPAC adı:	Sodyum tetraborat
Sistematik adı:	Sodyum borhidrür
Molekül formülü:	NaBH ₄
Görünüşü ve kristal yapısı:	Beyaz kübik
Mol kütlesi:	37.83 g/mol
Yoğunluğu:	1.0740 g/cm ³
Erime noktası:	400 C
Kaynama noktası:	500 C
Refraksiyon indisi:	1.542
Yanma ısı:	7723 Kkal/kg

2.5 Reaksiyon Kinetikleri

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim miktarının zamanla değişimi grafiklerle elde edilmiştir. Hidrojen üretim yönteminde elde edilen verilerin analiz edilebilmesi için hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen hız değerleri yardımıyla farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim hızı değerleri hesaplanarak katalitik reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin analiz edilebilmesi hızlarının belirlenebilmesi için integral sıfıncı, birinci ve n. dereceden kinetik reaksiyon yöntemleri kullanılmıştır.

Bu reaksiyonların kinetikleri aşağıda verilen eşitliklerle hesaplanır;

2.5.1 Sıfıncı dereceden kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m_{kat} olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı, sıfıncı dereceden kinetiğe göre Eşitlik 2.13'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} \cdot k_0}{V} \quad (2.13)$$

Eşitlikteki k_0 'ın birimi mol/ (ağırlık katalizör.zaman)' dır. Eşitlik 2.13.'in zamana göre integrali alınır ve C_{NaBH_4} 'ün negatif bir değere sahip olamayacağı göz önünde bulundurulursa Eşitlik 2.14. elde edilir.

$$C_{NaBH_4} - C_{NaBH_4} = \frac{m_{kat} \cdot k_0}{V} t \quad t < \frac{C_{NaBH_4_0} \cdot V}{m_{kat} \cdot k_0} \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'e göre t'ye karşı $C_{NaBH_4} - C_{NaBH_4}$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, sıfıncı dereceden hız sabiti olan k_0 'ın hesaplanmasında kullanılabilir (ÖZ, 2010).

2.5.2 Birinci dereceden kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m_{kat} olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı birinci dereceden kinetiğe göre Eş.2.15'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} \cdot k_1 \cdot C_{NaBH_4}}{V} \quad (2.15)$$

Eşitlikteki k_1 'in birimi hacim/ (ağırlıkkat.zaman)'dır. Eşitlik 2.15 ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Eşitlik 2.16. ve Eşitlik 2.17. elde edilir.

$$\int_{C_{NaBH_4 0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat}.k_1}{V} \int_0^t dt \quad (2.16)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{NaBH_4 0}}{C_{NaBH_4}}\right) = \frac{m_{kat}.k_1}{V} t \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17'e göre t 'ye karşı $\ln(C_{NaBH_4 0}/C_{NaBH_4})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, birinci dereceden hız sabiti olan k_1 'in hesaplanmasında kullanılabilir (Öz, 2010).

2.5.3 n. dereceden kinetik

Katalizör ağırlık miktarı m_{kat} olan V hacimli bir kesikli reaktör için hız sabitinin belirlenmesi için aşağıda belirlenen n.dereceden reaksiyon denklemi Eşitlik 2.18'de olduğu gibi gösterilmiştir.

$$-r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat}.k_n.C_{NaBH_4}^n}{V} \quad (2.18)$$

Eşitlikte k_n birimi hacimⁿ/ (molⁿ⁻¹.ağırlıkkat.zaman)'dır. Verilen Eşitlik 2.13 integral alınırsa aşağıda verilen Eşitlik 2.19 ve Eşitlik 2.20 elde edilir (Öz, 2010).

$$-\int_{C_{NaBH_4}}^{C_{NaBH_4 0}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = \frac{m_{kat}.k_n}{V} \int_0^t dt \quad (2.19)$$

$$-\int_{C_{NaBH_4}}^{C_{NaBH_4 0}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = \frac{m_{kat}.k_n}{V} \int_0^t dt \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{1-n} (C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n}) = \frac{m_{kat}.k_n}{V} t \quad (2.21)$$

Elde edilen Eşitlik 2.21'e göre t 'ye karşı $(1/1-n) (C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi, n-inci dereceden hız sabiti olan k_n 'nin hesaplanmasında kullanılır (Pembe Hande, 2010).

2.6 Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler uzun, ince karbon silindirleri, Sumio Iijima tarafından 1991'de keşfedildi. Bunlar boyutlarına, şekillerine ve olağanüstü fiziksel özelliklerine göre benzersiz olan büyük makromoleküllerdir. Bir silindirin içine yuvarlanmış grafit bir levha (altı köşeli bir karbon kafesi) olarak düşünülebilirler.

Karbon Nanotüp, karbon elementinin uzunluk çap oranı $28 \times 10^6 : 1$ olan allotropudur. Bu diğer başka bir malzemenin sahip olacağı boyuttan çok daha büyüktür. Bu ilgi çekici yapılar son yıllarda çok heyecan uyandırdı ve büyük miktarda araştırmalar yapıldı. Fiziksel özellikler hala keşfedilmekte ve tartışılmaktadır. Nanotüpler, farklı nanotüp türlerine (çapı, uzunluğu ve kiralite veya bükülme ile tanımlanır) bağlı olarak değişen çok geniş bir elektronik, termal ve yapısal özelliklere sahiptir.

Önemli elektronik ve elekterkonik özelliklere sahip yapılara karbon nanotüp denilmektedir. Nanotüpler uygulama olarak ilk defa tek boyutlu kuantum teller için prototip olarak kullanılması düşünülmüş ve bu çok büyük bir ilgi çekmiştir. Karbon nanotüpün diğer kullanışlı özelliklerinin belirlenmesiyle, kullanım alanı ciddi oranda artırmıştır. Örneğin, karbon nanotüpler nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılabilir. İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak kabul edilebilir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fulleren molekülün yarısı ile kapanır. Tek-katmanlı nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok-katmanlı nanotüplerin yapı taşlarını meydana getirir.

Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) birbiriyle bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç adet komşusu bulunur. Karbon tüplerin uçlarının koni şeklinde tamamlandığı durumlarda mümkün olabiliyor. Tek katmanlı (tek duvarlı) ya da çok katmanlı (çoklu duvarlı) karbon nanotüpler olarak iki şekilde olabilir (Burcu, 2010).

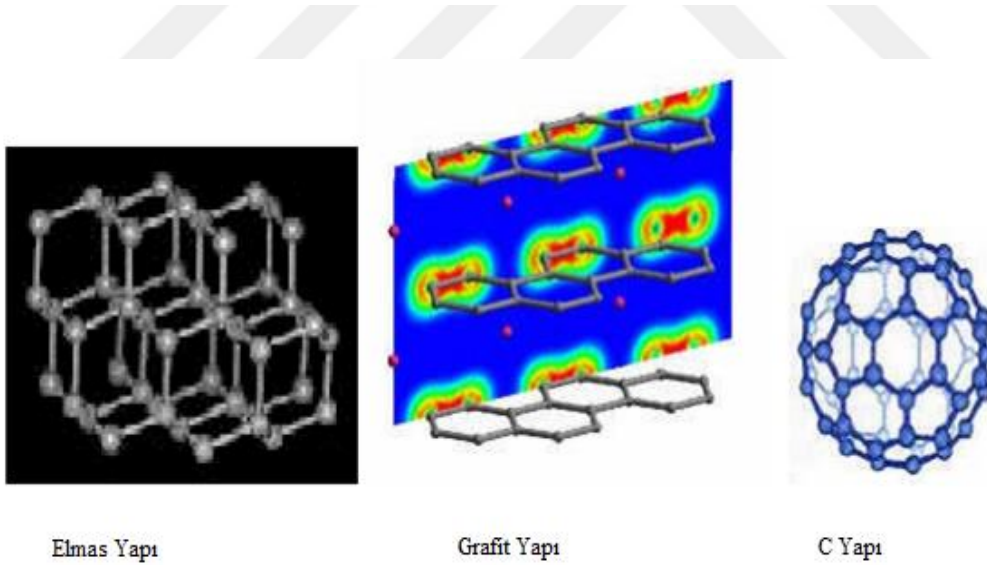
2.6.1 Karbon nanotüpün özellikleri

Karbon nanotüp nanoteknojinin temelini oluşturup gerçek nanoteknolojinin örneği olup yarıçapı 100 nm'den az ve 1 veya 2 nm kadar incede olabilir. Kimyasal olarak modifiye edilebilir moleküllerdir ve fiziksel olarak çok faydalı yollarla malzeme biliminde inanılmaz bir uygulama yelpazesine sahiptir. Elektronik, kimyasal işleme,

enerji yönetimi ve daha birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Olağanüstü elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği ve mekanik özellikler.
- Büyük olasılıkla yüksek uzunluk todiyametre oranlarına bağlı olarak, bilinen en iyi elektron alanı-yayıcıdır.
- En yüksek mukavemete sahip çelik alaşımından 30 kat daha güçlüdürler.
- Saf karbon polimerleri olarak, o elementin çok iyi bilinen ve muazzam derecede zengin olan kimyasını kullanarak manipüle edilebilirler.
- Dügüm yapılabilecek kadar esnek malzemelerdir.

Bir karbon nanotüp yapısı, altıgen (petek) bir örgü içerisinde birbirine bağlanan bir karbon atomu tabakası ile oluşturulur. Bu bir atom kalınlığında karbon tabakasına grafen denir ve bir silindir şeklinde sarılır ve bir karbon nanotüp oluşturmak üzere birbirine yapıştırılır. Nanotüpler tek bir karbonun dış duvarı veya çoklu duvarlardan (diğer karbon silindirlerinin içindeki silindirler) yapılabilir. Karbon nanotüpler, çeşitli elektrik, termal ve yapısal özelliklere sahiptir (Url-4).



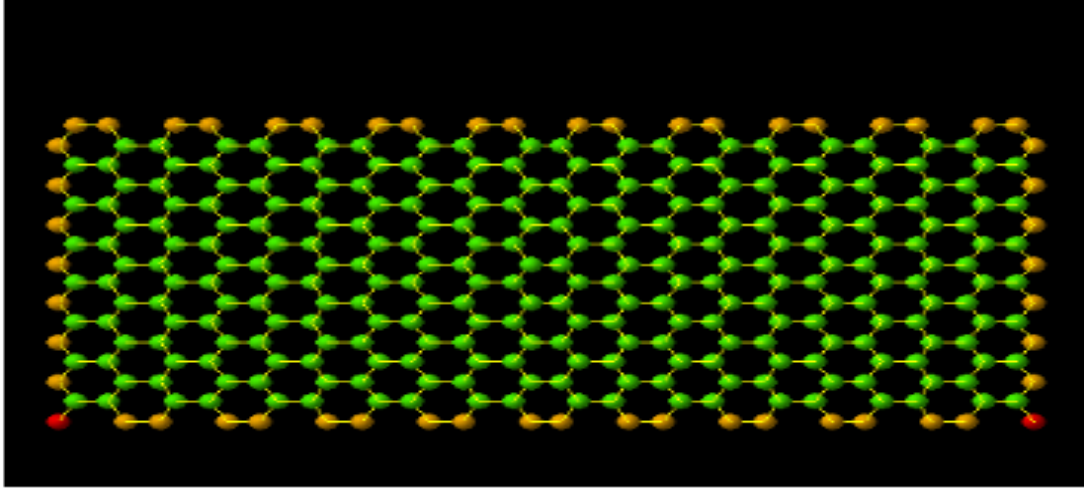
Şekil 2.2. Karbon nanotüp yapıları (Koç, 2003).

2.6.1.1 Tek duvarlı karbon nanotüp

Karbon nanotüplerin yapısını açıklayabilecek en basit model tek duvarlı bir tüp için şu şekilde açıklanabilir: Tek sıra karbon atomundan oluşan bir grafin katmanının, silindir şeklinde büzülerek uçlarının birleştirildiği ve grafit içerisindeki bağların aynıysından oluşturulduğu düşünülürse bu yapı tek katmanlı bir karbon nanotüple aynı yapıyı oluşturur.

Kısacası karbon nanotüp grafitin bal peteğini andıran (altıgen yapıda) atom düzleminin bir silindir üzerine hiçbir kusur oluşturmadan kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Karbon nanotüpleri 10^{-9} nm kalınlıklarıyla bir saç telinden daha incedirler, uzunlukları ise bir milimetreden daha kısadır. Ancak bu inceliklerine rağmen çok güçlü ve serttirler. Uygun şekilde üretilir ve kullanılırlarsa mükemmel iletkenler olarak da kullanılabilirler.

Tek duvarlı karbon nanotüpler ilginç mekanik ve elektro mekanik özelliklere sahiptir. Karbon tüplerin, makroskopik büyüklüklerde oluşmaları mümkün olsalar da bunlar çok kırılgandır. Nanometre düzeyindeki boyutlara sahip tüplerse çok esnek ve sağlam özelliktedirler.



Şekil 2.3. Tek duvarlı karbon nanotüp (Url-4)

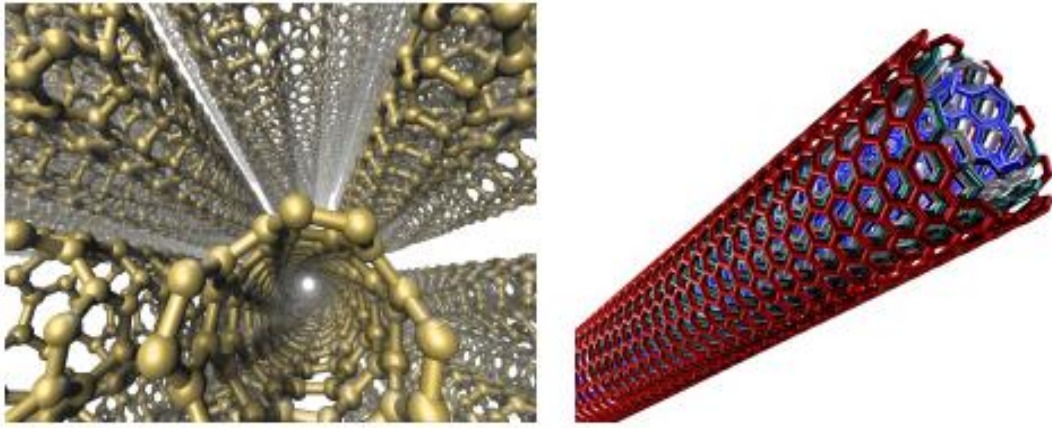
2.6.1.2 Çok duvarlı karbon nanotüp

Çok duvarlı nanotüplerin iki yapısal modeli vardır. Rus Doll modelinde bir karbon nanotüp içinde başka bir nanotüp bulunur (iç nanotüp dış nanotüpten daha küçük bir çapa

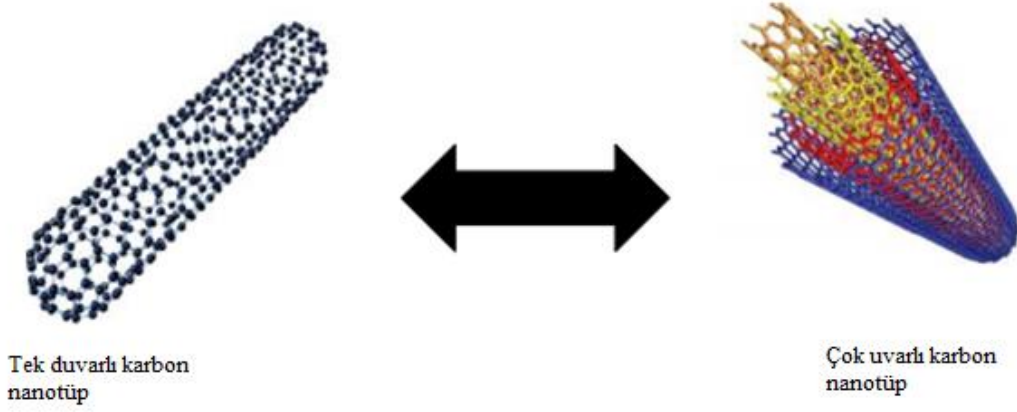
sahiptir). Parşömen modelinde, tek bir grafen levha kendisinin etrafında birkaç kez yuvarlanır ve rulo halindeki bir kağıt kağıdı gibidir. Çok duvarlı karbon nanotüpleri, tekli duvar nanotüpleri ile benzer özelliklere sahiptir, ancak çok duvarlı nanotüpler üzerindeki dış duvarlar, iç karbon nanotüplerini dış malzemelerle olan kimyasal etkileşimlerden koruyabilir. Çok duvarlı nanotüpler ayrıca tek duvarlı nanotüplerden daha yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. Bu yapıların esnekliği tüplere göre daha az; ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler.

Karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka ("toroid") şeklinde yapıların oluşturulması da mümkündür. Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde olmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır. Farklı iç ve dış çaptaki halkalarla çok değişik halka modelleri oluşturmak mümkündür.

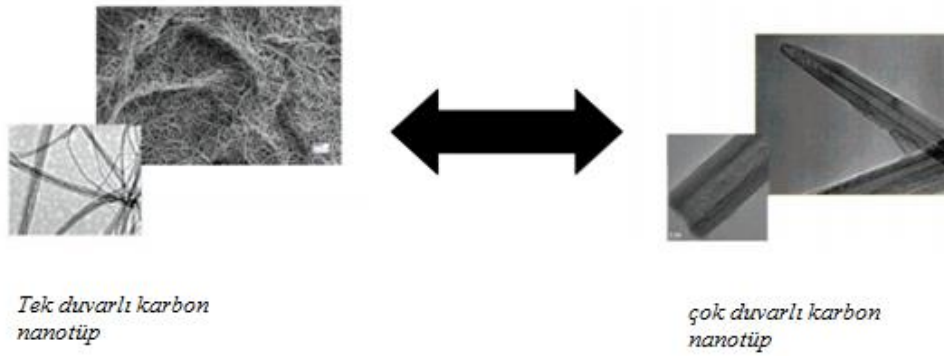
Çok duvarlı karbon nanotüpün yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin ve tek duvarlı karbon nanotüplerin yapısal karşılaştırılması Şekil 2.5'de, elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması Şekil.2.6'de ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



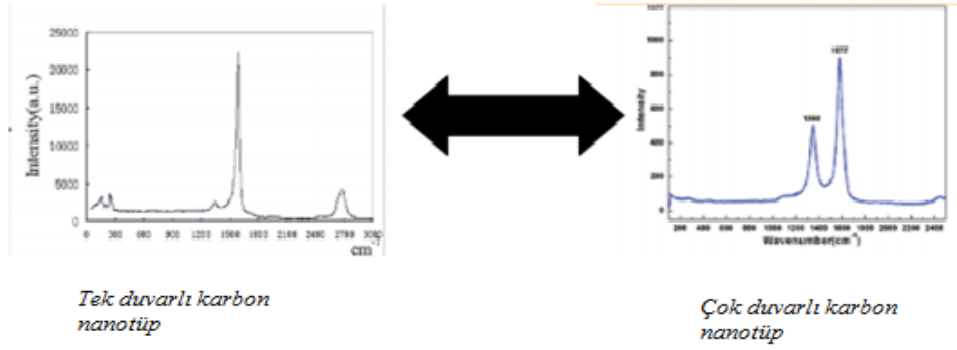
Şekil 2.4. Çok duvarlı karbon nanotüp (Çalhan, 2015).



Şekil 2.5. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin yapısal olarak karşılaştırılması (Çalhan, 2015).



Şekil 2.6. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması (Çalhan, 2015).



Şekil 2.7. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin raman spektrumlarının karşılaştırılması (Çalhan, 2015).

2.6.2 Karbon nanotüp üretim yöntemleri

Çoğunlukla gaz fazı süreçlerini içeren karbon nanotüp yapılarının imalatı için geliştirilmiş birkaç teknik vardır. Genellikle, karbon nanotüplerin üretilmesi için üç prosedür uygulanmaktadır:

- 1- kimyasal buhar birikimi (KBB) tekniği,
- 2- lazer ablasyon tekniği,
- 3- Ark deşarj tekniği.

Örneğin lazer ablasyon veya ark deşarjı gibi yüksek sıcaklığa sahip hazırlama teknikleri ilk olarak karbon nanotüplerin sentezlemek için kullanılmıştır, ancak şu an bu teknikler, düşük sıcaklıktaki kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemleri (<800 °C) ile ikame edilmiştir, çünkü nanotüp uzunluğu, çapı, hizalama, saflık, yoğunluk ve yönlendirme, düşük sıcaklıkta kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemlerinde doğru şekilde kontrol edilebilir.

2.6.2.1 Kimyasal buhar birikimi (KBB)

Karbon nanotüplerinin üretimi için standart yöntemlerden biri kimyasal buhar birikimi veya CVD'dir. Katalitik kimyasal buhar birikimi (CCVD) termal veya plazma güçlendirilmiş (PE) oksijen yardımcı KBB, su yardımcı KBB, mikrodalga plazma (MPECVD) gibi birçok farklı KBB türü vardır. Ancak katalitik kimyasal buhar birikimi (CCVD) şu anda karbon nanotüplerinin sentezi için standart bir tekniktir.

Tüm niyet ve amaçlar için, tüp silikonlar delinir ve aynı zamanda altta demir nanopartiküller yerleştirilir. Bundan sonra, asetilen gibi bir hidrokarbon substrat üzerine ısıtılıp parçalanır. Karbon, deliklere implante edilen metal partikülleri ile temas edebildiğinden, tünelin şeklinden bir 'kalıp' olan nanotüpler oluşturmaya başlar. Bu özelliklerin kullanılmasıyla, karbon nanotüpleri tünel açısında çok iyi hizalanmış ve çok uzun süre büyür. KBB işlemi sırasında bir metal katalizör partikülleri tabakası yaklaşık 700 °C'de bir substrat hazırlar ve işler. Çoğu zaman, metal katalizör parçacıkları nikel, kobalt, demir veya bir kombinasyondur. Metal nanopartiküllerin MgO veya Al₂O₃ gibi bir katalizör desteğiyle birlikte kullanılmasının amacı, saf karbonun metal partikülleri ile katalitik reaksiyonunun daha yüksek yan ürünü için yüzey alanını geliştirmektir. Nanotüp genişlemesinin ilk adımında, iki tür gaz reaktöre yakıt kazandırdı (en yaygın kullanılan reaktör, akışkan yataklı reaktör: karbon içeren bir gaz (etilen, asetilen, metan veya etanol gibi) ve bir proses gazı (azot, hidrojen veya amonyak gibi). Katalizör partikülünün yüzeyinde karbon ihtiva eden gaz ayrılır ve böylece karbon nanopartikülün nanotüplerin ürettiği kenarlarında görülebilir hale gelir. Bu mekanizma hala tartışılmaktadır. Çalışmalar, geleneksel olarak kabul edilen modellerin baz büyüme ve uç büyümesi olduğunu göstermiştir. Alt tabaka ve katalizör parçacığı arasındaki yapışma ve bağlanma durumuna bağlı olarak, katalizör parçacıkları, büyüme ve genişleme sırasında nanotüp tabanında veya nanotüpde kalabilir (Küçük Yıldırım ve Eker, 2012).

2.6.2.2 Lazer ablasyon yöntemi

Yüksek güçlü lazer buharlaştırma (YAG tipi) kullanarak saf grafit bir blok içeren bir kuvars tüpü Ar atmosferi altında 1200 °C'de fırında ısıtılır. Lazer kullanmanın amacı grafiti kuvarsta buharlaştırmaktır. Ark boşaltma yöntemini kullanarak SWNT'nin sentezi hakkında, SWNT'lerin üretilmesi için, grafit hedeflerine katalizör olarak metal parçacıklarının eklenmesi lazer tekniği kullanılarak yapılması gerektiği gibi anlatılmaktadır. Çalışmalar, nanotüplerin çapının lazer gücüne bağlı olduğunu gösteriyor. Lazer darbe gücü arttıkça, tüplerin çapı daha incedir.

Birçok parametre, hedef materyalin yapısal ve kimyasal kompozisyonu, lazer özellikleri (tepe gücü, cw'ye karşı darbe, enerji akışı, salınım dalga boyu ve tekrarlama oranı), akış ve sıcaklık gibi lazerle ablatif yöntemle sentezlenen karbon nanotüplerin özelliklerini etkileyebilir tampon gaz basıncı, oda basıncı ve kimyasal bileşim, hedef ile alt tabaka arasındaki mesafe ve ortam sıcaklığı. Bu yöntem, yüksek saflık ve yüksek kalitede SWNT üretim potansiyeline sahiptir. Lazer ablasyon yönteminin ilkeleri ve

mekanizmaları ark deşarj tekniğine benzer ancak bu yöntemde, gerekli enerji, katalizör malzemeler (çoğunlukla kobalt veya nikel) tutan saf bir grafit pelletine çarpan bir lazer tarafından sağlanmaktadır (Rafique ve ark., 2011).

2.6.2.3 Ark deşarj tekniği

Ark deşarj tekniği, CNT sentezinde daha yüksek sıcaklık (1700 °C'nin üstünde) kullanır ve bu yöntem tipik olarak diğer yöntemlere kıyasla daha az yapısal kusur ile CNT'lerin genişlemesine neden olur. En çok kullanılan yöntemler, yüksek saflıkta grafit (6 ila 10 mm optik yoğunluk (OD)) elektrotlar arasında, genellikle çapları 6 ila 12 mm arasında olan ve helyum ile dolu bir bölmede 1 ila 2 mm arasında ayrılmış suyla soğutmalı elektrotlar arasında ark deşarjı kullanır (500 torr) düşük atmosferik basınçta (helyum hidrojen veya metan atmosferi ile değiştirilebilir). Oda, bir grafit katot ve anodun yanı sıra buharlaştırılmış karbon molekülleri ve bir miktar metal katalizör parçacıkları (kobalt, nikel ve / veya demir gibi) içerir. Doğru akım kamber (kemirme prosesi) boyunca geçirilir ve hazne yaklaşık 4,000 K'e basınçlandırılır ve ısıtılır. Bu prosedür ve atuş sırasında, buharlaşan karbonun yaklaşık yarısı katot (negatif elektrot) ucu üzerinde katılır ve 'silindirik sert kutu veya puro benzeri yapı' olarak adlandırılan 1 mm / dk'lık bir oranda bir depozito oluşur, oysa anot (pozitif elektrot) tüketilir. Kalan karbon (sert gri bir kabuk) çevre üzerinde biriktirilir ve odacığın duvarlarının yakınında 'oda kurumuyla' ve katoda 'katot kurumuyla' yoğunlaşır. Karanlık ve yumuşak olan iç çekirdek, katot kurumu ve oda isi, tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpleri ve iç içe geçmiş çok hedral grafen parçacıkları verir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak, katot deposunun incelenmesinde iki farklı doku ve morfoloji gözlemlenebilir; karanlık ve yumuşak iç merkez dolguları, rastgele düzenlenmiş nanotüpler ve eğimli ve katı grapheme tabakalardan oluşan gri dış kabuğu içeren paket benzeri yapılardan oluşur (Koç, 2003).

2.7 Önceki Çalışmalar

Huang ve ark. (2008) destek malzemesi olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak karbon nanotüp destekli CoB katalizör sentezlemiştir. Sentezledikleri katalizörü sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmıştır. Katalizör sentezlenmesinde kalsinasyon sıcaklığı ve metal/CNT oranı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 300 °C olduğunda katalizör aktivitesinin yüksek olduğunu belirlemiştir. Metal/CNT oranının 0,108 olduğunda katalizör veriminin en iyi olduğunu tespit edilmiştir. Sentezledikleri katalizörün karakterizasyonu XRD, BET cihazları ile

gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür hidroliz deneylerinde ortam sıcaklığı ve farklı destek malzemesi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sodyum bor hidrolizin bozunmasının aktivasyon enerjisinin 40.40 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Dai ve ark. (2008) tarafından sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmak için Ni köpük destekli CoB katalizörünü sentezlemişlerdir. Sentezledikleri Ni köpük destekli CoB katalizörün karakterizasyonu XRD, SEM ve EDX cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Sodyum bor hidrür hidrolizi deneylerinde kalsinasyon sıcaklığı, elektro plate sayısı ve çözelti ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi 33 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Baydaroğlu ve ark. (2008) tarafından çöktürülerek indirgeme metoduyla aktif karbon ve karbon siyahı destekli CoB katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu BET, DFT, XRD, SEM ve EDX cihazları ile gerçekleştirilmiş ve sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanılmıştır. Sodyum bor hidrür hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyon, NaBH₄ konsantrasyonu, çözelti ortam sıcaklığı ve CoB/C oranı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Karbon siyahı destek maddesinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığının 56,7 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

Xu ve ark. (2006) sodyum bor hidrür hidrolizi için karbon destekli CoB katalizörünü sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörün aktivitesinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Sodyum bor hidrürün bozunması için aktivasyon enerjisinin 44.1 kJ/mol olduğunu tespit etmişler.

Bai ve ark. (2011) karbon destekli Pt katalizörünü sentezlemişler. Sentezledikleri katalizörü proton değişimli membran yakıt pili için NaBH₄ den hidrojen üretilmesinde kullanmışlar. 100 mg (%13,1 Pt/C) katalizör, %10 NaBH₄-%5NaOH ve 10 ml /min hız da hidrojen başlangıç hızınının 29,6 L/min.g olduğunu tespit etmişler.

Rakap ve ark. (2012) Pd toplanmış aktif TiO₂ destekli Co-Ni-P fosfat katalizörünü sentezleyip sodyum bor hidrür hidroliz deneylerinde katalizör miktarı, NaBH₄ konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerin etkisini incelemişler. Sodyum bor hidrürün bozunmasının kinetiğini inceleyip aktivasyon enerjisinin 57 kJ/mol olduğunu tespit etmişler.

Zhu ve ark. (2008) koloidal karbon destekli Co sentezleyip sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmışlar. Co/C oranı arttıkça hidrojen başlangıç üretim hızının arttığını tespit etmişler. Aktivasyon enerjisi ve entalpiyi hesaplayıp sırasıyla 24.04 ve 21.51 kJ/mol olduğunu tespit etmişler.

Dai ve ark. (2012) sodyum bor hidrürden hidrojen elde etmek için Ni köpük destekli Co-W-B katalizörü elektroliz kaplama yöntemiyle elde etmişler. Sodyum bor hidrür hidrolizi deneylerinde kalsinasyonu, NaOH konsantrasyonu parametrelerin etkisini incelemişler. Sodyum bor hidrürün bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisini belirlemişler ve 29 kJ/mol olduğunu tespit etmişler (Dai ve ark. 2012).

Lu ve ark. (2012) TiO₂, Al₂O₃ ve CeO₂ destekli CoB katalizörlerini sentezleyip sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmışlar. Katalizörleri yaş emdirme ve indirgeme yöntemiyle sentezlemişler. Kıyaslamak için desteksiz CoB katalizörünü sentezlemişler ve desteksiz katalizörün daha az etkili olduğunu belirlemişler. Sentezledikleri katalizörlerin etkinliğinin CoB/TiO₂ > CoB/Al₂O₃ > CoB/CeO₂ > desteksiz CoB olduğunu tespit etmişler.

Tian ve ark. (2010) Attapulgit kill Destekli Co-B katalizörünü kimyasal emdirme ve indirgenme yöntemiyle elde edip sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmışlar. Sodyum bor hidrür hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, sıcaklık ve tekrarlanabilirlik parametrelerin etkisini incelemişler. Aktivasyon enerjisini hesaplayıp 56.32 kJ/mol olduğunu belirlemişler. Tekrarlanabilirlik testlerinde 9. Kullanımdaki hidrojen üretim başlangıç hızı ile 1.kullanımdaki başlangıç üretim hızları sırasıyla 0.87 L/dk.g ve 1.27 L/dk.g olduğunu ifade etmişler.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir kiriş kullanılır. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan materyallerin kristal yapısı ve yönünü içeren numune hakkında bilgi verir. Çoğu uygulamada, veriler, numunenin yüzeyinin seçilen bir alanı üzerine toplanır ve bu özelliklerin mekansal varyasyonlarını gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar, klasik SEM teknikleri (20X ile yaklaşık 30.000X aralığında büyütme, 50 ile 100 nm'lik mekansal çözünürlük) kullanarak bir tarama modunda görüntülenebilir. SEM, aynı zamanda, numune üzerinde seçilen noktasal yerlerin analizlerini yapabilir; bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri (EDS kullanan), kristal yapıyı ve kristal yönelimleri (EBSD kullanan) niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır. SEM'in tasarımı ve işlevi, EPMA'ya çok benzer ve iki araç arasında önemli ölçüde örtüşme olanakları var (Url-5).

SEM analizi "tahribatsız" olarak düşünülür; yani, elektron etkileşimleri tarafından üretilen x-ışınları, numunenin hacim kaybına yol açmaz, bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür

Tüm SEM'lerin temel bileşenleri arasında şunlar bulunur:

- . Elektron Kaynağı ("Silah")
- . Elektron Lensleri
- . Örnek Aşama
- . İlgilenilen tüm sinyaller için dedektörler
- . Ekran / Veri çıkış cihazları

Altyapı Gereksinimleri:

- Güç kaynağı
- Vakum sistemi
- Soğutma sistemi

- Titreşimsiz zemin
- Ortam manyetik ve elektrik alanlarının olmadığı oda

SEM'lerde daima en az bir dedektör bulunur (çoğunlukla ikincil elektron dedektörü) ve çoğu ek dedektörlere sahiptir. Belli bir enstrümanın özel yetenekleri kritik olarak içinde barındığı dedektörlere bağlıdır (Url-5).

3.1.2 Enerji dağılımlı X-Ray (EDX)

Enerji dağılımlı X-Ray (EDX) kompozisyon analizi. EDS veya EDAX olarak anılan Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX), malzemelerin temel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir röntgen tekniğidir. Uygulamalar malzeme ve ürün araştırma, sorun giderme, deformasyon ve daha fazlasını içerir. EDX sistemleri, elektron mikroskopi cihazlarına (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya İletim Elektron Mikroskobisi (TEM)) bağlı olan aletlerdir. Burada, mikroskop görüntüleme kapasitesi ilgilenilen numuneyi tanımlar. EDX analizi ile üretilen veriler, analiz edilen numunenin gerçek kompozisyonunu oluşturan elementlere karşılık gelen zirveleri gösteren spektrumlardan oluşur. Bir numunenin elementel haritalanması ve görüntü analizi de mümkündür.

Çok tekniği olan bir yaklaşımda, EDX, özellikle kontaminasyon analizi ve endüstriyel adli bilim araştırmalarında çok güçlü hale gelir. Teknik nitel, yarı nicel, niceliksel olabilir ve ayrıca haritalama yoluyla elemanların mekansal dağılımını sağlar. EDX tekniği tahribatsızdır ve ilgilenilen numuneler, numune hazırlamanın çok az olması ile in situ incelenebilir (Url-6).

3.1.3 X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Nitel ve nicel malzeme analizlerinde kullanılır. Ayrıca kristal yapı çözümü ve arıtımı için de kullanılmaktadır (Url-3).

Elde edilen katalizörün partikül boyutu XRD verileri baz alınarak aşağıda formülü verilen Scherrer eşitliği ile belirlenecektir.

$$d = (k \cdot \lambda) / B \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

d = nanopartikül boyutu nanometre cinsinden

k = yüzey faktörü, boyutsuzdur. Genellikle 0,9 olarak kullanılır

λ = kullanılan XRD cihazının dalga boyu

B = elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği

θ = düzlemin gözleendiği bragg açısı (Url-7)

3.1.4 Yüzey alanı ölçümü (BET)

BET teorisi gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmesini açıklar ve bir maddenin spesifik yüzey alanının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temeli olarak kullanılır. Yüzey alanı, yeni gözenekli maddelerin özelliklerini belirlemek için en önemli niceliklerden biridir. BET analizi, azot adsorpsiyon izotermelerinden yüzey alanlarını belirlemek için standart yöntemdir ve başlangıçta düz yüzeylere çok katmanlı gaz adsorpsiyonu için türetilmiştir.

BET cihazı ile seramik, adsorbent, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz edilebilmektedir.

Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri ve adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmektedir.

3.2. Deneysel Yöntem

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

1. Karbon nanotüplerin sentezlenmesi
2. İkili metal bor katalizörlerin mol fraksiyonlarının belirlenmesi
3. Karbon nanotüp destekli ikili metal bor katalizörlerin sentezlenmesi.
4. Sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrür hidrolizinde aktivitelerinin belirlenmesi.

3.2.1 Karbon nanotüp üretilmesi

Karbon nanotüpler kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemiyle asetilen gazından MgO destekli Fe katalizörü varlığında sentezlendi. Karbon nanotüp üretilmesinde kullanılan MgO destekli Fe katalizörün hazırlanması aşağıda verilmiştir. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında 2 saat süresince karıştırıldı. Aynı şekilde kütlice 10/100 oranında MgO 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında 2 saat süresince karıştırıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirilip ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol

süzme ile uzaklaştırılıp katalizör 24 saat azot gazı atmosferinde 80 °C de kurutuldu ve karbon nanotüp üretilmesinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

2 gr MgO destekli Fe katalizör borulu fırına yerleştirilip argon gazı ortamında 750 °C'ye ısıtıldı. Daha sonra 750 °C de 1 saat boyunca 40 ml/dk debi ile asetilen gazı beslendi. Sentezlenen karbon nanotüp argon gazı varlığında oda sıcaklığında soğutuldu. Elde edilen karbon nanotüpler HNO₃-HCl (3:1) asit karışımı ile saflaştırıldı. Elde edilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD, BET ve FTIR cihazları ile gerçekleştirildi.

Saflaştırılan karbon nanotüpler katalizörlerin destek malzemesi olarak kullanılacaktır.

3.2.3 İkili metal katalizörlerin mol fraksiyonlarının belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde Co-Cr-B ve Ni-Cr-B katalizörlerin mol fraksiyonları belirlendi. Co için mol fraksiyonu aşağıdaki eşitlik ile belirlendi.

$$X_{Co} = \frac{n_{Co}}{n_{Co} + n_{Cr}} \quad (3.2)$$

X: mol fraksiyonu

n_{Co}: Co mol sayısı

n_{Cr}: Cr mol sayısı

mol fraksiyonu 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 olacak şekilde denendikten sonra en iyi mol fraksiyonu belirlendi. 0.1 mol fraksiyonu belirleme deneylerinin yapılması aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

0,01 mol CoCl₂.6H₂O ve 0.09 mol Cr(NO₃)₃.6H₂O 50 ml saf suda ultrasonik sesbanyosunda çözüldürüldü. Daha sonra metal karışımını buz banyosunda sıcaklığı 0-5 °C olacak şekilde bekletildi ve indirgenme işlemi boyunca da buz banyosunda bekletildi. Daha sonra 0.5 mol NaBH₄ 50 ml saf su içinde çözüldürüldü ve metal karışımın üzerine azot ortamında damla damla eklenerek metallerin indirgenmesi sağlandı. Sentezlenen katalizör süzülerek saf su ve etanol ile yıkandı. Elde edilen katalizör N₂ ortamında 80 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu. 0,1 mol fraksiyonu için yapılan prosedürün aynısı diğer mol fraksiyonları için de gerekli hesaplamalar yapılarak gerçekleştirildi.

Co-Cr-B için yapılan mol fraksiyonu belirleme işlemlerin ve prosedürün aynısı Ni-Cr-B katalizör için de yapıldı. Her bir mol fraksiyonunda elde edilen katalizörün etkinliği sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılarak belirlendi. Katalizör etkinliği

belirleme deneyleri 30 °C çözelti ortam sıcaklığı, 10 ml saf su, %2.5 sodyum borhidrür, %1 NaOH ve 50 mg katalizör şartlarında gerçekleştirildi.

3.2.4 Karbon nanotüp destekli ikili metal katalizörlerin sentezlenmesi

Bir önceki adımda mol fraksiyonları belirlenmiş olan Co-Cr-B ve Ni-Cr-B katalizörleri karbon nanotüplere tutturuldu. Karbon nanotüpler her bir ikili metal bor katalizör için destek malzemesi olarak kullanıldı. Karbon nanotüp ikili bor metal katalizörler sentezlenirken farklı yüzdelerde destek malzemesi olarak kullanıldı (%70, %80, %90, %95). %70 karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlenmesi aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

1,4 g karbon nanotüp ve 0,6 g mol fraksiyonu daha önce belirlenmiş olan Co-Cr-B katalizörü için $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından gerekli miktarda madde alınarak 50 ml etanolde ultrasonik ses banyosunda yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve karbon nanotüp metal karışımı, buz banyosuna bırakıldı. Gerekli miktarda NaBH_4 50 ml saf suda çözündürüldü ve azot ortamında karbon nanotüp metal karışımı üzerine damla damla eklenerek karbon nanotüp üzerinde Co-Cr-B indirgenmesi yapıldı. İndirgenme işlemi 0-5 °C aralığında gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizör süzülüp saf su ve etanol ile yıkanarak N_2 ortamında 80 °C de 6 saat kurutuldu. Elde edilen katalizör kapalı bir kaptaki hidroliz deneyleri için saklandı.

%70 karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörü için yapılan prosedürün aynısı diğer yüzdeler içinde gerçekleştirildi.

Karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlenmesi gibi karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü de sentezlendi .

3.2.5 Sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi

Sentezlenen karbon nanotüp destekli Co-Cr-B ve Ni-Cr-B katalizörleri Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanıldı.

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılacak olan bütün katalizörler 30 °C de % 2,5 NaBH_4 'lik 10 ml çözelti ve 50 mg katalizör ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak en iyi NaOH konsantrasyonu belirlendi. Sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizörlerin etkisini belirlenecek olan deneysel çalışmalarda aşağıda verilen parametreler incelendi.

1. NaOH konsantrasyonu (%1, %3, %5, %7, %10),
2. NaBH₄ konsantrasyonu (%2.5, %5, %7, %10),
3. Katalizör miktarı (25, 50, 75, 100 mg)
4. Çözelti ortamı sıcaklığı (20, 30, 40, 50 °C)

Sodyum borhidrür hidrolizindeki farklı sıcaklıklardaki değerler kullanılarak reaksiyon hız derecesi, reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplandı.

3.3 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Malzemeler ve Cihazlar

Kimyasallar	formül
- Sodyum bor hidrür	(NaBH ₄)
- Sodyum Hidroksit	(NaOH)
- Hidroklorik asit	(HCl)
- Kobalt (III) Klorür Heksahidrat	(CoCl ₃ .6H ₂ O)
- Nikel (II) Klorür Heksahidrat	(NiCl ₂ .6H ₂ O)
- Etil Alkol	(C ₂ H ₅ OH)
- Krom (III) Nitrat Heksahidrat	(Cr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O)
- metanol (Tekkim)	(CH ₃ OH)
- Magnezyum oksit	(MgO)
- Demir (III) nitrat nanohidrat	(Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)

3.3.1 Kullanılan Cihazlar ve malzemeler

- etüv (Binder)
- kül fırını
- Beher (50, 100, 250,500, 1000 ml) (Isolab)
- Çift Uçlu Spatül
- Deney Tüpü (Isolab)
- Erlen (Isolab)
- Huni (Isolab)
- Hassas Terazı
- Manyetik Karıştırıcı (Heidolph)
- Manyetik Karıştırıcılı Balık (Isolab)

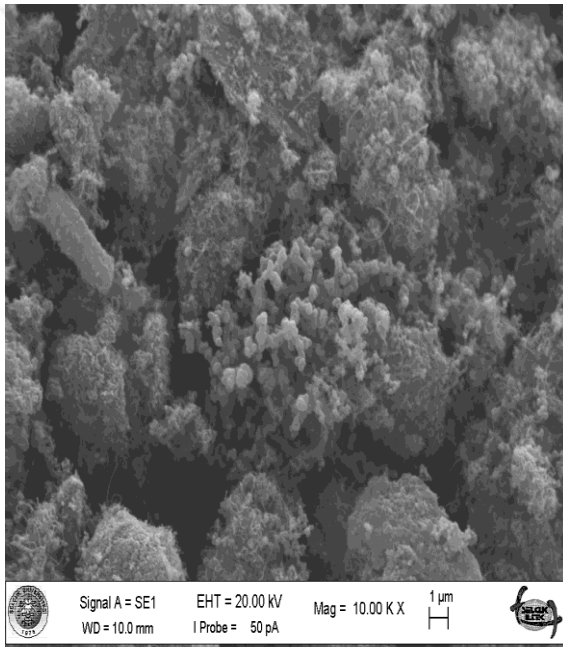
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

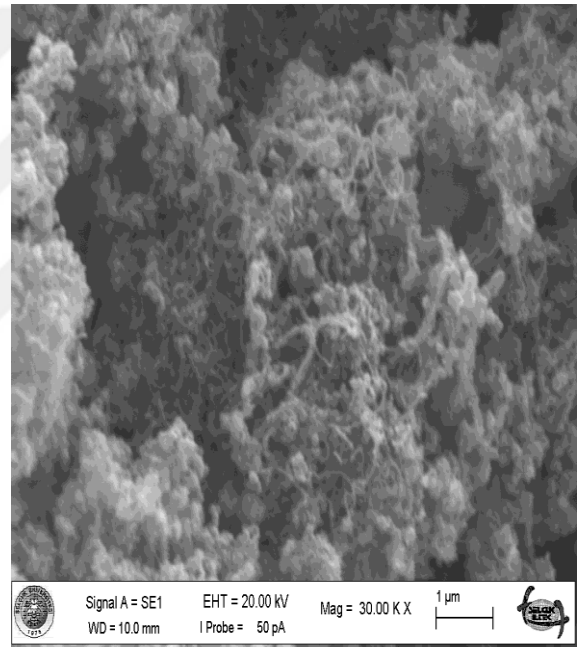
Tez çalışması kapsamında senezlenen karbon nanotüp, Ni-Cr-B, Co-Cr-B, karbon nanoüp destekli Ni-Cr-B ve karbon nanoüp destekli Co-Cr-B katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET karakterizasyon cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 SEM

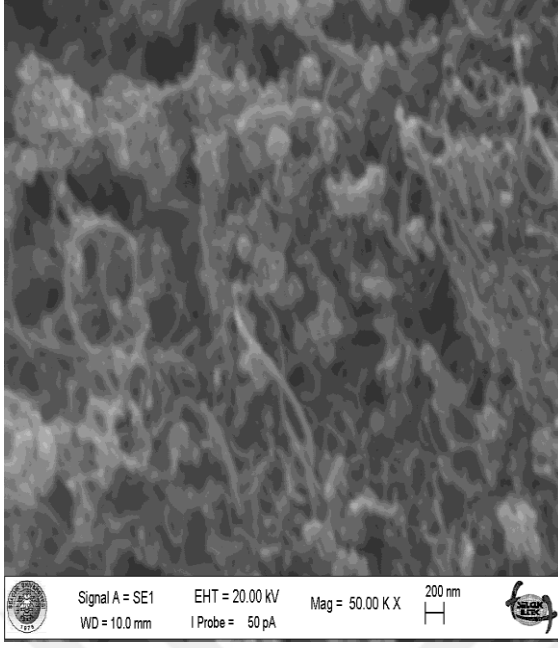
Sentezlenen maddelerin SEM görüntüleri şekil 4.1’de verilmiştir.



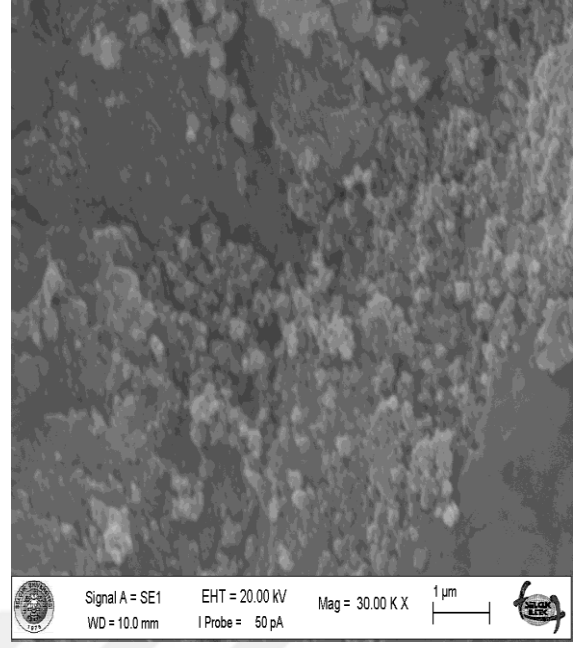
(a)



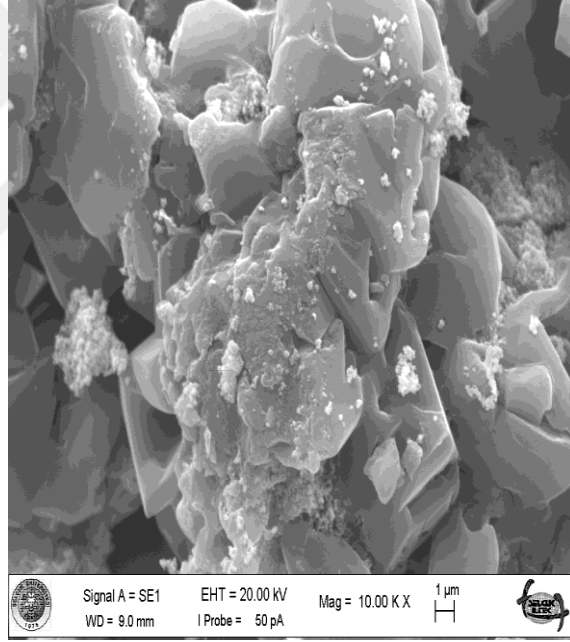
(b)



(c)



(d)



(e)

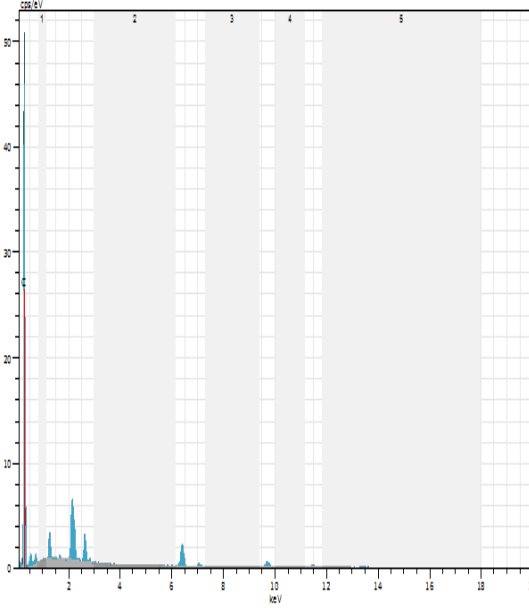
Şekil 4.1. SEM görüntüleri a) CNT, b) CNT-Co-Cr-B, c) CNT-Ni-Cr-B, d) Co-Cr-B, e) Ni-Cr-B

Şekil 4.1(a)' den görüldüğü gibi karbon nanotüpün oluştuğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.1 (b) den de görüldüğü gibi karbon nanotüp yüzeyinde Co-Cr-B katalizörü yüzeye tutturulduğu görülmektedir. Şekil 4.1(c) de ise Ni-Cr-B katalizörü karbon nanotüp yüzeyine tutturulmuştur. Şekil 4.1(d) de Ni-Cr-B katalizörü yapısının düz ve pürüzsüz

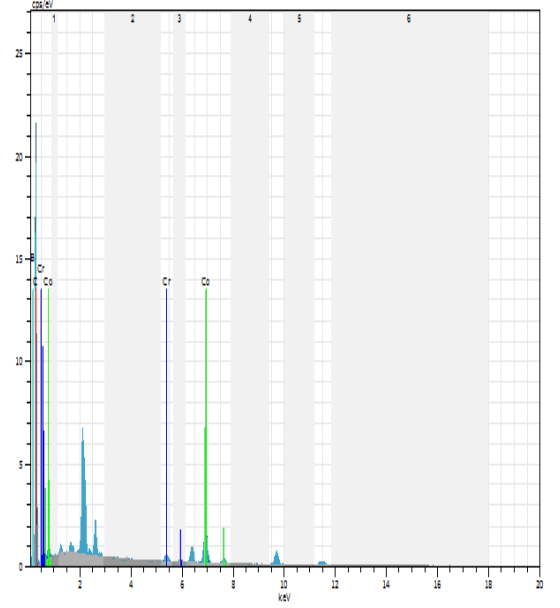
olduğu görülmektedir. Şekil 4.1(e) de ise Co-Cr-B yapısının amorf bir yapıda olduğu görülmektedir.

4.1.2 EDX

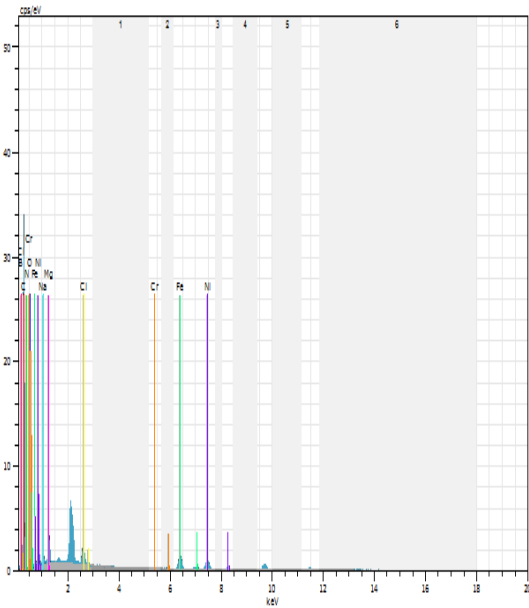
Sentezlenen katalizörlerin yapısı EDX ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve Tablo 4.1' de verilmiştir.



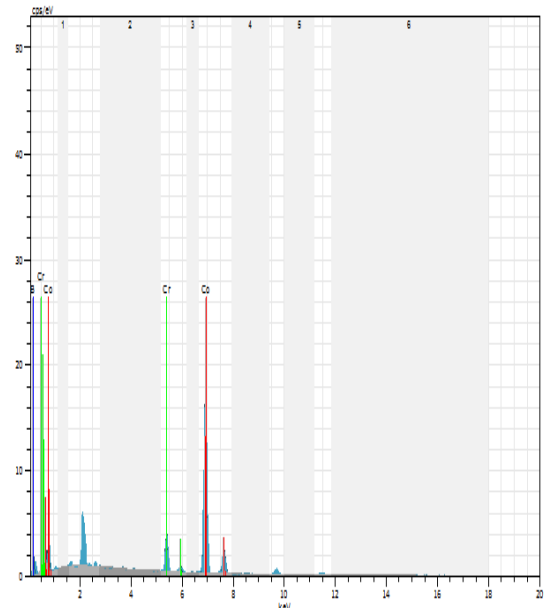
(a)



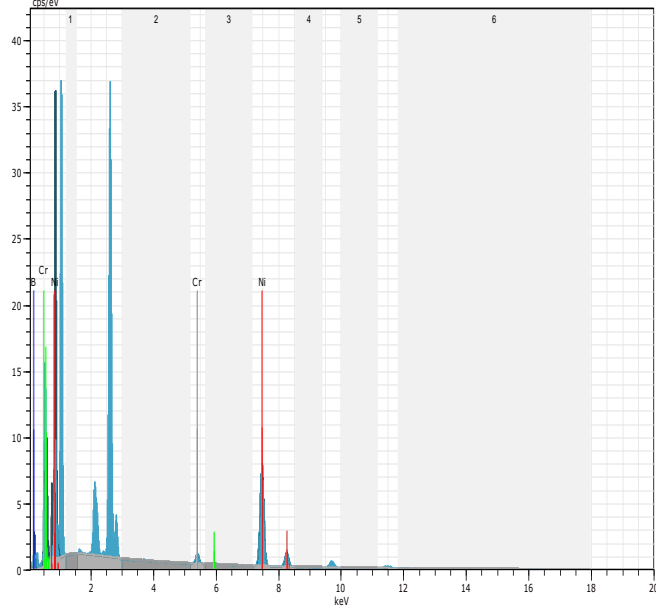
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.2. EDX görüntüleri a) CNT, b) CNT-Co-Cr-B, c) CNT-Ni-Cr-B, d) Co-Cr-B, e) Ni-Cr-B

Tablo 4.1. EDX ile görüntülenen katalizörlerin içindeki element yüzdeleri

Katalizör	C (%)	Cr (%)	Co (%)	Ni (%)	B (%)	O (%)	Fe (%)
Co-Cr-B	-	7,43	71,68	-	20,88	-	-
Ni-Cr-B	-	2,64	-	55,25	42,12	-	-
CNT destekli Co-Cr-B	87,98	0,36	3,18	-	8,48	-	-
CNT destekli Ni-Cr-B	67,47	0,21	-	2,5	6,32	21,52	1,92
CNT	100	-	-	-	-	-	-

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi karbon nanotüplerin yapısında sadece karbon elementi tespit edilmiştir. Co-Cr-B ve CNT destekli Co-Cr-B katalizörlerin yapısında beklenildiği üzere C, Co, Cr ve B elementleri gözlemlenirken; Ni-Cr-B yapısında Ni, Cr, B gözlemlenmiştir ve CNT destekli Ni-Cr-B katalizör yapısında C, Ni, Cr, Fe, B ve O gözlemlenmiştir.

4.1.3 BET

Katalizörün aktivitesini etkileyen temel parametrelerden bir tanesi de katalizörün sahip olduğu yüzey alanıdır. Sentezlenen Co-Cr-B, Ni-Cr-B, CNT destekli Co-Cr-B, CNT destekli Ni-Cr-B ve CNT katalizörlerin BET yüzey alanları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. katalizörlerin yüzey alanları

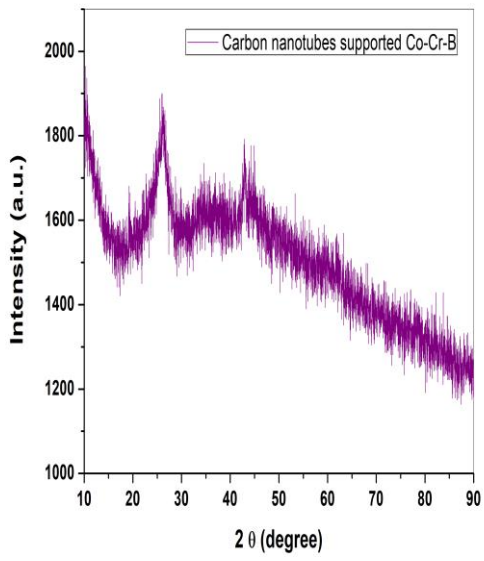
Katalizör	BET Yüzey alanı(m ² /g)
Co-Cr-B	37,379
Ni-Cr-B	2,915
CNT destekli Co-Cr-B	148,67
CNT destekli Ni-Cr-B	143
CNT	137,517

Tablo 4.2’den görüldüğü gibi sentezlenen Co-Cr-B ve Ni-Cr-B katalizörlerin yüzey alanları CNT destekli katalizörlere göre daha küçüktür. Buda aktif olan metal yüzeyinin yüzey alanının arttığı ve dolayısıyla aktivitesinin artmasına neden olmaktadır ki tezin asıl amacına en önemli desteği vermektedir. Bu sonuç bölüm 4.2’deki deney sonuçlarını da desteklemektedir.

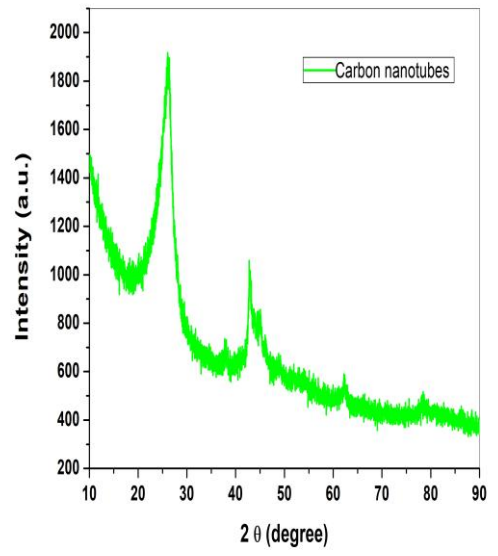
Tablo 4.2’den görüldüğü gibi CNT’e metal bağlamasıyla yüzey alanının arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni metallerin yüzeye tutturulmasıdır.

4.1.4 XRD

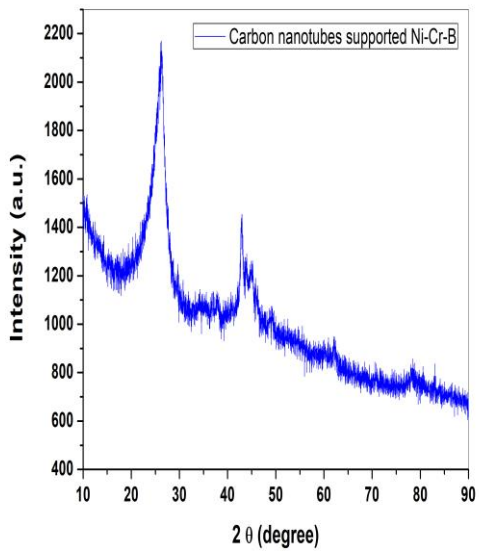
Sentezlenen katalizörlerin ve CNT XRD görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir.



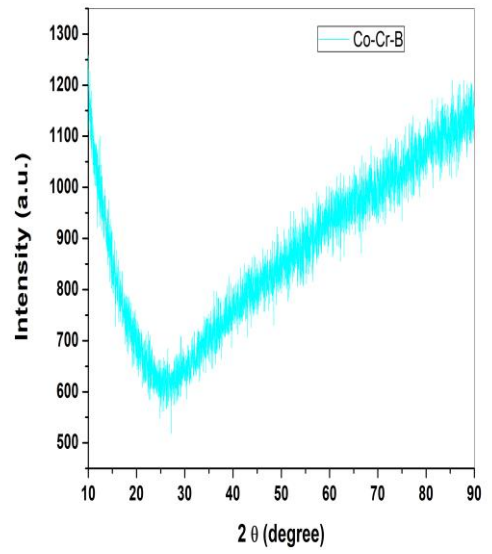
(a)



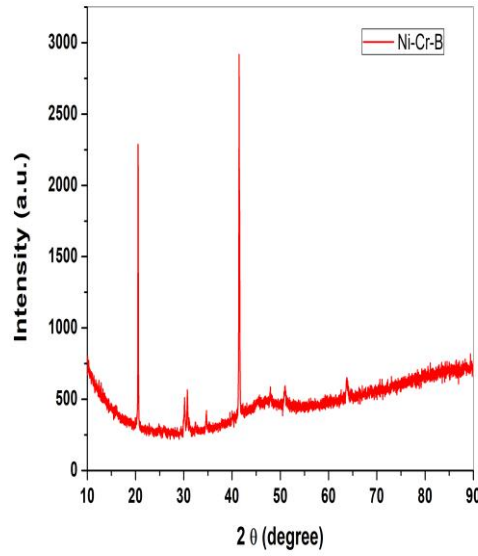
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.3. XRD görüntüleri a) CNT, b) CNT-Co-Cr-B, c) CNT-Ni-Cr-B, d) Co-Cr-B, e) Ni-Cr-B

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi $2\theta=43$ de pik Ni varlığını ve $2\theta=31$ de ki pik ise Cr-B varlığını göstermektedir. Hemmati ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada aynı sonuçları bulmuşlar (Hemmati ve ark.2013).

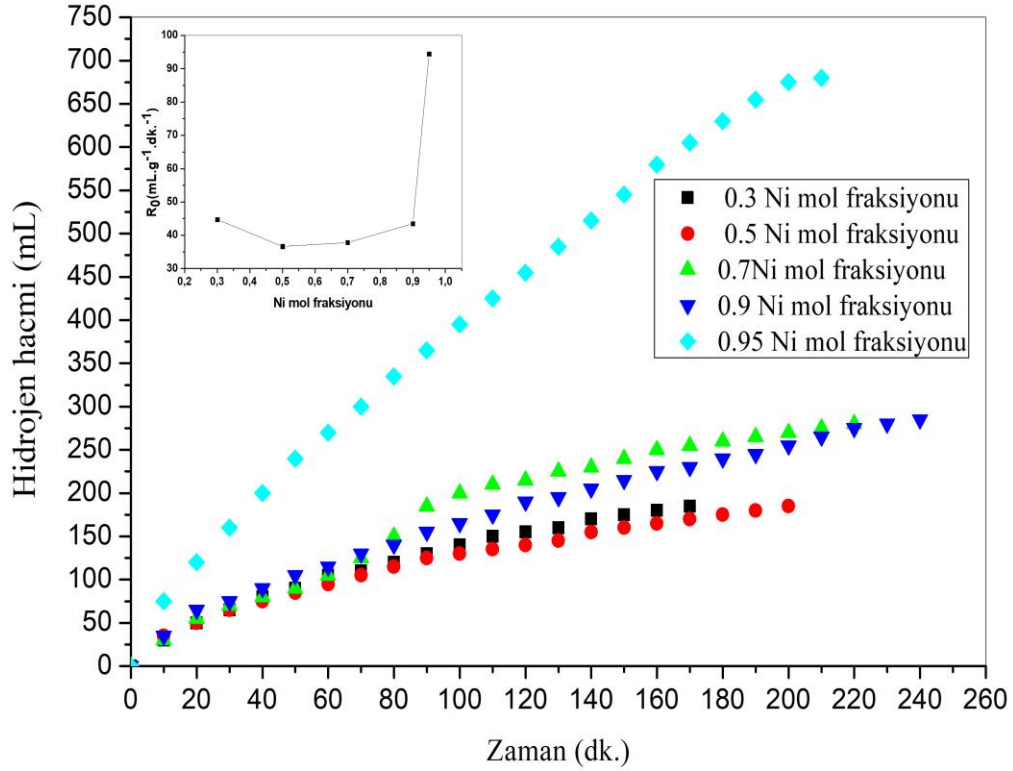
Şekil 4.3’den görüldüğü gibi $2\theta=25$ de ki pik CNT varlığını göstermektedir. Huang ve arkadaşları da CNT’ün XRD analizlerinde aynı sonucu bulmuşlar (Huang ve Ark., 2008). Şekil 4.3’den görüldüğü gibi Co-Cr-B katalizörün XRD sonucunda herhangi bir pik olmadığı ve sentezlenen Co-Cr-B katalizörün amorf yapıda olduğu görülmektedir. Fernandes ve arkadaşları sentezledikleri Co-Cr-B katalizörün XRD sonucun da aynı sonuçları elde etmişler (Fernandes ve ark., 2009).

4.2 Ni-Cr-B katalizörü

4.2.1 Mol fraksiyonu belirleme

Literatürde NaBH_4 hidrolizinde daha önce Ni-Cr-B katalizörü kullanılmadığından dolayı ilk etapta Ni-Cr-B katalizörün mol fraksiyonu olarak 0,3 0,5 0,7 0,9 ve 0,95 olarak çalışılmış ve NaBH_4 üzerindeki aktivitesinin belirlendiği deneyler 10 ml çözelti %2,5 NaBH_4 ve 50 mg katalizör ve 30 °C derece sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. NaBH_4

hidrolizinde açığa çıkan H₂ hacmi zamanla ile değişimi Şekil 4.4’de verilmiştir. Zamanla ve mol fraksiyonun H₂ üretim başlangıç hızına karşı grafikler şekil 4.4’de gösterilmiştir.



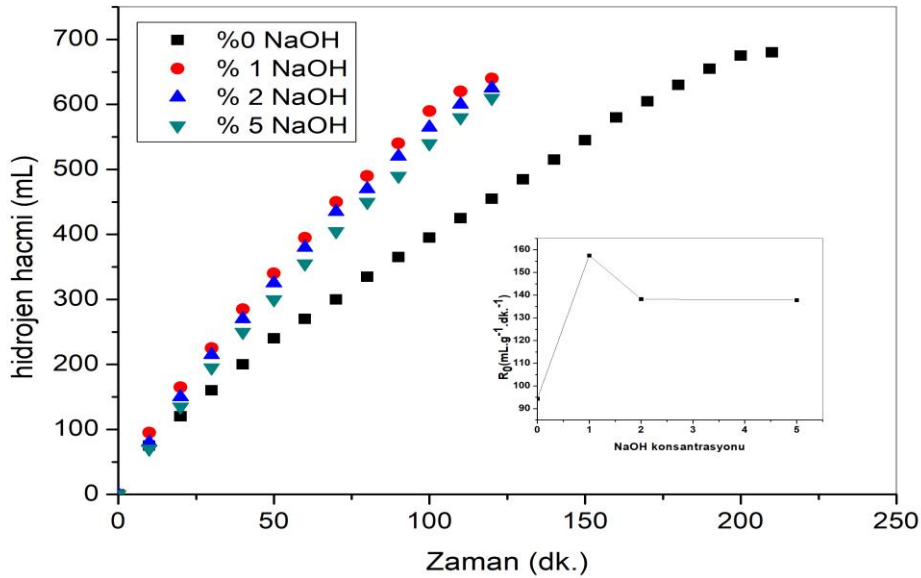
Şekil 4.4. Farklı mol fraksiyonların zamanla H₂ hacimleri değişimi

Şekil 4.4’den görüldüğü gibi Ni-Cr-B katalizörünün mol fraksiyonunun artmasıyla aktivitesinin arttığı görülmektedir. Örneğin; mol fraksiyonu 0,3 olduğunda 150 dk da açığa çıkan H₂ miktarı 120 ml iken mol fraksiyonu 0,95 olduğunda ise açığa çıkan H₂ miktarının 480 ml olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde mol fraksiyonun artmasıyla H₂ başlangıç üretim hızının da arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni Ni-Cr-B katalizörünün yapısındaki krom miktarının artması sonucu katalizör aktivitesinin artırdığı düşünülmektedir.

Ni-Cr-B sodyum borhidrür hidrolizi için Ni-Cr-B katalizörün mol fraksiyonu en iyi 0,95 olduğu belirlenmiş ve diğer parametrelerin etkinliğini belirlemek için mol fraksiyonu 0,95 kullanılmıştır.

4.2.2 NaOH etkisi

Bilindiği gibi NaBH_4 çözeltileri kendi pH değerlerinde kararlı olmayıp kendiliğinden yavaş yavaş bozunma eğilimindedirler. NaBH_4 çözeltilerini kararlı hale getirmek için çözeltinin pH'nı yüksek tutulması için çözelti ortamına NaOH ilave edilmiştir. Çözelti ortamındaki NaOH konsantrasyonu %0-%5 arasında değiştirilerek NaBH_4 hidrolizinde en etkin konsantrasyon belirlenmiştir. NaBH_4 hidrolizinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiş olup bu grup çalışmada 30°C derecede 10 ml çözelti ve %2,5 NaBH_4 içeren çözeltilere 50 mg katalizör konularak elde edilen H_2 hacminin zamanla değişimi belirlenmiştir. Aynı şekil üzerinde NaOH konsantrasyonu H_2 başlangıç üretim hızına karşı değişim grafiği verilmiştir.



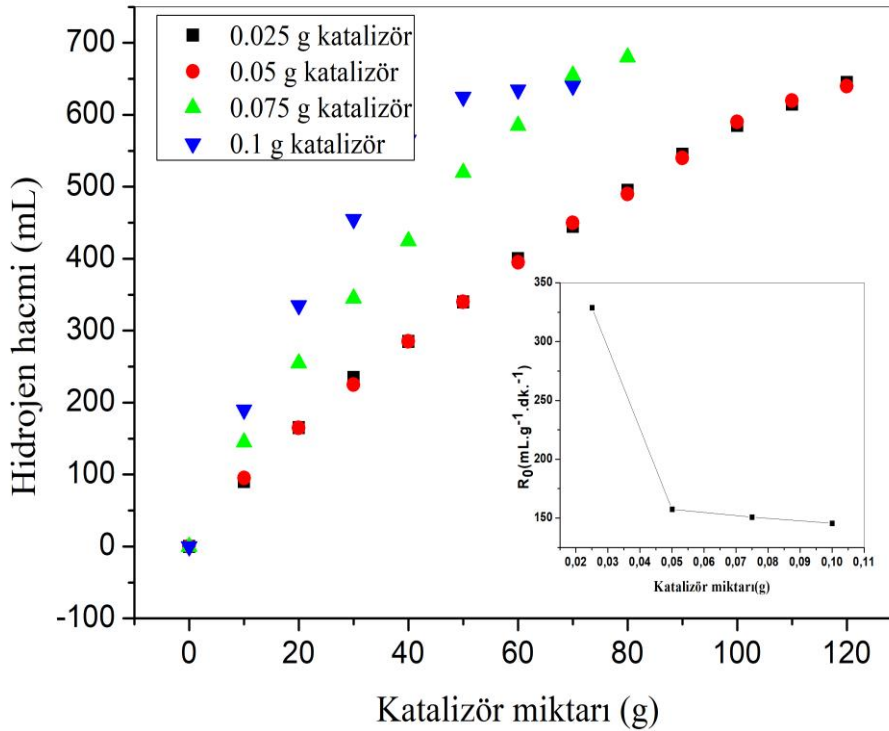
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki NaOH 'in zamanla oluşturduğu H_2 hacim değişimi

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu %1 den %2 ye artmasıyla H_2 üretim hızında artış olurken NaOH konsantrasyonu %1 den fazla olduğunda ise H_2 üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında fazla miktarda bulunan NaOH'ın NaBH_4 hidrolizine yan ürünün olan NaBO_2 sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Dolayısıyla çözeltilerdeki NaBO_2 çökecek ve katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek H_2 üretim hızını azaltacaktır.

Kaya ve ark.(2013) NaBO_2 meta stabil bölgesi üzerine yaptıkları çalışmada çözelti pH'ın artmasıyla NaBO_2 meta stabil bölgesinin daraldığını tespit etmişlerdir. Diğer bir deyişle NaOH konsantrasyonu fazla olması NaBO_2 'ın çökmesini hızlandırmaktadır. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonunda H_2 başlangıç üretim hızı en iyi %1 de olduğu görülmektedir.

4.2.3 Katalizör etkisi

NaBH_4 hidolizinde H_2 elde edilmesinde en etkin parametrelerden bir tanesidir. Kullanılan katalizör miktarından farklı Ni-Cr-B katalizörlerinin 30 °C derecede 10 ml çözelti de %2,5 NaBH_4 ortamında ve %1 NaOH için farklı katalizör miktarlarının elde edilen H_2 hacmi ile değişim grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Aynı grafik üzerinde H_2 başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimiyle aynı şekil üzerinde verilmiştir.



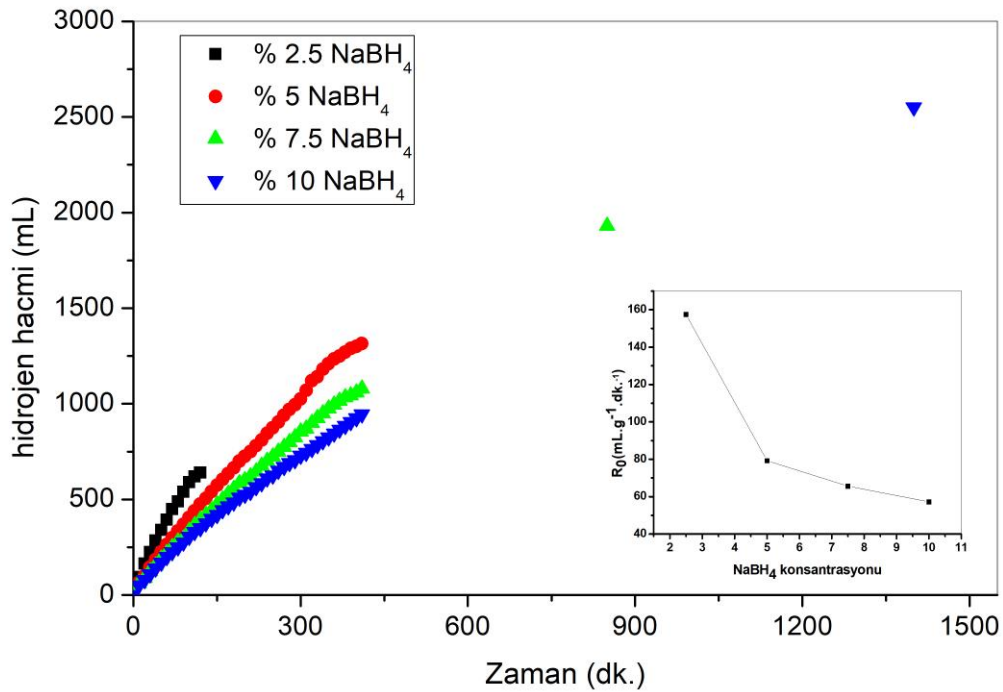
Şekil 4.6. Farklı miktardaki katalizörlerin zamanla H_2 başlangıç üretim hızı değişimi

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H_2 başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalitik yüzeylerin artması ve bu katalitik yüzeyler için yeteri kadar ortamda sodyum

borhidrürün bulunmamasıdır. Bu sonuçla NaBH_4 hidrolizinin katalizörün kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2.4 NaBH_4 etkisi

NaBH_4 hidrolizinde H_2 elde edilirken en önemli parametrelerden bir tenesi de çözelti ortamında NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin aktifliğinin davranışıdır. Bu amaçla 10 ml çözelti de %2,5 - %10 NaBH_4 çözeltileri hazırlanarak 50 mg Ni-Cr-B katalizör ve 30 °C derece sıcaklık varlığında elde edilen H_2 hacimleri zamanla değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı NaBH_4 konsantrasyonuna karşı H_2 başlangıç üretim grafiği de verilmiştir.



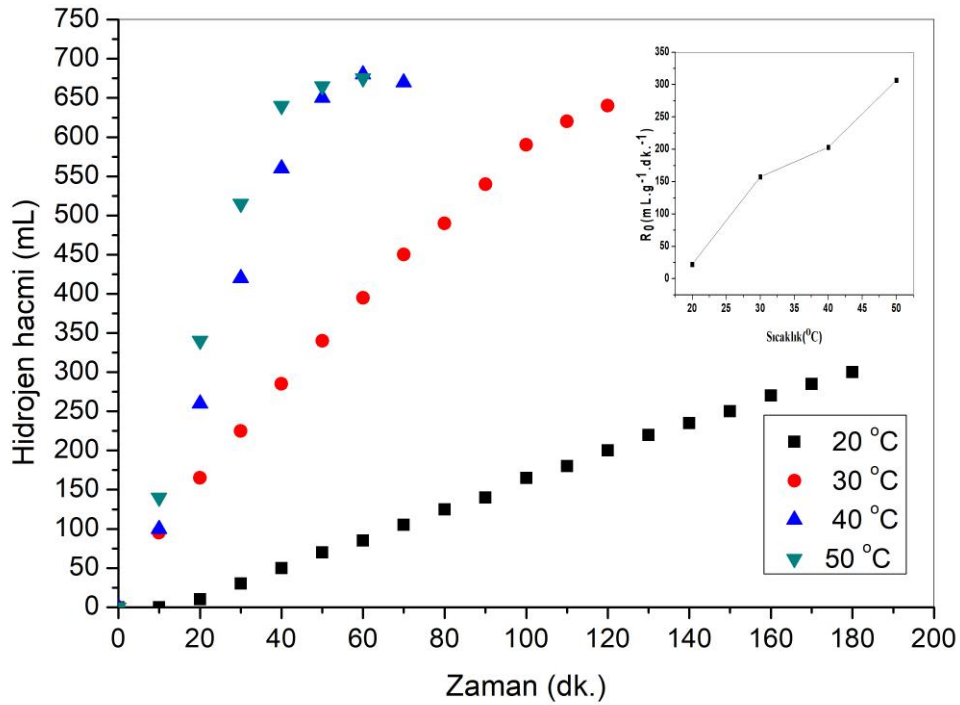
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki NaBH_4 'ün zamanla H_2 başlangıç üretim değişimi

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça H_2 başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH_4 konsantrasyonu %10 olduğunda H_2 üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH_4 ve NaBH_4 'ün hidrolizindeki yan ürün olan NaBO_2 'ın sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durumun bir diğer nedeni ise çözelti ortamında bulunan NaBH_4 'ün ve NaBO_2

konsantrasyonun yüksek olması sonucu çözelti viskozitesinin artması buda çözelti ortamında bulunan NaBH_4 katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

4.2.5 Sıcaklık etkisi

Sodyum bor hidrür hidrolizinde sıcaklık etkisi $20\text{-}50^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 ml çözelti %2,5 NaBH_4 %1 NaOH konsantrasyonu ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H_2 hacmin değişimi şekil 4.8'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde H_2 başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişim grafiği de verilmiştir.



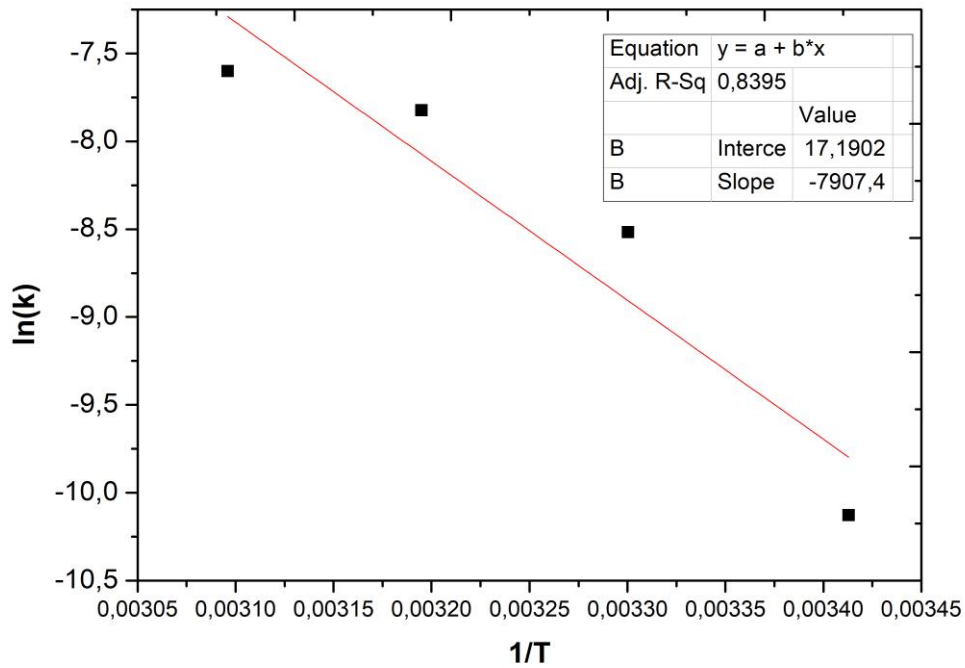
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda zaman ile elde edilen H_2 hacmin değişimi

Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sodyum bor hidrür hidrolizinde elde edilen H_2 hacminde ciddi bir artış olmaktadır. Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi %2,5 NaBH_4 hidrolizinde 20°C de 50. dk'da 70 ml elde edilirken 30°C de 450 ml H_2 gazı elde edilmiş ve 50°C de ise 60. dk'da reaksiyon tamamen gerçekleşmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması sonucu reaksiyon süresinin ciddi anlamda kısaltılmaktadır.

4.2.6 Kinetiği

Farklı sıcaklıkta herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesinde reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyon gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitini belirlemek için bölüm (2.15) eşitliği verilen n. dereceden bir reaksiyon baz alınmıştır.

$1/C_A^{n-1}$ karşı t grafiğinin eğiminden reaksiyon hız sabit farklı sıcaklıklar için bulunmuş ve tablo 4.3'de verilmiştir. Aynı tablo üzerinde kinetik dereceside verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda zamanla CA_0 değişimi (%2,5 $NaBH_4$, %1 $NaOH$, 50 mg katalizör)

Şekilde görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır.

Farklı sıcaklıkta bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

$$k = A \cdot e^{Ea/RT}$$

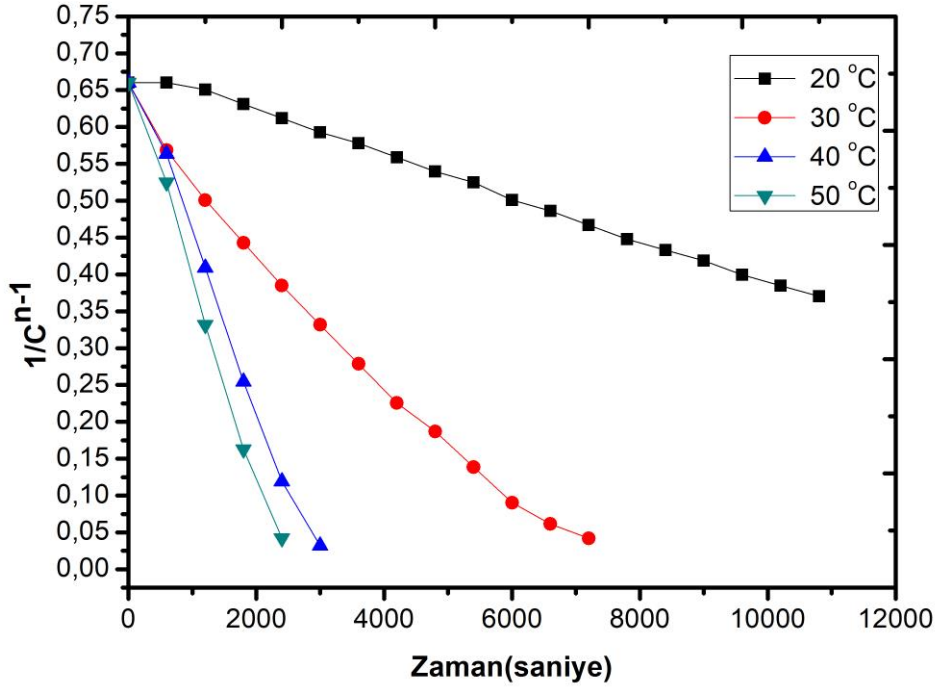
Yukarıdaki eşitlik lineerleştirildiğinde ;

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

Eşitliğe göre $\ln k$ ile $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden sodyum bor hidrür hidrolizinin Ni-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi belirlenmiş ve tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon eşitliği

Sıcaklık(T)	k	N	E(kj/mol)
20	0,00004	0,5	59,33246
30	0,0002		
40	0,0004		
50	0,0004		

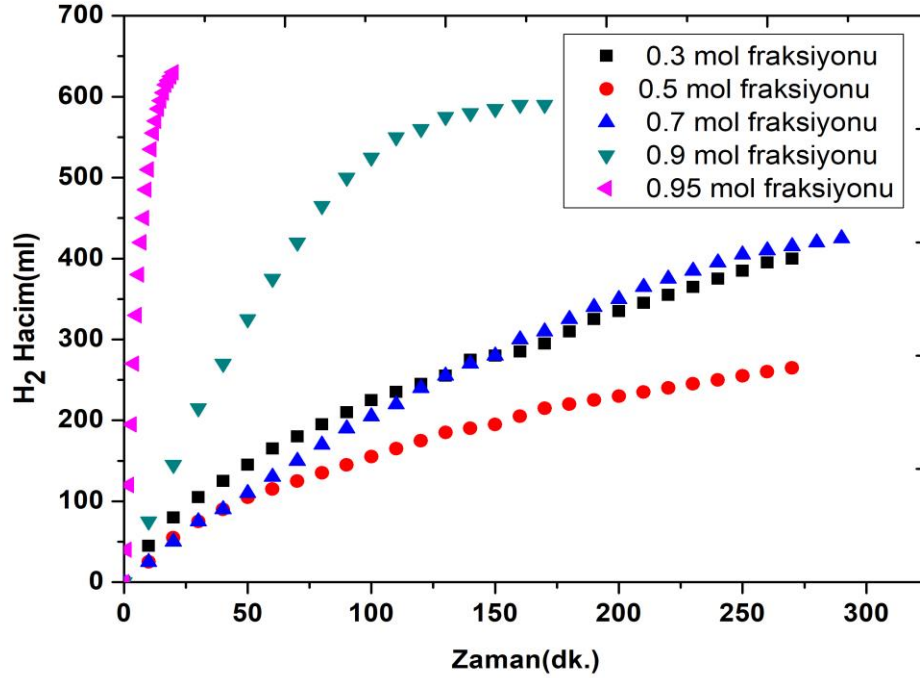


Şekil 4.10. Arhenius grafiği

4.3 Co-Cr-B Katalizörü

Co-Cr-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizi için literatürde daha önce üretilmiş olup kullanılmıştır. Ama Co-Cr-B katalizörün mol fraksiyonu literatürde mevcut olmadığından dolayı bu tez çalışması kapsamında mol fraksiyonları

belirlenmiştir. Farklı mol fraksiyonları için sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen H₂ hacminin sıcaklık ile değişimi şekil 4.10’da verilmiştir.



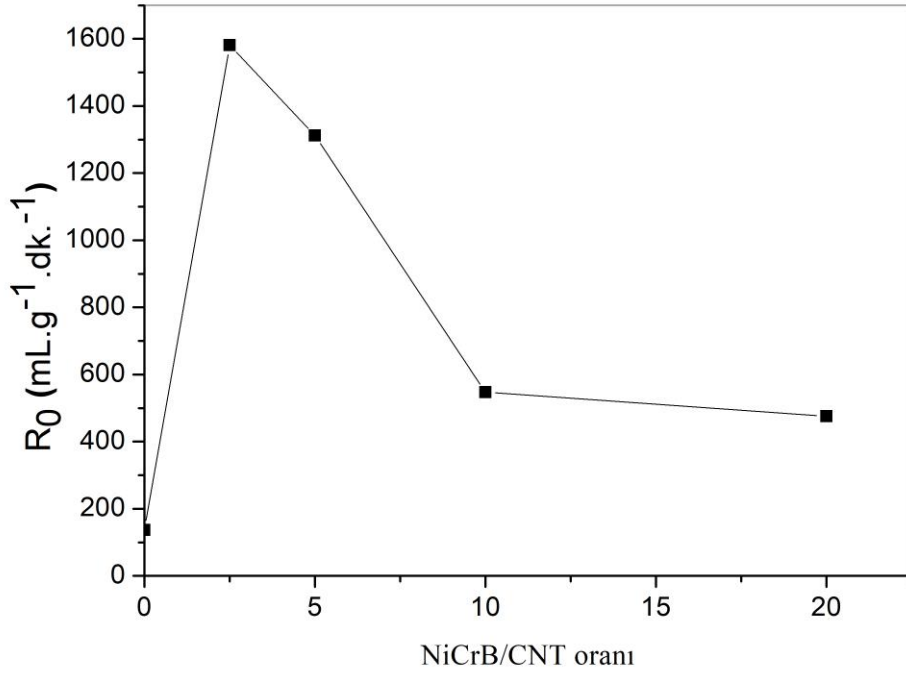
Şekil 4.11. Farklı mol fraksiyonlarında zamanla oluşan H₂ hacim değişimi (%2,5 NaBH₄, 50 mg katalizör, 30 °C sıcaklık)

Şekilden görüldüğü gibi Co-Cr-B katalizörünün en etkin olduğu değer mol fraksiyonu 0,95 mol olduğu görülmektedir. Bu değer literatürde verilen ile birebir uyum içindedir. Tezin geri kalan kısımlarda 0,95 mol fraksiyonu kullanılmıştır.

4.4 Karbon Nanotüp Destekli Ni-Cr-B Katalizörü

4.4.1 Metal karbon nanotüp oranı

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan aktif metal katalizörlerin aktif yüzey alanların artırılması amacıyla literatürde birçok destek malzemesi kullanılmaktadır. Bu çalışmada bir önceki kısımda mol fraksiyonları belirlenen Ni-Cr-B katalizörünü karbon nanotüp yüzeyine çöktürme ve kimyasal emdirme yöntemiyle elde edilmiştir. Karbon nanotüp/Ni-Cr-B katalizör oranı (%2,5-%20 arası Ni-Cr-B yüklenmiş) etkisi 10 ml çözelti %2,5 NaBH₄ 30 °C sıcaklıkta 100 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Hidrojen başlangıç üretim hızının yüzde Ni-Cr-B ile değişimi şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Hidrojen başlangıç üretim hızının yüzde Ni-Cr-B ile değişimi (%2,5 - %20 arası Ni-Cr-B yüklenmiş)

Şekilden görüldüğü gibi sodyum borhidrür hidrolizinde desteksiz üretilen Ni-Cr-B katalizörünün hidrojen başlangıç üretim hızınının 137 ml.gr.⁻¹dk.⁻¹. iken %2,5 Ni-Cr-B yüklenmiş karbon nanotüp destekli katalizörün hidrojen başlangıç üretim hızınının 1582 ml.gr.⁻¹.dk.⁻¹ olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif olan Ni-Cr-B katalizörünün destekli karbon nanotüp ile yüzey alanının artması ve karbon nanotüp yüzeyinde aktif bölgelerin artmasıdır. Şekilden CNT/Ni-Cr-B yüzdesinin %2,5 oluğunda hidrojen başlangıç üretim hızınının maksimum değer verdikten sonra karbon nanotüp yüzeyinde bu değer artmasıyla hidrojen başlangıç üretim hızınının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Ni-Cr-B katalizör arttıkça karbon nanotüp yüzeyinde çok tabakalı katalizör katmanları olmasından kaynaklandığı diğer bir deyişle katalizörün aktif bölgelerinin üst üste geldiği düşünülmektedir.

4.4.2 NaOH etkisi

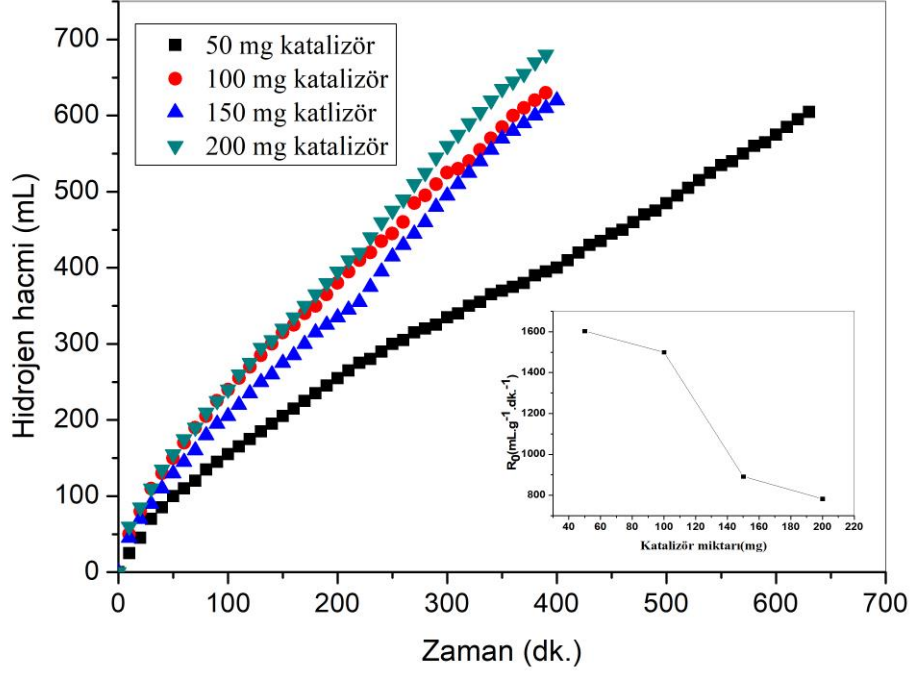
Çalışmanın bu bölümünde 10 ml çözelti %2,5 NaBH₄ 100 mg %2,5 Ni-Cr-B yüklenmiş karbon nanotüp destekli katalizör ve 30 °C de sıcaklıkta farklı sodyum hidroksit konsantrasyonu sodyum borhidrür hidrolizine olan etkisi incelenmiştir.

Farklı sodyum hidroksit ortamlarında sodyum borhidrür hidrolizinin karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü varlığında gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında bulunan sodyum hidroksit konsantrasyon sonucu çözelti ortamında bulunan OH⁻ iyonun katalizör ile sodyum borhidrürün reaksiyona girmemesi için sterik engel oluşturduğu düşünülmektedir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre sodyum borhidrüründe hidrojen üretilmesinde çözelti ortamında sodyum hidroksitin bulunması durumunda Ni-Cr-B katalizörün aktivitesinin en yüksek seviyede olup kısa süreliğinde hazırlanıp kullanılacak çözelti için Ni-Cr-B katalizörünün kullanılması daha yerinde olacağı aksi takdirde hidrojen üretiminin olmayacağı düşünülmektedir. Sodyum borhidrür hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörün kullanıldığı bundan sonraki çalışmalarda sodyum hidroksit kullanılmamıştır.

4.4.3 Katalizör miktarını belirleme

Sodyum borhidrür hidrolizinde hidrojen elde edilmesinde en etkin parametrelerden bir tanesidir. Kullanılan katalizör miktardan farklı karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörlerinin 30 °C derecede 10 ml çözelti de %2,5 NaBH₄ ortamında ve katalizör miktarlarının elde edilen H₂ hacmi ile değişim grafiği şekil 4.13'de verilmiştir. Aynı grafik üzerinde hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimiyle aynı şekil 4.13 üzerinde verilmiştir.

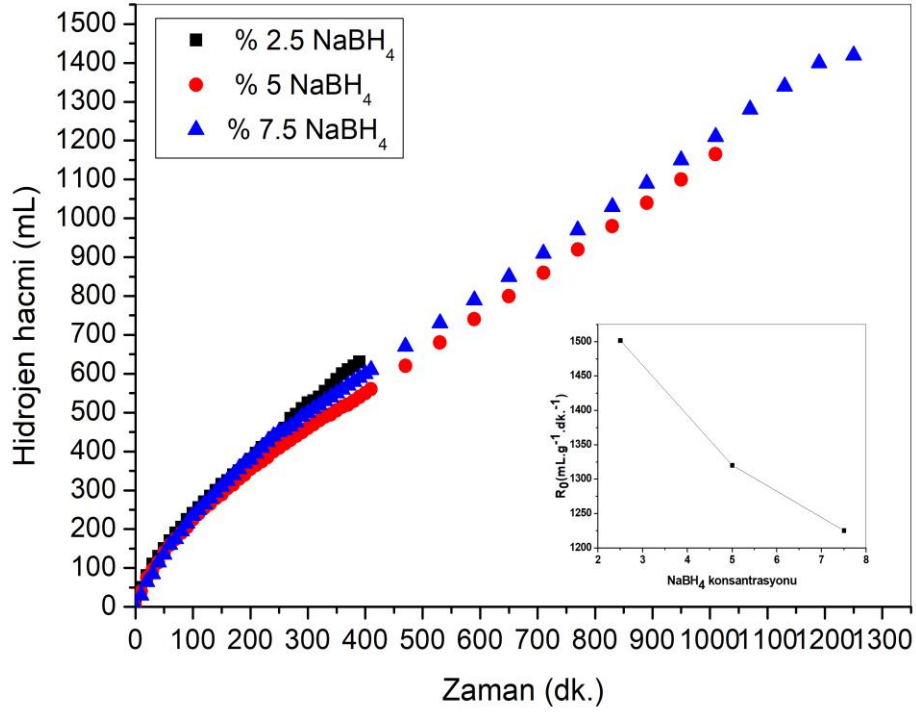


Şekil 4.13. Farklı miktarlardaki katalizörlerin zamanla hidrojen hacim değişimi (10 ml çözelti, 30 °C derece, %2,5 NaBH₄)

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H₂ başlangıç üretim hızı da artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalitik yüzeylerin artmasıdır. Bu sonuçla NaBH₄ hidrolizinin katalizörün kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.4.4 NaBH₄ miktarını belirleme

Sodyum borhidrür hidrolizinde H₂ elde edilirken en önemli parametrelerden bir tanesinde çözelti ortamında sodyum konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin aktifliğinin davranışdır. Bu amaçla 10 ml çözelti de %2,5-%10 NaBH₄ çözeltileri hazırlanarak 100 mg karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü ve 30 °C derece sıcaklık varlığında elde edilen hidrojen hacimleri zamanla değişimi şekil 4.14’de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı NaBH₄ konsantrasyona karşı hidrojen başlangıç üretim grafiği de verilmiştir.

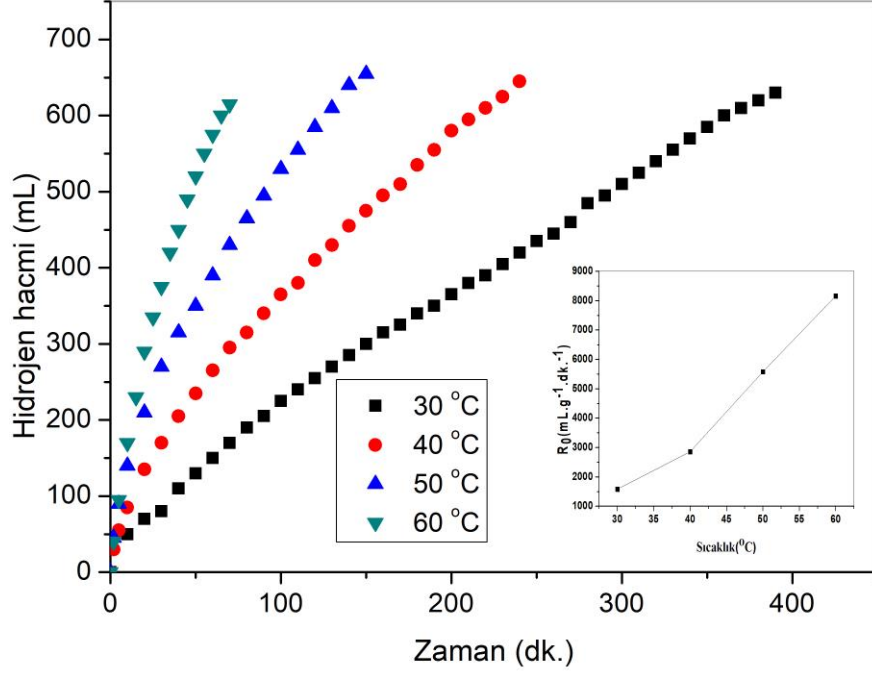


Şekil 4.14. farklı NaBH₄ konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretim değişimi (%2,5- %10 NaBH₄ yüklenmiş)

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidrojen başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH₄ konsantrasyonu %10 olduğunda H₂ üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH₄ ve NaBH₄’ün hidrolizindeki yan ürün olan NaBO₂’ın sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durumun bir diğer nedeni ise çözelti ortamında bulunan NaBH₄ ‘ün ve NaBO₂ konsantrasyonun yüksek olması sonucu çözelti viskozitesinin artması buda çözelti ortamında bulunan NaBH₄ katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

4.4.5 Sıcaklık etkisi

Sodyum bor hidrür hidrolizinde sıcaklık etkisi 20-60 °C sıcaklık aralığında 10 ml çözelti %2,5 NaBH₄ ve 100 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H₂ hacmin değişimi şekil 4.14’te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde H₂ başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişim grafiği de verilmiştir.



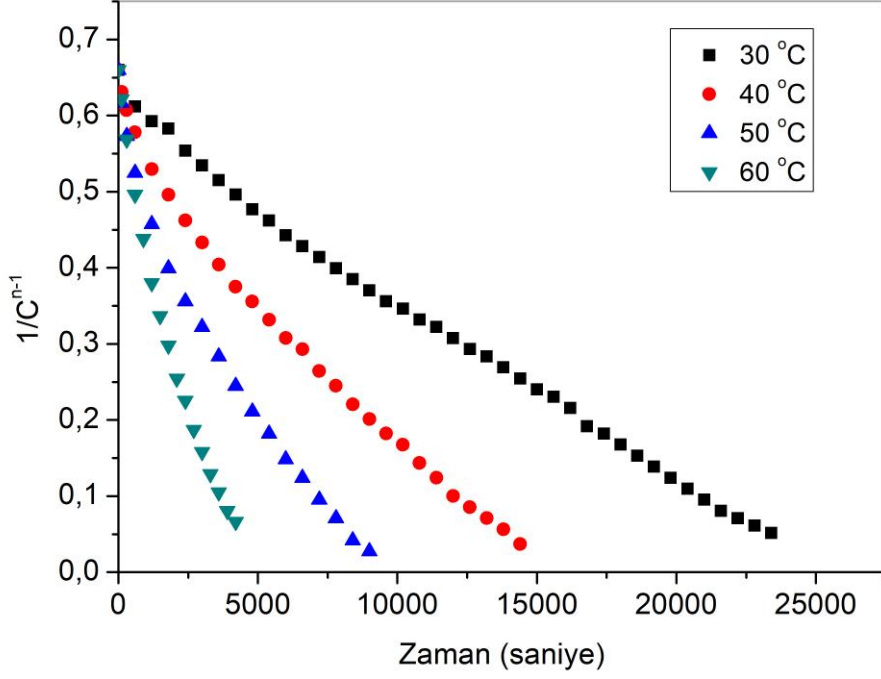
Şekil 4.15. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H₂ hacminin değişimi ve H₂ başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi (10 ml çözelti, 100 mg katalizör, %2,5 NaBH₄)

Şekil 4.15'te de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sodyum bor hidrür hidrolizinde elde edilen H₂ hacminde ciddi bir artış olmaktadır. Şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi %2,5 NaBH₄ hidrolizinde 30 °C de 50.dk da 130 ml elde edilirken 40 °C de 235 ml H₂ gazı elde edilmiş ve 60 °C de ise 70.dk 'da reaksiyon tamamen gerçekleşmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması sonucu reaksiyon süresini ciddi anlamda kısaltmaktadır.

4.4.6 Kinetiği

Farklı sıcaklıkta herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyon gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitini belirlemek için bölüm (2.15 eşitliği) verilen n. dereceden bir reaksiyon baz alınmıştır.

$1/C_A^{n-1}$ karşı t grafiğinin eğiminden reaksiyon hız sabit farklı sıcaklıklar için bulunmuş ve tablo 4.2'de verilmiştir. Aynı tablo üzerinde kinetik derecesi de verilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA_0 konsantrasyonu (10 ml çözelti, %2,5 $NaBH_4$, 100 mg katalizör)

Şekilde görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır.

Farklı sıcaklıkta bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

$$k = A \cdot e^{Ea/RT}$$

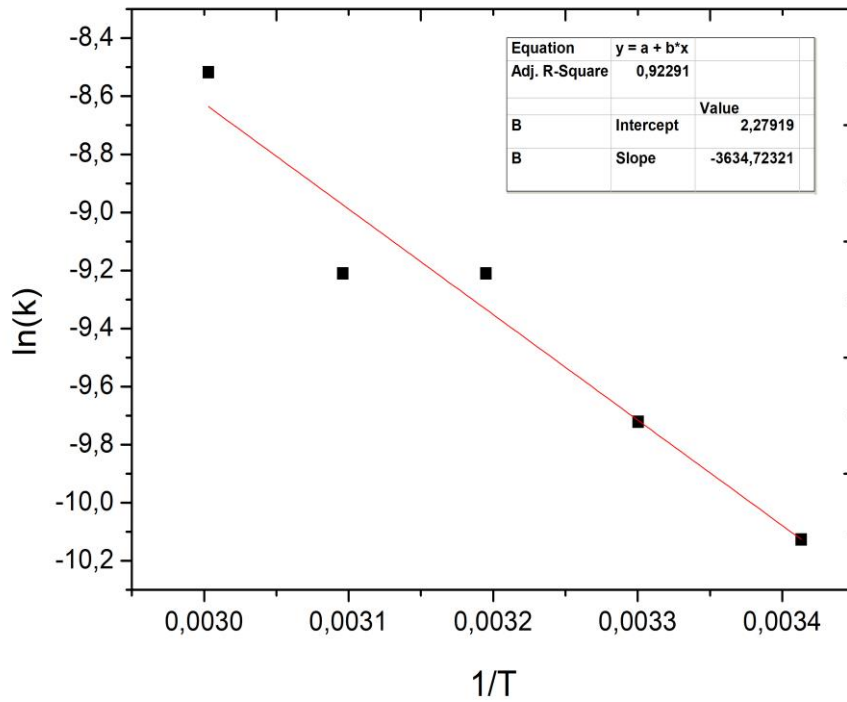
Yukarıdaki eşitlik lineerleştirildiğinde;

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

Eşitliğe göre $\ln k$ ile $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden sodyum bor hidrür hidrolizinin CNT destekli Ni-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi belirlenmiş ve Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4.: Farklı sıcaklıkta bulunan bu hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.

Sıcaklık(T)	K	n	E(kj/mol)
30	0,00006	0,3	29,58076
40	0,0001		
50	0,0001		
60	0,0002		

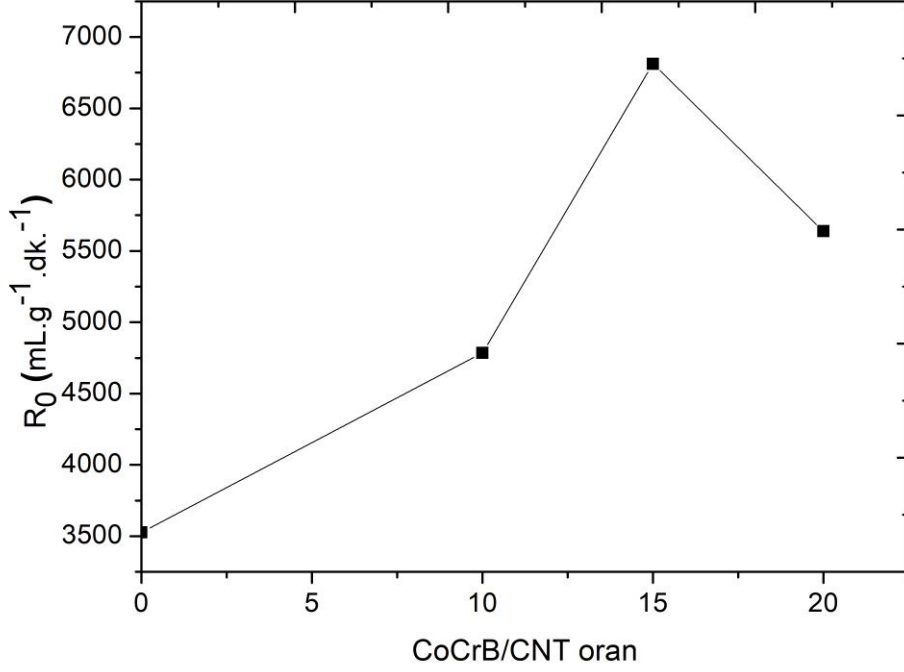


Şekil 4.17. Arhenius grafiği

4.5 Karbon Nanotüp Destekli Co-Cr-B Katalizörü

4.5.1 Metal karbon nanotüp oranı

Co-Cr-B katalizörünün sodyum borhidrür hidrolizi için literatürde daha önce üretilmiş olup kullanılmıştır. Ama karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörün mol fraksiyonu literatürde mevcut olmadığından dolayı bu tez çalışması kapsamında mol fraksiyonları belirlenmiştir. Farklı mol fraksiyonları için sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen hidrojen hacminin sıcaklık ile değişimi şekil 4.16'da verilmiştir.

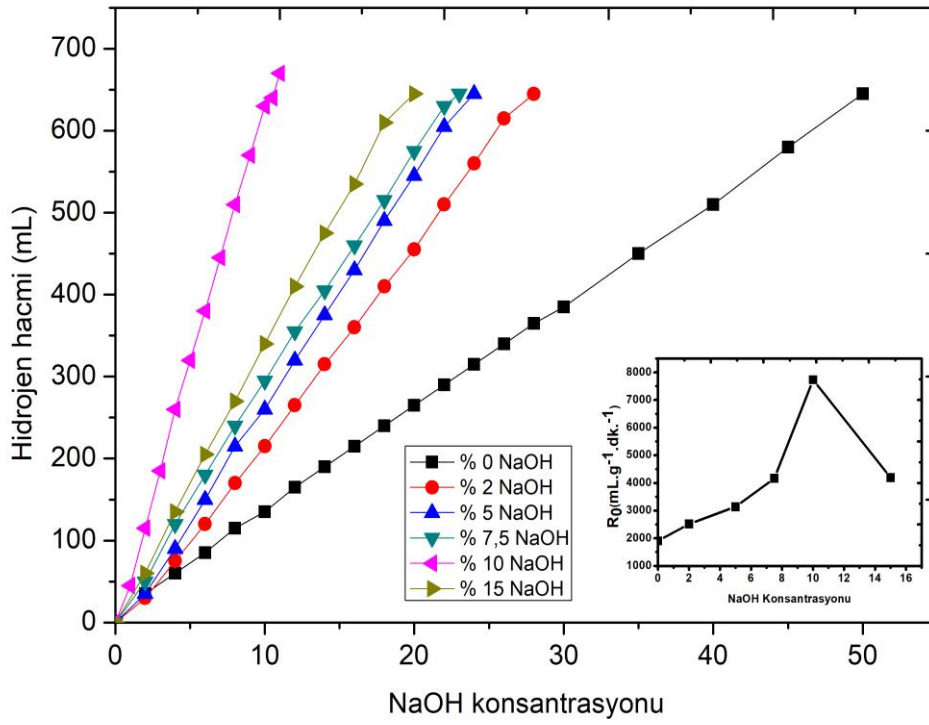


Şekil 4.18. Farklı mol fraksiyonları için hidrojen hacminin sıcaklık ile değişimi (10 ml çözelti, %2,5 NaBH₄, 50 mg katalizör, 30 °C derece)

Şekilden görüldüğü gibi karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörünün en etkin olduğu değer mol fraksiyonu %15 olduğu görülmektedir. Bu değer literatürde verilen ile birebir uyum içindedir. Tezin geri kalan kısımlarda %15 mol fraksiyonu kullanılmıştır.

4.5.2 NaOH etkisi

Bilindiği gibi sodyum borhidrür çözeltileri kendi pH değerlerinde kararlı olmayıp kendiliğinden yavaş yavaş bozunma eğilimindedirler. Sodyum borhidrür çözeltilerini kararlı hale getirmek için çözeltinin pH'nı yüksek tutulması için çözelti ortamına NaOH ilave edilmiştir. Çözelti ortamındaki NaOH konsantrasyonu %0- %15 arasında değiştirilerek NaBH₄ hidrolizinde en etkin konsantrasyon belirlenmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen sonuçlar şekil 4.17'de verilmiş olup bu grup çalışmada 30 °C derecede 10 ml çözelti ve %2,5 NaBH₄ içeren çözeltiye 50 mg katalizör konularak elde edilen H₂ hacminin zamanla değişimi belirlenmiştir. Aynı şekil üzerinde NaOH konsantrasyonu H₂ başlangıç üretim hızına karşı değişim grafiği verilmiştir



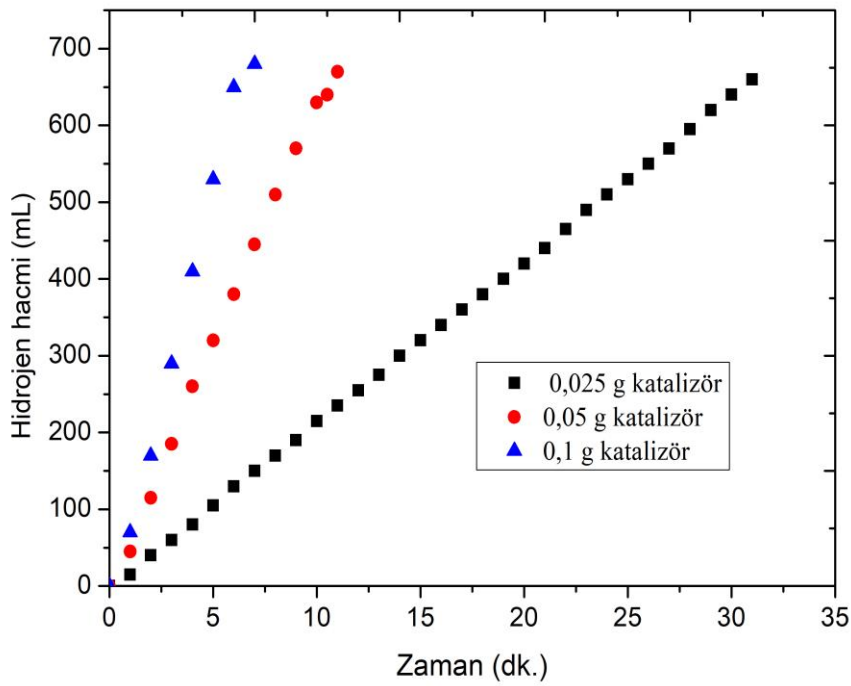
Şekil 4.19. Farklı NaOH konsantrasyonunda hidrojen hacminin zamanla değişimi (%0- %15 NaOH - değişimi)

Şekil 4.19’de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu %0 den %10’a artmasıyla H_2 üretim hızında artış olurken NaOH konsantrasyonu %10 den fazla olduğunda ise H_2 üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında fazla miktarda bulunan NaOH ‘ın $NaBH_4$ hidrolizine yan ürünün olan $NaBO_2$ sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Dolayısıyla çözeltideki $NaBO_2$ çökecek ve katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek H_2 üretim hızını azaltacaktır.

Kaya ve ark. $NaBO_2$ meta stabil bölgesi üzerine yaptıkları çalışmada çözelti pH ‘ın artmasıyla $NaBO_2$ meta stabil bölgesinin daraldığını tespit etmişlerdir. Diğer bir deyişle NaOH konsantrasyonu fazla olması $NaBO_2$ ’ın çökmesini hızlandırmaktadır. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonunda H_2 başlangıç üretim hızı en iyi %10 olduğu görülmektedir.

4.5.3 Katalizör miktarı

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan en önemli etken olan katalizör miktarını belirlemek için, kullanılan katalizör miktardan farklı karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörlerinin 30 °C derecede 10 ml çözelti de %2,5 NaBH₄, %2 NaOH ortamında 25-50-75 ve 100 mg katalizör miktarlarının elde edilen hidrojen hacmi ile değişim grafiği şekil 4.18’de verilmiştir. Aynı grafik üzerinde hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimiyle aynı şekil üzerinde verilmiştir.

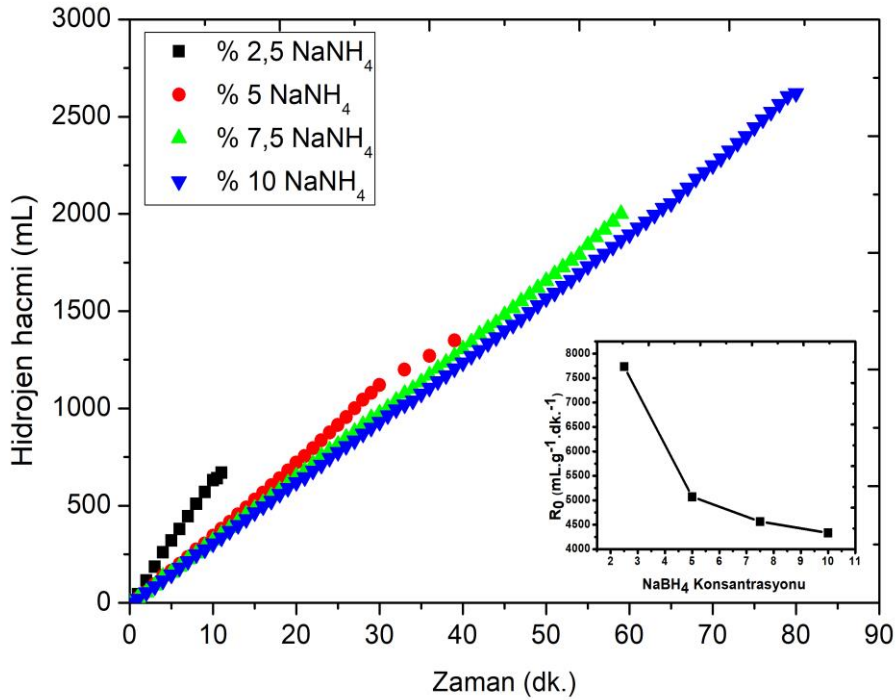


Şekil 4.20. Farklı katalizör miktarlarının zamanla elde edilen hidrojen hacmi değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimi (30 °C derece, 10 ml çözelti, %2,5 NaBH₄, %10 NaOH)

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H₂ başlangıç üretim hızıda artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalitik yüzeylerin artmasıdır. Bu sonuçla sodyum borhidrür hidrolizinin katalizörün kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.5.4 NaBH₄ miktarını belirleme

Sodyum borhidrür hidrolizinde hidrojen elde edilirken en önemli parametrelerden bir tenesinde çözelti ortamında sodyum konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin aktifliğinin davranışdır. Bu amaçla 10 ml çözelti de 0,25 – 100 mg aralığında NaBH₄ çözeltileri hazırlanarak 50 mg karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizör, %10 NaOH ve 30 °C derece sıcaklık varlığında elde edilen hidrojen hacimleri zamanla değişimi şekil 4.16’da verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretim grafiğide verilmiştir.



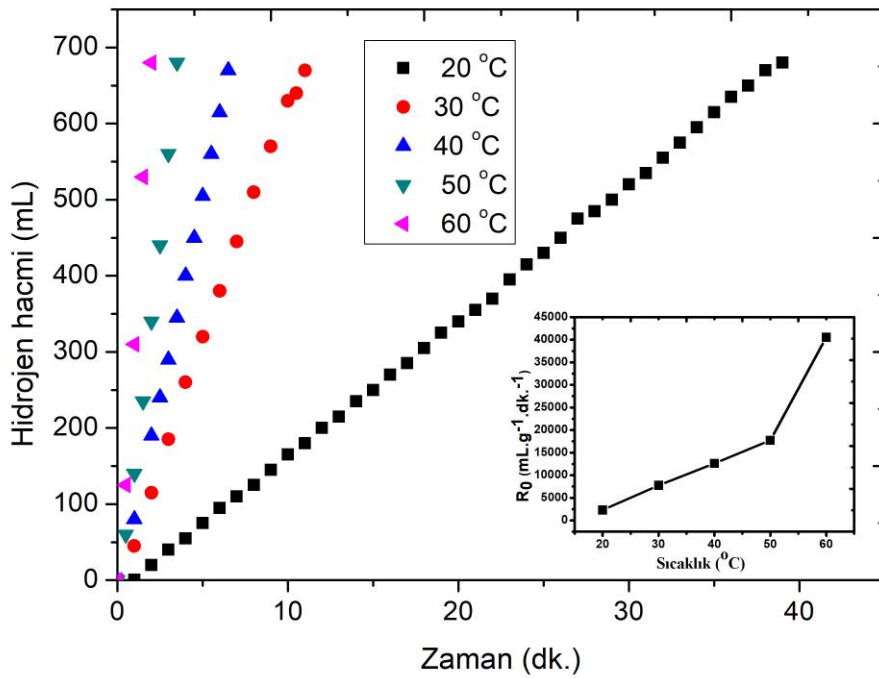
Şekil 4.21. Farklı miktarlardaki NaBH₄'ün zamanla hidrojen hacimleri değişimi ve farklı sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretimi (0,25 – 100 mg aralığında NaBH₄ çözeltileri)

Şekil 4.21’da görüldüğü gibi NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça H₂ başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH₄ konsantrasyonu 0,25 olduğunda H₂ üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH₄ ve NaBH₄'ün hidrolizindeki yan ürün olan NaBO₂'ın sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durumun bir diğer nedeni ise çözelti ortamında bulunan NaBH₄'ün ve NaBO₂

konsantrasyonun yüksek olması sonucu çözelti viskozitesinin artması buda çözelti ortamında bulunan NaBH_4 katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

4.5.5 Sıcaklık etkisi

Sodyum bor hidrür hidrolizinde sıcaklık etkisi 20-30-40-50 ve 60 °C derece sıcaklıklarda, 10 ml çözelti %2,5 NaBH_4 , %10 NaOH ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H_2 hacmin değişimi şekil 4.17’de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde H_2 başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişim grafiği de verilmiştir.



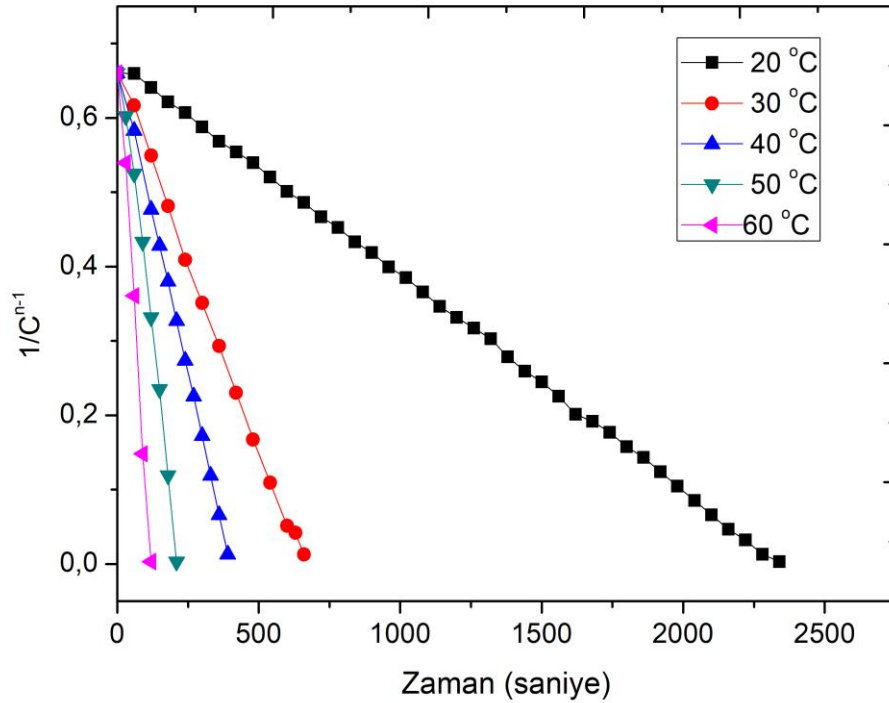
Şekil 4.22. Farklı sıcaklık da zaman ile elde edilen H_2 hacmin değişimi ve H_2 başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi (10 ml çözelti, %2,5 NaBH_4 , %10 NaOH ve 50 mg katalizör)

Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sodyum bor hidrür hidrolizinde elde edilen H_2 hacminde ciddi bir artış olmaktadır. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi 0,25 mg NaBH_4 hidrolizinde 20 °C de 5. dk’da 75 ml elde edilirken 40 °C de 505 ml H_2 gazı elde edilmiş ve 60 °C de ise 2. dk’da reaksiyon tamamen gerçekleşmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması sonucu reaksiyon süresini ciddi anlamda kısaltmaktadır.

4.5.6 Kinetiği

Farklı sıcaklıkta herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyon gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitini belirlemek için bölüm 2.15 eşitliğin de verilen n. dereceden bir reaksiyon baz alınmıştır.

$1/C_A^{n-1}$ karşı t grafiğinin eğiminden reaksiyon hız sabit farklı sıcaklıklar için bulunmuş ve tablo 4.5'te verilmiştir. Aynı tablo üzerinde kinetik derecesi de verilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA_0 konsantrasyonu (10 ml çözelti, %2,5 $NaBH_4$, 50 mg katalizör)

Şekilde görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Farklı sıcaklıkta bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

$$k = A.e^{Ea/RT}$$

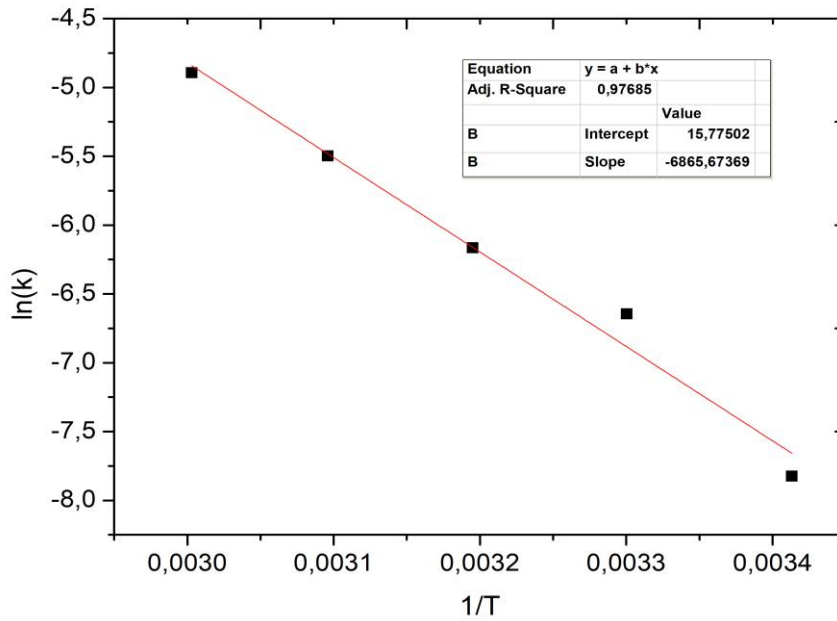
Yukarıdaki eşitlik lineerleştirildiğinde;

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Eşitliğe göre $\ln k$ ile $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden sodyum bor hidrür hidrolizinin CNT destekli Co-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi belirlenmiş ve tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı sıcaklıkta bulunan bu hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.

Sıcaklık(T)	K	n	E(kj/mol)
20	0,0004	0,2	55,8868
30	0,0013		
40	0,0021		
50	0,0041		
60	0,0075		



Şekil 4.24. Arhenius grafiği

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında Ni-Cr-B ve Co-Cr-B katalizörlerin mol fraksiyonları belirlenmiş ve sodyum bor hidrür hidrolizinde etkinliği incelenmiştir. Sodyum bor hidrür hidrolizinde mol fraksiyon, NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametreleri etkisi incelenmiştir. Mol fraksiyonu belirlenen Co-Cr-B ve Ni-Cr-B katalizörlerine karbon nanotüp destek malzemesi olarak kullanılarak NaBH₄ hidrolizi için karbon nanotüp katalizör sentezlenmiştir.

Karbon nanotüp destekli katalizörlerin sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanıldıkları deneylerde karbon nanotüp – metal oranı, NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. NaBH₄ hidrolizinde kullanılan Ni-Cr-B, karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B, karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörleri için n.dereceden kinetiği belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET cihazlarıyla karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Karbon nanotüp SEM görüntülerine karbon nanotüp üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
2. Sentezlenen Ni-Cr-B, Co-Cr-B, karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B, karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörlerin yapı analizleri EDX ve XRD ile belirlenmiş ve sonuçlar birbirini desteklemektedir.
3. Karbon nanotüpe göre Ni-Cr-B ve Co-Cr-B katalizörlerin yüzey alanları daha küçük olup karbon nanotüp destek malzemesinin kullanılmasıyla bu iki katalizörlerin aktif yüzey alanı artırılmıştır.
4. Ni-Cr-B katalizörünün mol fraksiyonu Ni mol fraksiyonuna göre 0,95 olduğu tespit edilmiştir. NaBH₄ hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörünü kullanıp NaBH₄ etkisi incelendiğinde en iyi NaOH konsantrasyonu %1 olduğu belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında katalizör miktarının artmasıyla H₂ başlangıç üretim hızının arttığı belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında da NaBH₄ etkisi incelendiğinde artan NaBH₄ konsantrasyonu ile birlikte H₂ başlangıç üretim hızının azaldığı tespit edilmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında da NaBH₄ etkisi incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte H₂ başlangıç üretim hızının ciddi bir şekilde arttığı belirlenmiştir.

5. NaBH₄ hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH₄ hidrürün bozunması 0,5 derecede olduğu ve aktivasyon enerjisi 54.302 kJ/mol olduğu belirlenmiş ve Ni-Cr-B karbon nanotüp oranının en iyi %2,5 olduğu tespit edilmiştir.
6. NaBH₄ hidrolizinde Co-Cr-B katalizörün sadece mol fraksiyonu incelenmiş ve en iyi 0,95 mol olduğu belirlenmiştir.
7. Karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörünün mol fraksiyonun en iyi 0,95 mol ve karbon nanotüp oranının en iyi %2,5 olduğu tespit edilmiştir. NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü kullanıp NaOH konsantrasyonu incelendiğinde de NaOH etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında katalizör miktarının artmasıyla H₂ başlangıç üretim hızının arttığı belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH₄ etkisi incelendiğinde artan NaBH₄ miktarıyla birlikte H₂ başlangıç üretim hızının azaldığı tespit edilmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında sıcaklık etkisi incelendiğinde artan sıcaklık konsantrasyonu ile birlikte H₂ başlangıç üretim hızının ciddi bir şekilde arttığı ve reaksiyon süresinin ciddi anlamda azaldığı belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH₄ hidrürün bozunması 0,3 derecede olduğu ve aktivasyon enerjisi 29,580 kJ/mol olduğu belirlenmiş ve Ni-Cr-B karbon nanotüp oranının en iyi %2,5 olduğu tespit edilmiştir.

8. NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörünün mol fraksiyonu en iyi 0,95 mol olduğu ve karbon nanotüp oranının da %10 olduğu tespit edilmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörü kullanıp NaOH etkisi incelendiğinde en iyi NaOH konsantrasyonun %10 olduğu belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizör kullanıldığında katalizör miktarının artmasıyla birlikte H₂ başlangıç üretim hızının da arttığı belirtilmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH₄ etkisi incelendiğinde NaBH₄ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte H₂ başlangıç üretim hızının ciddi anlamda bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörü kullanıp sıcaklık konsantrasyonu incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte H₂ başlangıç üretim hızının da arttığı belirlenmiştir.

NaBH₄ hidrolizinde karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH₄ hidrürün bozunması 0,2 derecede olduğu ve aktivasyon enerjisi 55.886 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Ni-Cr-B, karbon nanotüp destekli Ni-Cr-B, Co-Cr-B ve karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörlerin NaBH₄ PEMFC mobil sistemlerinde kullanılabileceklerdir. Mol fraksiyonu belirlenen Ni-Cr-B ve Co-Cr-B katalizörleri diğer destek malzemelerine tutturularak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., 2006. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution, *Materials Letters*, 60, 236–2239.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E., Hasimoglu, A., 2014. An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported CoeB catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄, *International Jjournal of Hydrogen Energy*, 39, 1516-1522.
- Dai, H.B., Liang, Y., Wang, P., Cheng, H.M., 2008. Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 177, 17-23.
- Dai, H.B., Liang, Y., Wang, P., Yao, X.D., Rufford., T., Lu, M., Cheng, H.M., 2008. High-performance cobalt–tungsten–boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4405 – 4412.
- Çalhan, D.S., 2015. Schiff Bazlar Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 43.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co–B amorphous catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 68–74.
- Gençaslan, A. ve Karaduman, A., 2016. *Boron*, 2, 96-103.
- Hemmati, I., Rao, J.C., Ocelík, V., De Hosson, J.Th.M., 2013. Electron Microscopy Characterization of Ni-Cr-B-Si-C Laser Deposited Coatings, *Microscopy and Microanalysis*, 19, 120–131.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008. Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7110–7115.
- Kaya, M., Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., 2013. Effects of Different Temperatures and Additives on the Metastable Zone Width Precipitation Kinetics of NaBO₂, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88 (3), 402–408.
- Kılıçaslan, N.Z., 2015. Amonyak Boranın Metanolizinden Hidrojen Üretimini Katalizleyen Poli(N-Vinil-2-Pirolidon) İle Kararlılaştırılmış Nikel (0) Nanoküpleri, Yüksek Lisans, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 29-30.
- Koç, M.B., 2003. Nanotüpler, Bitirme tezi, *Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Ankara, 8-10.
- Rakap, M., Kalu, E.E., Özkar, S., 2011. Cobalt-nickel-phosphorus supported on Pd activated TiO₂ (Co-Ni-P/Pd-TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7016–7021.
- Kutucu, B., 2010. Nanoteknoloji Ve Çift Duvarlı Karbon Nanotüplerin İncelenmesi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 27-28.

- Küçükıldırım, B. O. ve Eker, A., 2012. Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, cilt 53, sayı 630, 35-37.
- Lu, Y.C., Chen, M.S., Chen, Y.W., 2012. Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254-4258.
- Ödemiş, Ö., 2016. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretimi İçin Yeni Yöntemlerle Uygun Katalizörlerin Üretimi Ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bitlis, 20-21.
- Önal, E. ve Yarbay, R.Z., 2010. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18, 77-96.
- Öz, P.H., 2010. Sodyum Bor Hidrit'ten Hidrojen Üretimi İçin Katalizörün Gelişimi Ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 60-61.
- Rafique, M.M.A. ve Iqbal, J., 2011. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes A Review, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 1, 29-34.
- Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S., Ulleberg, Q., 2006. Hydrogen Production and Storage International, Energy Agency, 40, 2027.
- Tian, H., Guo, Q., Xu, D., 2010. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 195, 2136–2142.
- Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q., 2008. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 182, 616-620.
- Zhu, J., Niu, W., Wu, Y., 2012. Facile hydrogen generation using colloidal carbon cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Power Sources*, 211, 33-39.
- Url-1 Elektrik Üretim Anonim Şirketi < <http://www.euas.gov.tr/Sayfalar/default.aspx> > [Ziyaret tarihi: 20 Temmuz 2017].
- Url-2 T.C Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı < <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Anasayfa> > [Ziyaret tarihi: 21 Temmuz 2017].
- Url-3 Anonim < <http://www.anorganik.org/wp-content/uploads/2014/11/Bor-Hidr%C3%BCrler.pdf> > [Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2017]
- Url-4 Bozkaya, Y., 2006. Nanoteknoloji ve Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, <http://docplayer.biz.tr/1214584-Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.html> [Ziyaret Tarihi: 5kasım 2017].
- Url-5 Surface Characterization Techniques < <http://nptel.ac.in/courses/122101001/downloads/lec-37.pdf> > [Ziyaret Tarihi: 20eylül 2017]
- Url-6 Anonim < <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/> > [Ziyaret Tarihi: 20eylül 2017]

Url-7 Türkiye Atom Enerjisi Kurumu < <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/591-xrd-nedir-x-isini-kirinimi-nedir.html> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Selman AĞRAK

Doğum Yeri / Tarihi: 29.08.1988 / KURTALAN

Telefon: 05447664712

E-posta: namles-@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme
Lise	: Kurtalan Çok Programlı Lisesi	2010
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	2018

İŞ TECRÜBESİ

- 1- 2015-2017 yılları arasında Siirt /Kurtalan da Garzan Toprak, Bitki Analiz laboratuvarında analiz sorumlusu olarak çalıştı.
- 2- Siirt merkezde EBU TURAB toprak analiz laboratuvarında analiz sorumlusu olarak çalışmakta.

YAYINLAR

Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C., Ağrak, S., 2018. ‘Characterization of Microwave and Conventional Heating on the Pyrolysis of Pistachio Shells for the Adsorption of Methylene Blue and Iodine’ *Analytical Letters*, 2205-2220.

H. Demir, O. Baytar, S., Ağrak,” The Use Of Ni-Cr-B Catalyst In The Hydrolysis Of Sodium Borohydride And Determination Of Its Kinetics” *International Conference On Application In Chemistry And Chemical Engineering, Sarajevo*, 11-15 October, 2017.