



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLERİN POLİOL YÖNTEMİYLE
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Miray KUL

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

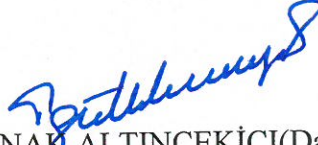
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

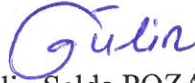
İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 28.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Perovskit Yapılı Katalizörlerin Poliol Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu başlıklı yüksek lisans tez çalışmalarım ve yüksek lisans ders dönemim boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışmalarımın düzenli bir şekilde yürütülmesini sağlayan, ihtiyaç duyduğum her an ulaşabildiğim, bana zaman ayıran, akademik çalışmalarımda yol göstericim olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e,

Eğitim sürecime katkı sağlayan, bilgi birikimini, tecrübelerini ve ilgisini her daim gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a, Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya, Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya,

Laboratuvar çalışmalarımda desteğini, yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e, Arş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya ve Arş. Gör. Dilara GÜÇTAŞ'a,

Yüksek lisans tezim kapsamında gerekli XRD ve ICP-MS analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Teknoloji Transfer Merkezi çalışanlarına, SEM analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ve Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren, attığım her adımda yanımda olan, destek ve ilgileriyle hayatıma yön verdiğim, eğitimin okulda değil ailede başladığının en somut örneği olan, sevginin ve ailenin her şeyin temeli olduğunu öğreten, tez çalışmalarımda ve hayatın her alanında cesaretimi yükselten, maddi ve manevi her daim yanımda olan hayattaki en büyük şansım annem Funda KUL'a, babam Ünal KUL'a, bir tanem ablama, değerli enişteme ve kendi küçük yüreği ile aklı yaşından daha büyük olan, çocuk kalbiyle bana en büyük psikolojik desteği sağlayan, deney yapmayı çok seven canım yeğenime ve tüm aile fertlerime sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Haziran 2019

Miray KUL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. SENTEZ GAZI	2
2.1.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi	2
2.1.2.Hidrojen Üretim Yöntemleri	3
2.1.2.1. <i>Metandan Hidrojen Üretim Yöntemleri</i>	3
2.2. KATALİZÖR TANIMI	5
2.2.1. Katalizörler ile İlgili Terimler	5
2.2.2. Katalizör Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Özellikler.....	6
2.3. KATALİZÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI	7
2.3.1. Homojen Katalizörler	7
2.3.2. Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler	7
2.3.3. Biyokatalizörler (Enzimler).....	8
2.3.4. Heterojen Katalizörler	8
2.4. METAL OKSİT KATALİZÖRLER.....	8
2.4.1. Tekli Metal Oksitler	9
2.4.2. Karışık Metal Oksitler	9
2.5. PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLER	9
2.5.1. Perovskit Mineralinin Keşfi	9
2.5.2. Perovskit Yapısı ve Bu Yapıya Sahip Olan Katalizörlerin Tasarımı	11
2.5.3. Perovskit Yapısının Performansı	14
2.5.4. Perovskitlerin Kullanım Alanları	15
2.5.5. Perovskit Katalizörlerin Özellikleri.....	15

2.6. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ.....	16
2.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	16
2.6.2. Sol- Jel Yöntemi.....	18
2.6.3. Katı Hal (Solid State) Reaksiyonları ile Sentez Yöntemi	19
2.6.4. Yanma Sentez Yöntemi.....	20
2.6.5. Pechini Yöntemi	20
2.7. POLİOL (POLYOL) YÖNTEMİ.....	21
2.7.1. Poliöl Yönteminin Avantajları	22
2.7.2. Poliöl Yöntemini Etkileyen Faktörler	23
2.7.3. Poliöl Yöntemini Kullanan Firmalar ve Yöntemin Kullanım Alanları	24
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. KULLANILAN MALZEMELER	25
3.2. PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLERİN SENTEZ YÖNTEMİ.....	27
3.2.1. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi.....	27
3.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi	28
3.2.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi.....	28
3.3. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER.....	36
3.3.1. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA).....	36
3.3.2. X- Işını Kırınım Analizi (XRD)	37
3.3.3. İndiktüf Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	38
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM).....	38
3.3.4. Yüzey Alanı Ölçüm Analizi (BET).....	39
3.3.5. Sıcaklık Programlı İndirgeme Yöntemi (TPR).....	40
4. BULGULAR.....	42
4.1. TG/DTA SONUÇLARI	42
4.2. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI	44
4.2.1. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları.....	44
4.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları.....	48
4.2.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları	50
4.2.4. Bileşen Oranlarına Göre Pik Kaymaları.....	53
4.3. DEBBY-SCHERRER DENKLEMİNE GÖRE KRİSTALİT BOYUTLARI	54
4.4. ICP-MS ANALİZİ SONUÇLARI	55
4.5. SEM ANALİZİ SONUÇLARI	56
4.5.1. Parçacık Büyüklükleri	62

4.7. BET ANALİZİ SONUÇLARI	62
4.8. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	66
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	80



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Türlerine göre dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri.	1
Şekil 2.1: Smithsonian Doğa Tarihi Müzesi'nde sergilenen Güney Urallar, Rusya bölgesinden alınan CaTiO_3 perovskit örneği.....	10
Şekil 2.2: Perovskit yapısında A ve B konumlarına yazılabilecek olan elementler.	11
Şekil 2.3: İdeal kübik perovskit yapısı.	12
Şekil 2.4: KNbO_3 'ün sıcaklığa bağlı kristal kafes yapı değişimi. Mavi ok elektrik polarizasyonunun olası yönlerinden birini gösterir.	13
Şekil 2.5: NdFeO_3 nanokristallerinin oluşumu için kimyasal işlem şeması.....	17
Şekil 2.6: Wankassama Haron ve arkadaşlarının çalışmasına ait LaMO_3 yapısına sahip LaAlO_3 perovskiti kimyasal işlem şeması.....	18
Şekil 2.7: H.R. Arandıyan ve Parvari'ye ait çalışmanın sol-jel akış şeması.	19
Şekil 2.8: Prezas ve Graça'nın çalışmalarına ait pechini yöntemi proses alış şeması.....	21
Şekil 3.1: Santrifüj cihazı.	26
Şekil 3.2: Yüksek sıcaklık kalsinasyon fırını.	27
Şekil 3.3: Poliol yöntemi deney düzeneği.	29
Şekil 3.4: LaNiO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.....	30
Şekil 3.5: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	30
Şekil 3.6: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	30
Şekil 3.7: LaCoO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	30
Şekil 3.8: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	31
Şekil 3.9: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	31
Şekil 3.10: SrCoO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.....	31
Şekil 3.11: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.....	32
Şekil 3.12: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	32

Şekil 3.13: SrNiO ₃ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.	32
Şekil 3.14: LaNiO ₃ , LaCoO ₃ , SrCoO ₃ ve SrNiO ₃ perovskit yapıları eldesi için poliol yöntemi proses akış diyagramı.	33
Şekil 3.15: LaNi _{1-x} Co _x O ₃ , La _{1-x} Sr _x CoO ₃ ve La _{1-x} Sr _x NiO ₃ yapılarına sahip, x= 0,2 ve x= 0,5 kompozisyonuna uyan perovskitlerin eldesi için poliol yöntemi proses akış diyagramı.	34
Şekil 3.16: TG/DTA cihazı.....	36
Şekil 3.17: SEM cihazı.	39
Şekil 3.18: BET yüzey alanı cihazı.	40
Şekil 3.19: Mikroreaktör (MS) Sistemi.	41
Şekil 4.1: LaNi _{1-x} Co _x O ₃ genel formülüne sahip LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃ perovskit katalizörüne ait grafik.....	43
Şekil 4.2: La _{1-x} Sr _x CoO ₃ genel formülüne sahip La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃ perovskit katalizörüne ait grafik.....	43
Şekil 4.3: La _{1-x} Sr _x NiO ₃ genel formülüne sahip La _{0,5} Sr _{0,5} NiO ₃ perovskit katalizörüne ait grafik.....	44
Şekil 4.4: LaNi _{1-x} Co _x O ₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.....	45
Şekil 4.5: LaNiO ₃ için XRD grafiği.	45
Şekil 4.6: LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃ için XRD grafiği.	46
Şekil 4.7: LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃ için XRD grafiği.	47
Şekil 4.8: LaCoO ₃ için XRD grafiği.....	47
Şekil 4.9: La _{1-x} Sr _x NiO ₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.....	48
Şekil 4.10: La _{0,8} Sr _{0,2} NiO ₃ için XRD grafiği.	49
Şekil 4.11: La _{0,5} Sr _{0,5} NiO ₃ için XRD grafiği.	49
Şekil 4.12: SrNiO ₃ için XRD grafiği.	50
Şekil 4.13: La _{1-x} Sr _x CoO ₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.....	51
Şekil 4.14: La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃ için XRD grafiği.	51
Şekil 4.15: La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃ için XRD grafiği.	52
Şekil 4.16: SrCoO ₃ için XRD grafiği.	53

Şekil 4.17: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit yapısına ait $2\theta= 30\text{-}35^\circ$ arası XRD grafiği.	53
Şekil 4.18: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına ait $2\theta= 25\text{-}50^\circ$ arası XRD grafiği.	54
Şekil 4.19: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit yapısına ait $2\theta= 30\text{-}35^\circ$ arası XRD grafiği.	54
Şekil 4.20: LaNiO_3 perovskit yapısına ait SEM görüntüsü (x50.00K).	57
Şekil 4.21: LaNiO_3 perovskit yapısına ait SEM görüntüsü (x20.00K).	57
Şekil 4.22: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).	58
Şekil 4.23: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).	58
Şekil 4.24: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).	59
Şekil 4.25: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).	59
Şekil 4.26: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).	60
Şekil 4.27: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).	60
Şekil 4.28: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).	61
Şekil 4.29: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x29).	61
Şekil 4.30: LaNiO_3 katalizörüne ait TPR profili.	63
Şekil 4.31: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ katalizörüne ait TPR profili.	64
Şekil 4.32: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüne ait TPR profili.	64
Şekil 4.33: LaCoO_3 katalizörüne ait TPR profili.	65

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.....	25
Tablo 3.2: Kullanılan laboratuvar malzemelerinin listesi.	25
Tablo 3.3: Kullanılan cihaz listesi.	26
Tablo 3.4: Hazırlanan katalizörler için deneysel detaylar.	35
Tablo 4.1: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.	55
Tablo 4.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.	55
Tablo 4.3: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.	55
Tablo 4.4: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.....	56
Tablo 4.5: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.....	56
Tablo 4.6: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.	56
Tablo 4.7: Katalizör örneklerinin nm cinsinden ortalama parçacık büyüklükleri.....	62
Tablo 4.8: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.	62
Tablo 4.9: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.	63
Tablo 4.10: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.....	63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°	: Derece
°C	: Santigrat derece
d	: Ortalama zincirler arası boşluk
D	: Kristalit boyutu
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kristal şekline bağlı sabit
K	: Sem görüntüsündeki K, 1000 kat yakınlaştıma
kV	: Kilo-volt
m ²	: Metrekare
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
n	: Kırınım mertebesi
nm	: Nanometre
r _A	: Pozitif yüklü A iyonunun yarıçapı
r _B	: Pozitif yüklü B iyonunun yarıçapı
r _O	: Negatif yüklü O iyonunun yarıçapı
t	: Tolerans faktörü
β	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
θ	: Yansıma açısı (Bragg açısı)
λ	: Işımanın dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Analizi
DEG	: Dietilen glikol
DRM	: Metanın Kuru Reformlanması
EG	: Etilen glikol

EHT	: Elektron Yüksek Gerilimi
ICP-MS	: İndiktüf Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
Mag	: Büyütme
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
NVM	: Geçici Olmayan Bellek
PEG	: Polietilen glikol
PG	: Propilen glikol
POM	: Metanın Kısmi Oksidasyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi
SNG	: Sentetik Doğal Gaz
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
TEG	: Tetraetilen glikol
TG/DTA	: Termogravimetrik Analiz
TPR	: Sıcaklık Programlı İndirgeme Yöntemi
TrEG	: Trietilen glikol
WD	: Çalışma Mesafesi
XRD	: X-Işını Kırınım Analizi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLERİN POLİOL YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Miray KUL

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Yenilenemez enerji kaynağı olan fosil yakıtların her geçen gün daha da azalması, çevre kirliliği, küresel ısınma ve sera etkisi oluşturması sebebiyle alternatif, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Artan nüfus, büyüyen endüstri ve gelişen teknoloji de enerjiye olan ihtiyacı artırmaktadır. Bilim insanları bu sorunları çözebilmek için yenilenemez enerji kaynaklarını alternatif kaynaklar ile ikame etme çalışmalarına ağırlık vermiştir. Doğal gazın çeşitli yöntemler ile sentez gazına dönüştürülmesi reaksiyonları için etkin ve ucuz katalizörlerin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar bu yüzden hala önemini korumaktadır.

Bu çalışmanın amacı, perovskit yapılı katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu ile sentez gazı üretiminde kullanılmak üzere sentezlenmesidir. Katalizörler, mikron altı seviyede istenilen parçacık boyutunda ve dağılımında malzemelerin hazırlanmasına olanak tanıyan poliöl yöntemi ile hazırlanmıştır.

Çalışma için hazırlanan perovskit katalizörlerin bileşimleri sırası ile $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x : 0,0; 0,2; 0,5 ve 1,0), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (x : 0,0; 0,2; 0,5 ve 1,0) ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ (x : 0,0; 0,2; 0,5 ve 1,0) olarak belirlenmiştir. Literatürde poliöl yöntemi ile perovskit yapılı katalizör hazırlanması çalışmaları oldukça sınırlıdır. Poliöl yönteminin en yüksek verimle katalizör üretiminde kullanılabilmesi için reaksiyon parametrelerinin (reaksiyon sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon ve kalsinasyon süresi, hidrolizleyici ajan vb.) ile ilgili ön çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon sıcaklığı 180 °C, reaksiyon süresi 5 saat, hidrolizleyici ajan olarak

perovskit katalizör bileşimine göre %65'lik nitrik asit veya destile su, kalsinasyon işlemi ise 800 °C'de 6 saat olarak belirlenmiştir. Hazırlanan perovskit katalizör örnekleri TG/DTA (Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz), XRD (X- Işını Kırınımı Analizi), ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), BET (Yüzey Alanı Ölçüm Analizi) ve TPR (Sıcaklık Programlı İndirgeme) yöntemi ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarına göre Debby-Scherrer Denklemi yardımıyla yapılan hesaplamalarda kristalit büyüklüklerinin 15-35 nm arasında değiştiği bulunmuştur. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri değerlendirildiğinde teorik değerler ile gerçek metal yükleme değerleri arasında en fazla %1,5 bir fark olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi ile elde edilen görüntüler ImageJ Yazılımı ile incelenmiş ve ortalama parçacık büyüklüklerinin 14-32 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. BET yüzey alanı sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanı $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ numunesi için en düşük yüzey alanı ise $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ile SrCoO_3 numunesi için elde edilmiştir. TPR yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi indirgenme sıcaklıkları incelenmiş ve genellikle 377-621 °C aralığında iki adet tepe noktası tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan perovskit katalizörler arasında metanın katalitik kısmi oksidasyonu için en uygun katalizörlerin $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x: 0,0; 0,2; 0,5 ve 1,0) perovskit yapılarının olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, poliöl yöntemi katalizör hazırlanması için umut vaat eden ancak hala geliştirilmeye ihtiyaç duyulan bir yöntemdir.

Haziran 2019, 97 sayfa.

Anahtar kelimeler: Perovskit, perovskit tipi katalizör, poliöl yöntemi, sentez gazı, metanın kısmi oksidasyonu

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION and CHARACTERIZATION of PEROVSKITE TYPE CATALYSTS by POLYOL METHOD

Miray KUL

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

The need for alternative, clean and renewable energy sources is increasing due to the fact that fossil fuels, which are the non-renewable energy source, are decreasing day by day, causing environmental pollution, global warming and greenhouse effect. Increasing population, growing industry and developing technology also increase the need for energy. In order to solve these problems, scientists focused on substituting non-renewable energy sources with alternative sources. Studies on the synthesis of effective and inexpensive catalysts for the conversion of natural gas to synthesis gas by various methods are therefore still important.

The aim of this study is to synthesize perovskite structured catalysts for use in the production of synthesis gas by partial oxidation of methane. The catalysts were prepared by the polyol method, which allows the preparation of materials at the submicron level, desired particle size and pattern.

The compounds of the perovskite catalysts prepared for the study were $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x: 0,0; 0,2; 0,5 and 1,0), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (x: 0,0; 0,2; 0,5 and 1,0) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ (x: 0,0; 0,2; 0,5 and 1,0) respectively. In the literature, the preparation of perovskite catalyst with polyol method is quite limited. In order to use the polyol method in the production of catalyst with the highest efficiency, preliminary studies have been conducted on the reaction parameters (reaction temperature, calcination temperature, reaction and calcination time, hydrolyzing agent, etc.).

According to the results, the reaction temperature was 180 °C, the reaction time was 5 hours, 65% nitric acid or distilled water according to the perovskite catalyst composition as hydrolyzing agent, and the calcination process was determined as 6 hours at 800 °C. The prepared perovskite catalyst samples were characterized by TG / DTA (Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis), XRD (X-Ray Diffraction Analysis), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), SEM (Scanning Electron Microscopy), BET (Surface Area Measurement Analysis) and TPR (Temperature-programmed Reduction) methods. According to XRD results, the calculations made with the help of Debye-Scherrer Equation were found to vary between 15-35 nm. When ICP-MS data of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts were evaluated, it was found that there was a maximum difference of 1,5% between theoretical values and actual metal loading values. Images obtained by SEM analysis were examined by ImageJ Software and the average particle sizes were found to be in the range of 14-32 nm. According to BET surface area results, the highest surface area was obtained for $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ sample with 12,5 m^2/g and the lowest surface area for SrCoO_3 sample with 1,9 m^2/g . The reduction temperatures of the catalysts examined by the TPR method and two peaks were generally determined in the range of 377-621 °C.

Among the perovskite catalysts prepared within the scope of this study, the most suitable catalysts for catalytic partial oxidation of methane were $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x : 0,0; 0,2; 0,5 and 1,0) perovskite structures. As a result, the polyol method is a promising method for catalyst preparation but still needs improvements.

June 2019, 97 pages.

Keywords: Perovskite, perovskite type of catalyst, polyol method, synthesis gas, partial oxidation of methane

1. GİRİŞ

Dünya genelinde artan nüfus, sanayileşme ve gelişen teknoloji enerji tüketimini hızla artırmaktadır. Artan enerji ihtiyacı, ekolojik sisteme verilen zararlar, çevre koruma konusunda insanların bilinçlenmesi ve fosil yakıt rezervlerinin azalması, bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları alanında yeni çalışmalar yapmaya yöneltmiştir. Fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri Şekil 1.1’de sunulmuştur (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017).



Şekil 1.1: Türlerine göre dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri.

Geleceğin enerji sistemleri göz önüne alındığında doğalgazın ve sera gazlarının (CO_2 ve CH_4) en verimli şekilde reformlanması, hidrokarbonlar ve oksijenli bileşikler gibi katma değeri yüksek kimyasal ürünler üretmek için kullanılacak bir CO ve H_2 karışımı olan sentez gazı üretimi için büyük önem arz etmektedir. Reformlama işlemi metanın kısmi oksidasyonu, karbondioksit reformasyonu ve metanın karbondioksit ile oksijenli reformu ile gerçekleştirilir. Oksijenli termal reform reaksiyonu, büyük çapta gaz üretimi için güvenli ve ekonomik bir yoldur. Doğalgazın reformlanmasında etkin olan değerli metal içerikli katalizörler yerine ABO_3 genel formülüne sahip perovskit tipi seramikler termokimyasal kararlılıklarından ötürü kullanıma uygundur (Silva ve diğ.,2010; Bhavani ve Lee, 2018).

Bu çalışmada metanın kısmi oksidasyonu ile sentez gazı üretiminde kullanılmak üzere perovskit yapılı katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizörler, mikron altı seviyede istenilen parçacık boyutunda ve dağılımında malzemelerin hazırlanmasına imkan sunan poliol yöntemi ile hazırlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SENTEZ GAZI

Besleme stokuna ve gazlaştırma işlemine bağlı olarak değişiklik gösterebilen ancak genel olarak yüksek oranda hidrojen ve karbon monoksit, düşük oranda karbon dioksit, metan ve azot gibi gazları barındıran, “sentetik gaz” veya “syngas” olarak da literatüre geçen, karbon içerikli maddelerin gazlaştırılması veya pirolizi ile elde edilen gaz bileşimine sentez gazı denir (Ciferno ve Marano, 2002).

Tarihte gazlaştırma işlemi çok eskilere dayanmaktadır. Jean Pierre'nin çalışmalarını geliştiren William Murdoch kömürün pirolizinden elde ettiği sentez gazını bir dizi işlemle geçirerek 1792 yılında evini aydınlatmayı başarmıştır. Bu tarihten sonra çeşitli ülkeler havagazı ile şehir aydınlatmalarına başlamıştır (Hagos ve diğ., 2014). Türkiye’de gazlaştırma işlemi 1853 yılında Dolmabahçe Gazhanesinde sarayın aydınlatılması için ve sonrasında 1856 yılında sokakların aydınlatılması için kullanılmaya başlanmıştır (Mazak, 2006).

Sentez gazı, günümüzde gaz motorlarında yakılarak elektrik üretimi ve imalat sanayisinde ısıtma amaçlı kullanılabilir. Sentez gazı, katalizör ilavesiyle araçlarda kullanılan yakıtlara, plastik sanayisinin ham maddesi olan olefinlerin elde edilmesi için metil alkol ve etil alkole, gübre sanayisinde azotlu gübre üretimi için amonyağa çevrilebilir (Yener, 2016).

2.1.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

Periyodik tablonun ilk ve en hafif elementi olan hidrojenin 16. asrın başlarında Robert Boyle'nin deneylerinde, demir ve sülfirik asitin tepkimesinden elde edilen yanıcı gaz olarak ortaya çıktığı bilinmektedir. Hidrojen, 17. asırda Henry Cavendish tarafından yapılan deneyler sonucunda “yanan hava” olarak adlandırıldı. Türkçede “su” ve “oluşturan” anlamlarına gelen, Yunanca “hydro” ve “genes” kelimelerinin bir araya getirilmesinden türetilen “hidrojen” terimi 1783 yılında Antonie Lavoisier tarafından bulunmuştur (Siemons, 1980; Mohan ve diğ.,2013).

Ekonomik kalkınmaya destek verecek olan, çevresel açıdan kirliliğe sebep olmadan farklı alanlarda (yakıt pilleri, ısıtma, enerji depolama, içten yanmalı motorlar, taşımacılık, roketler ve uzay endüstrisi vb.) kullanılacak olan hidrojen 21. asrın temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının başında yer almaktadır. %96'sı fosil kaynaklardan elde edilen hidrojenin

doğalgazdan üretilmesi bu pay içerisinde %49'luk dilimle ilk sırada gelmektedir. Kalan %4'lük kısım ise elektroliz ve yan ürünlerden oluşmaktadır. Önümüzdeki yıllarda hidrojen tüketiminin yaklaşık 800 milyar m³ olacağı tahmin edilmektedir (Fakeeha ve diğ.,2016).

Hidrojen enerjisinin başlıca kullanım alanları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- 1) Yakıt pili teknolojisi
 - Ev, iş yerleri vb. alanlarda ısınma amaçlı
 - Doğrudan elektrik üretici
 - Ulaşım
 - Savunma Sanayii
- 2) Taşıtlarda kullanılan doğrudan yanmalı motor teknolojisi (Tutar ve diğ., 2011).

2.1.2.Hidrojen Üretim Yöntemleri

Dünyada en bol ancak bir başka element ile bileşik halinde veya biyokütlede bulunan elementlerden olan, enerji taşıyıcısı olarak bilinen hidrojen çeşitli yöntemlerle elde edilebilir.

Aşağıda hidrojen üretim yöntemleri maddeler halinde belirtilmiştir (Kalamaras ve Efstathiou, 2013).

- Buhar reformu
- Kısmi oksidasyon
- Ototermal reformlama
- Plazma reformu
- Biyokütle gazlaştırma
- Sulu faz reformu
- Elektroliz
- Fotoliz
- Termokimyasal su ayrımı

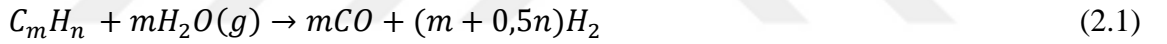
2.1.2.1. Metandan Hidrojen Üretim Yöntemleri

Tekrar kurmak, düzeltmek veya yeniden biçimlendirmek anlamlarına gelen reforming tepkimeleri/ reformlama reaksiyonları, metandan hidrojen ve diğer değerli gazların elde edilmesini sağlamaktadır.

%90'ı metan olan doğal gazın reformasyonu günümüzde en sık kullanılan hidrojen üretim tekniğidir. Bu teknikler aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

Doğal gazın katalitik yanması hem enerji üretimi hem de çevre kirliliğinin azaltılması için çok önemli bir teknolojik procestir. Isı üretim işleminde doğal gazın katalitik yanması termal NO_x oluşumunu baskılamaktadır. Bu işlem düşük sıcaklık ve yüksek verimliliği ile avantaj sağlamaktadır. Etkili bir katalitik yanmanın gerçekleştirilmesinde katalizörler çok önemli bir yer tutmaktadır. Genellikle paladyum oksit gibi asil metal oksitler düşük sıcaklık avantajı sunarlar ancak yüksek maliyet ve destek maddeleriyle istenmeyen etkileşimler nedenleriyle olumsuz özelliklere sebep olmaktadır. Metanın katalitik yanmasında katı oksit çözeltileri ve perovskitler umut vaat eden önemli katalizörler olarak karşımıza çıkmaktadır (Zheng ve diğ., 2014).

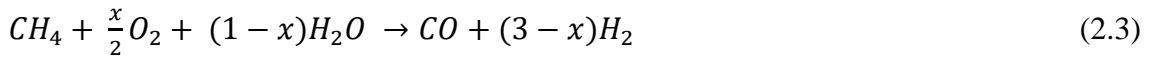
- **Buhar reformu:** Metan hammaddesinin buharla karıştırılıp reaktöre beslenmesi ve ardından oksijen ilavesiyle hammaddenin bir kısmının yakılması esasına dayanan iki aşamalı, yüksek verim ve düşük maliyet avantajı sağlayan bir tekniktir (Kalamaras ve Efstathiou, 2013).



- **Metanın kısmi oksidasyonu:** Hammadde olarak kullanılan metan ile oksijenin tepkime vermesi esasına dayanan, kükürt oksitler ve azot oksitler gibi zararlı gaz çıkışı olmaksızın, 1300-1500 °C aralığında eğer katalizör kullanılırsa 700-1000 °C aralığında gerçekleşen, ısı veren (ekzotermik), düşük maliyetli bir tekniktir (Kalamaras ve Efstathiou, 2013).



Ototermal reformlama: Katalitik kısmi oksidasyona buhar ilave edilmesiyle ortaya çıkan ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) birleştirilmiş bir tekniktir (Özdemir, 2009).



- **Metanın CO₂ reformu:** Sera etkisi gösteren ve bu etkinin sonucunda küresel ısınmaya sebep olan CO₂ ve CH₄ gazlarının katalitik dönüşümü ile sentez gazı üretim tekniğidir (Arora ve Prasad, 2016).



2.2. KATALİZÖR TANIMI

Kimyasal bir tepkime gerçekleşirken aktivasyon enerjisini düşüren, tepkime hızını arttıran ve tepkime sonunda yapısında herhangi bir değişiklik oluşmadan tepkimeden çıkan maddelere katalizör denir. Katalizörün kimyasal tepkimede yaptığı bu değişikliklere de kataliz denir.

İlk katalizör kullanımı fermantasyon yoluyla alkol üreten ilk insanların yaşadığı milattan önce tam olarak bilinmeyen tarihlere kadar uzanmaktadır. 1835 yılında İsveçli kimyager Jons Jakob Berzelius, Yunancada tümüyle, bütünüyle anlamına gelen “kata” ve çözmek, gevşetmek anlamına gelen “lyein” kelimelerinden türettiği katalizör terimini ilk öneren bilim insanıdır. Berzelius kimyasal maddelerin çekim kuvvetini ve birleşme eğilimini etkileyebilecek katalitik gücün olduğunu düşünerek katalizör ile ilgili çalışmalar yürütmüştür (Robertson, 1975; Wisniak, 2009).

1894 yılında ise Alman kimyager Wilhelm Ostwald dengenin yönünü etkilemeden tepkimeyi hızlandıran maddeleri katalizör olarak adlandırmış, büyük olasılıkla katalitik olarak etkilenmeyen tepkimenin olmayacağını belirtmiş ve bu yönde çalışmalar yapmaya başlamıştır (Robertson, 1975; Hagen, 2006, Lindström ve Petterson, 2003).

IUPAC'a (1976) göre katalizör, tepkimelerde küçük oranlarda bulunan, kimyasal değişime uğramadan kimyasal dengeye ulaşma oranını artıran bir maddedir (Vedrine, 2017).

2.2.1. Katalizörler ile İlgili Terimler

Aktif merkez: Katalizör yüzeyinin %100'ü katalizleme işlemine katılmaz. Katalizör yüzeyinde katalizlenmeyi sağlayan, yüzey düzensizliği gibi sebeplerle kararsızlaşan atomların oluşturduğu bölüme aktif merkez denir. Ne kadar fazla aktif merkez var ise katalizleme işlemi o kadar iyi olur (Şenol, 2010).

Katalizör taşıyıcılar/ Katalizör destekleri: Taşıyıcılar, katalizör ile reaksiyona girmeyen veya katalitik aktiviteye olumlu katkı sağlayan yüzey alanını artırarak zehirlenmeyi engelleyen, katalizörün her noktaya yayılımını sağlayan bu sayede sinterlenmeyi önleyen, katalizör etkinliğini ve kararlılığını artıran destek elemanlarıdır. Katalizör taşıyıcılarına/desteklerine silika jel, aktif karbon, zeolit gibi malzemeler örnek olarak verilebilir (Koç, 1997; Sarıkaya, 2008).

Promotörler: Katalizörlere yaklaşık %5 ya da %10 oranında eklenen, katalizör ömrünü uzatan, kendisi katalitik aktif olmayan ancak eklendiği katalizörün aktivitesini yükselten maddelerdir. Titanyum dioksit (TiO_2), kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) örnek olarak verilebilir (Petrov, 2002; Sarıkaya,2008).

İnhibitörler: Türkçe karşılığı önleyici anlamına gelen inhibitörler, küçük miktarda kullanılsa dahi katalitik etkinliği azaltan, karalılığı ve seçimliliği düşüren maddelerdir (Koç, 1997; Sarıkaya, 2008).

Zehirlenme: Reaksiyon sonucunda çıkan maddelerin aktif merkezleri engelleyerek katalizörün kendi kendini zehirlenmesi veya besleme akımında oluşan safsızlıkların aktif merkezleri engellemesi durumunda oluşan zehirlenme olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. Zehirlenme reaksiyon hızını düşüren ve hatta zamanla reaksiyonu sonlandıran istenmeyen bir etkidir (Koç, 1997; Şenol, 2010).

Sinterlenme: Katalizörler kullanıldıkça yüzey alanları küçülür. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan katalizörlerde yüzey alanı hızla küçülür ki bu olaya sinterlenme adı verilir (Koç, 1997).

2.2.2. Katalizör Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Özellikler

Bir tepkimeyi hızlandıracak olan katalizörün uygun ve doğru bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Katalizörün maliyeti, aktif merkez sayısı, zehirleyici barındırmaması, reaksiyon ortamının sıcaklık ve basıncına uygun olması gerekmektedir. Endüstriyel katalizörlerin yüksek katalitik aktivite, yüksek seçimlilik, uygun gözenek yapısı, uzun katalizör ömrü, deaktivasyon ve katalitik zehirlenmeye karşı dayanıklılık, kolay yenilenme, düşük işletim sıcaklığı, yüksek ısıl kararlılık, yüksek ısı iletkenliği, yüksek mekanik dayanıklılık, yıpranmaya karşı direnç özelliklerini taşıması önemlidir. Ancak bir katalizörün bu özelliklerin hepsini aynı anda taşımasının imkansızına yakın olduğu bilinmelidir (Petrov, 2002; Pozan, 2003).

Aktivite: Katalizör seçiminde dikkat edilmesi gereken ilk husus aktivitedir. Katalizlenen tepkimenin sıcaklık konsantrasyon aralığına bağlı olarak reaksiyon hızının bir ölçüsüdür. Kimyasal veya fiziksel etkenlerden aktivitede azalmalar görülebilir (Pozan, 2003).

Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde katalizörün ömrünü belirleyen parametreler kimyasal, mekanik ve termal kararlılıktır. Bozunma, koklaşma, zehirlenme gibi unsurlar kararlılığı etkiler (Hagen, 2006).

Seçimlilik: İstenilen ürünün başlangıç maddesine oranıdır. Katalizörün istenilen ürünün fazla, istenmeyen ürünleri az miktarda vermesini sağlar (Hagen, 2006).

Bu üç özellik önem sırasına göre dizildiğinde birinci sırada seçimlilik, ikinci sırada kararlılık ve üçüncü sırada aktivite gelmektedir (Hagen, 2006).

2.3. KATALİZÖRLERİN SINIFLANDIRILMASI

Katalizörlerin genel sınıflandırılması aşağıdaki şekilde yapılabilir.

- Homojen Katalizörler
- Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler
- Biyokatalizörler (Enzimler)
- Heterojen Katalizörler

Bununla birlikte yapı, kompozisyon ve uygulama alanına göre bir sınıflandırma yapmak da mümkündür (Hagen, 2006).

2.3.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler tepkimeye giren maddeler ile aynı fazda bulunmaktadır. Tepkimeler gaz faz veya sıvı fazda gerçekleşebilir. Homojen katalizörlerin kimyasal seçiciliğini, bölgesel seçiciliğini ve enantiyo seçiciliğini ayarlayabilmek olumlu yanlarındandır. Ancak katalizörlerin ürünlerden ayrılması ile ilgili yaşanan sorunlar ve bununla beraber maliyet artışı birçok homojen katalizörün ticarileştirilmesine engel olmaktadır. Örneğin, destilasyon yöntemi sıcaklığa duyarlı katalizörleri ayırırken katalizörün uçmasına sebep olacağı için engel teşkil etmektedir (Cole-Hamilton, 2003).

2.3.2. Heterojenleştirilmiş Homojen Katalizörler

Homojen katalizörlerin ürünlerden ayrılma güçlüğü bilim insanlarını onları heterojenleştirerek kullanmaya yöneltmiştir. Katalizörün molekülleri arasındaki bütünlüğü kırarak ürünlerin ayrılabilmesine olanak sağlayacak fazlar oluşturarak homojen katalizörlerden heterojen

katalizörler uyarlanabilir. Örneğin, sıvı-sıvı katalitik sistemlerde heterojenleştirme yapabilmek için ürün polar ise katalizör apolar olmalıdır, eğer ürün apolar ise katalizör polar olmalıdır. Bazı durumlarda da homojen katalizörler katı yüzeyine tutundurularak (adsorbe edilerek) heterojenleştirilmiş homojen katalizör olarak kullanılabilirler (Cole-Hamilton, 2003; Collis ve Horvath, 2011).

2.3.3. Biyokatalizörler (Enzimler)

Yaşam için gerekli olan kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesinde aktivasyon enerjisini düşüren, küçük miktarları dahi biyokimyasal tepkimeleri gerçekleştirebilecek düzeyde olan organik biyokatalizörlere enzim denir (Şenel, 2018).

2.3.4. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler tepkimeye giren maddelerden farklı fazda bulunmaktadır. Genelde katalizör katı, tepkimeye giren maddeler sıvı veya gaz fazındadır. Faz farkından dolayı tepkime sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılması kolayca gerçekleşir (Hagen, 2006).

Heterojen kataliz, kimya ve enerji endüstrilerinin pek çok alanında büyük önem taşımaktadır. 1918'de Fritz Haber ve Carl Bosch, 1932'de Irving Langmuir ve 2007'de Gerhard Ertl heterojen katalizörler ile ilgili yaptıkları çalışmalar sonunda Nobel Ödülü almışlardır (Ameta ve Penoni, 2015).

2.4. METAL OKSİT KATALİZÖRLER

Heterojen kataliz alanlarının arasında endüstriyel olarak kullanılan katalizör familyasının çoğunu kapsayan silika, alümina, zeolit ve perovskit gibi metal oksit katalizörler en önemlileridir (Vedrine, 2017).

Soy metaller yüksek aktiviteye sahip olma özelliğinden dolayı iyi bilinen oksidasyon katalizörleridir. Egzoz gazı emisyonlarını kontrol etmek için Pt (platin) ve Pd (paladyum) gibi soy metaller yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Soy metallerin hızla tükenmesi, yüksek maliyetin getirdiği ekonomik yetersizlikler ve yüksek sıcaklıklara çıkıldığında aktifliklerinin azalması sebebiyle onların yerine ikame edilebilecek katalizör arayışına yönlendirmiştir. Metal oksitler, soy metaller ile kıyaslandığında her ne kadar düşük sıcaklıklarda daha az aktiviteye

sahip olsalar da yüksek sıcaklıklarda benzer aktivite göstererek iyi bir alternatif olmaktadırlar (Ferrandon, 2001).

Metal oksit katalizörleri temel olarak tekli metal oksitler ve karışık metal oksitler olarak ikiye ayrılır.

2.4.1. Tekli Metal Oksitler

Gümüş, vanadyum, krom, mangan, demir, nikel, kobalt ve bakır elementlerinin oluşturduğu metal oksit bileşikleri çeşitli oksidasyon tepkimelerinde kullanılan en aktif tekli metal oksit katalizörlerdir (Ferrandon, 2001).

NiO, CuO, ZnO yanma tepkimelerinde kullanılan tekli metal oksit katalizörlerine örnek olarak verilebilir.

2.4.2. Karışık Metal Oksitler

Birden fazla metalin bir araya gelmesiyle oluşan karışık metal oksitler (MnO_x/CeO_2 , Al_2O_3/SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 gibi) endüstriyel açıdan önemli olan çeşitli uygulamalarda verimli katalizörler olarak büyük ilgi görmüştür. Aktif faz veya destek malzemesi olarak kullanılan önemli katı hal katalizör gruplarından. İyi bir katalizörün sağlaması gereken katalitik aktivite, seçicilik ve katalizör ömrü gibi özellikler çeşitli metallerin bir araya gelerek oluşturduğu karışık metal oksitleri ile elde edilebilmektedir (Sultana ve diğ., 2017).

Karışık metal oksitlerden “perovskit” bu tez çalışmasının 2.5 bölümünde ayrıca anlatılmıştır.

2.5. PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLER

Bu bölümde perovskit yapısının keşfi, bu yapıya sahip olan katalizörlerin tasarımı, katalizör olarak kullanımı, sınıflandırılması, performans özellikleri, kullanım alanları detaylı bir şekilde anlatılmaktadır.

2.5.1. Perovskit Mineralinin Keşfi

$CaTiO_3$ formülüne sahip olan kalsiyum titanat adlı mineral Alman kimyager ve mineralog Gustav Rose tarafından 1839 yılında Rusya'nın Ural Dağları'nda bulunan örneklerden keşfedilmiştir ve Rus mineralog Count Lev Alekseevich von Perovski onuruna

isimlendirilmiştir (Mahadik ve Sengupta, 2017; Sebastian M.T., 2018; Pan ve Zhu, 2016; Attfield ve diğ., 2015).

Rusya'dan alınan CaTiO_3 perovskit yapısı örneği Şekil 2.1'de sunulmuştur¹.



Şekil 2.1: Smithsonian Doğa Tarihi Müzesi'nde sergilenen Güney Urallar, Rusya bölgesinden alınan CaTiO_3 perovskit örneği.

Perovskit malzemeler ilk olarak ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik, manyetik alan ve elektro optik etkiler gibi önemli fiziksel özelliklerinden dolayı incelenmiştir (Tejuca ve diğ., 1989).

1940'larda Wainer ve Solomon ile arkadaşları seramik grubuna ait olan perovskit tipi yapıların dielektrik özelliklerini keşfetmiştir. 1945 yılında R.B. Gray piezoelektrik seramik transdüserler (dönüştürücüler) ile çalışmalar yaparak güçlü piezo tepkisini farketmiştir (Khamoushi, 2014).

1950'lerde BaTiO_3 bazlı seramik piezoelektrik transdüserler pek çok alanda kullanılmıştır. Bilim insanları 1950 yıllarının başlarında BaTiO_3 perovskit yapısını temel alan diğer ferroelektrik perovskit bileşiklerini incelemeye almıştır (Khamoushi, 2014). 1952 ve 1953 yıllarında Parravano, karbonmonoksitin katalitik oksidasyon oranının LaFeO_3 , KNbO_3 ve NaNbO_3 perovskitlerindeki ferroelektrik geçişlerden etkilendiğini gözlemlediği çalışması ile perovskit yapılarını ilk kez katalizör olarak kullanmıştır (Tejuca ve diğ., 1989).

1970'lerden bu yana mekanik çalışmalar ve uygulamaların geliştirilmesi için perovskit yapıları karışık metal oksitleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Thevenin, 2002).

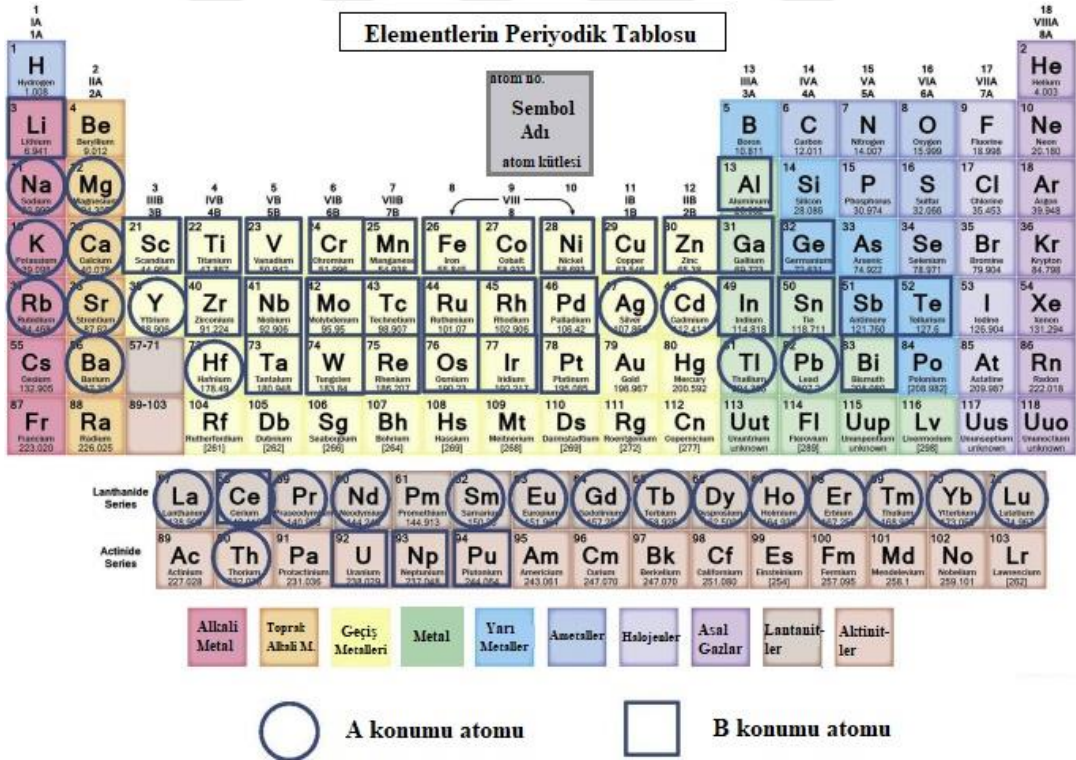
¹ <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Minerals/Perovskite.html>

2.5.2. Perovskit Yapısı ve Bu Yapıya Sahip Olan Katalizörlerin Tasarımı

Kalsiyum titanatın (CaTiO_3) keşfinden sonra bu yapıya benzeyen ABX_3 yapısındaki bileşiklerin genel adı olarak perovskit kavramı kullanılmıştır. Bu spesifik yapıda anyonu temsil eden X konumuna genellikle oksijen olmakla birlikte halojenler, sülfidler ve nitritler gibi başka büyük iyonlar da bağlanabilmektedir (Park, 2015).

X konumuna oksijen elementi bağlanan ABO_3 yapılu perovskitlerde, A büyük pozitif yüklü iyonu B ise daha küçük bir pozitif yüklü iyonu temsil etmektedir. A ve B pozitif yüklü iyonları lantanum ile seryum gibi nadir toprak elementlerini (NTE), kalsiyum ile stronsiyum gibi toprak alkali metalleri, sodyum gibi alkali metalleri ve nikel ile kobalt gibi geçiş metalleri temsil etmektedir (Twu ve Gallagher, 1993).

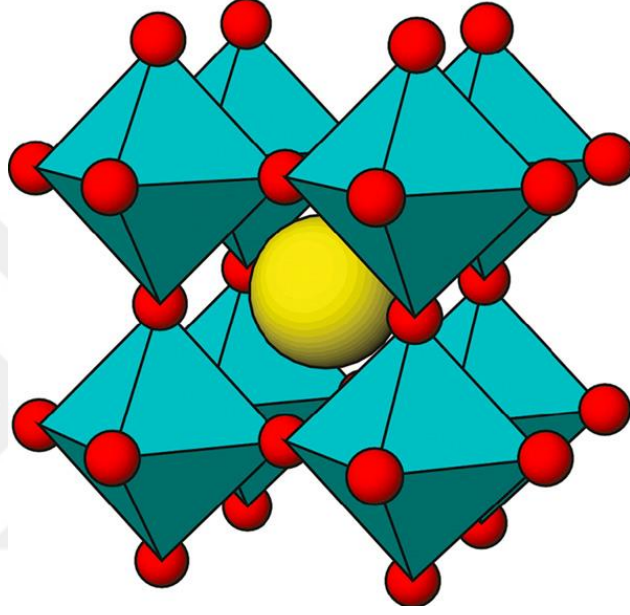
Perovskit yapısında A ve B konumlarına yerleştirilebilecek olan elementler Şekil 2.2’de açıkça gösterilmiştir (Petrovic ve Bobic., 2018).



Şekil 2.2: Perovskit yapısında A ve B konumlarına yazılabilecek olan elementler.

Yüksek aktiviteye sahip bir perovskit tipi katalizör sentezi için göz önünde bulundurulması gereken durumlar aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

A ve B konumu için element seçimi: A konumunda bulunan pozitif yüklü iyonun yarıçapı B konumundakinden daha büyüktür. Bu sebeple A konumundaki pozitif yüklü iyonun etrafı 12 oksijen ile, B konumundaki pozitif yüklü iyonun etrafı 6 oksijen ile sarılmıştır (Shi ve Guo, 2012; Zhu ve diğ., 2014). İdeal bir perovskit merkezinde A katyonu, köşelerinde etrafında oksijenlerle oktohedron yapı oluşturmuş B katyonu bulunan kübik yapıdadır (Isihara, 2009; Atta ve diğ., 2016). İdeal kübik perovskit yapısı Şekil 2.3’de sunulmuştur (Zhu ve diğ., 2014).

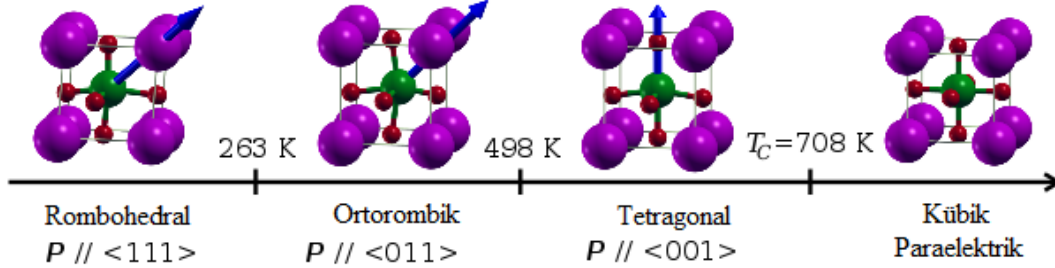


Şekil 2.3: İdeal kübik perovskit yapısı.

B konumunda iki değişik iyonun bileşimi sinerjik etki oluşturarak katalizör tasarımında etkin rol oynar. B konumu için seçilen pozitif yüklü iyonlar düşük hacmine karşın yüksek formal yük özellikleri sebebiyle yapıya enerjik olarak düşük oranda katkı sağlar (Yarbay, 2010).

A konumundaki iyonun büyüklüğü perovskite yapısında kafes içindeki yükü dengeleyen güçlü bir etkiye ve perovskitin elektronik özellikleri üzerinde ise küçük bir etkiye sahiptir. Pozitif yüklü A iyonunun boyutu B-X bağlarında bozulmaya neden olarak simetriyi etkileyebilir. Bazı kimyasal biçim bozuklukları sonucunda kübik olan ideal yapıdan sapmalar görülür. Düşük simetriye sahip olan birçok oksit ortorombik, rombohedral, hegzagonal ve tetragonal yapı sergileyebilir (Isihara, 2009; Atta ve diğ., 2016). Simetri bozukluklarına sebep olan faktörlerden biri de yüksek sıcaklıktır. Örneğin ferroelektrik perovskitlerden olan KNbO_3 formülüne sahip potasyum niobat yüksek sıcaklıklara çıktıkça kübik yapıya dönüşerek ferroelektrik özelliklerini kaybeder. Eğer tekrar sıcaklığı düşerse kaybettiği özelliklerini ve eski kafes yapısını yeniden

kazanır. Şekil 2.4'de sıcaklığa bağlı kristal kafes yapı değişimini göstermektedir (Hirel, 2009-2012).



Şekil 2.4: KNbO₃'ün sıcaklığa bağlı kristal kafes yapı değişimi. Mavi ok elektrik polarizasyonunun olası yönlerinden birini gösterir.

Victor Moritz Goldschmidt sentetik perovskitler üzerindeki ilk çalışmaların büyük bir kısmını sunmuş ve perovskit iyonlarının uyumunu gösteren tolerans faktörü denklemini bulmuştur (Park, 2015; Pan ve Zhu, 2016; Zhu ve diğ., 2014).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.5)$$

(2.5) denkleminde;

t= tolerans faktörünü,

r_A= pozitif yüklü A iyonunun yarıçapını,

r_B=pozitif yüklü B iyonunun yarıçapını,

r_O= negatif yüklü O iyonunun yarıçapını ifade eder (Park, 2015).

İdeal perovskit yapısı olan kübik yapıda t değeri 1'e eşittir. 1.00 < t < 1.13 iken hekzagonal ve 0.75 < t < 0.9 iken ortorombik yapı gösterir (Pan ve Zhu, 2016).

Değerlik ve boşluk kontrolü: Bir bileşiğin toplam yükü sıfır olmalıdır. Bu bağlamda ABO₃ formülünde perovskit yapısı oluşabilmesi için her birinden -2 yük gelen oksijen atomlarında üç adet olduğundan dolayı toplam -6 iyon yükü vardır. -6 anyon yükünü dengeleyebilmek için +6 kation yüküne gereksinim vardır. Bu sebeple ABO₃ yapıli perovskitler A⁺¹B⁺⁵O₃, A⁺²B⁺⁴O₃ ve A⁺³B⁺³O₃ formüllerini oluşturabilecek iyonların bir araya gelmesiyle üçlü iyon grupları

şeklinde bulunabilmektedir ve yapıya A' ve B' elementlerinin eklenmesiyle A ve B elementleri kısmi yer değişimi yapmaktadır (Roth, 1957; Yarbay, 2010; Pena ve Fierro, 2001).

$A(B_x'B_y'')O_3$, $A_{1-x}B_xO_{2-\delta}$ (Gondolini ve diğ.,2012), $A_{1-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_3$ (Wang ve diğ., 2018), $A_2B''B'O_6$ (Hossein ve diğ., 2017), $(A_{1-x}'A_x'')BO_3$ ve $A(B_{1-x}'B_x'')O_3$ (Siemons, 2004) gibi pek çok farklı bileşimde kompleks perovskit yapıları elde edilmektedir.

Yapıya asil (soy) metal ilave edilmesi: Kaynak araştırması yapıldığında perovskit yapısına soy metal ilave etmenin katkı sağladığı görülmüştür. Aşağıda örnek çalışmalar verilmiştir.

Pt (platin), Pd (paladyum), Rh (rodyum) asil metallerinin ABO_3 yapısına ilave edilmesi, otomotiv sektöründe egzoz temizleme işlemlerinde katalizör aktivitesini artırmanın yanı sıra metali sinterlenmeye, destek maddesiyle katı-hal etkileşimine ve uçuculuğa karşı koruyucu görev yaparak perovskit etkinliğinin artmasına yardımcı olur (Musialik-Piotrowska ve diğ., 2008; Pena ve Fierro, 2001).

Sentez gazı dönüşümünde $BaBO_3$ tipi katalizöründe B konumuna Rh (rodyum), Ru (rutenyum), Ir (iridyum), Pt (platin) katkılı perovskitlerin kullanıldığı görülmüştür. Asit metallerin oksijen seçiciliğe katkı sağladığı farkedilmiştir (Pena ve Fierro, 2001).

Gliserolden hidrojen üretimi ile ilgili yapılan bir çalışmada $LaCo_{0.99}X_{0.01}O_3$ formülünde X konumu yerine Au (altın), Ag (gümüş), Cu (bakır) ve Pt (platin) asil metalleri seçilmiştir. Asil metallerin karbon dönüşümüne yüksek miktarda katkı sağladığı anlaşılmıştır. Cu ve Pt'nin Ag ve Au'ya kıyasla, indirgeme işleminde daha yüksek metal dispersiyonlu ve daha küçük Co metal parçacıkları üretmek için verimli katkı maddelerinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca Pt katkılı perovskitin %96 civarında karbon dönüşümü ile ilk sırada geldiği tespit edilmiştir (Surendar ve diğ., 2016).

2.5.3. Perovskit Yapısının Performansı

Perovskit yapısı katalizör olarak kullanıldığında yüksek performans göstermesi istenir. Performansın artırılması için A ve B konumlarına değişik elementler ekleyerek katkılı perovskit oksitleri oluşturulur. Örneğin $A_{1-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_3$ yapılı bir perovskit katalizöründe A' katkısı oksijen boşluğunu ve elektronik iletkenliği artırırken B' katkısı elektro katalitik aktiviteyi artırıcı rol oynar (Wang ve diğ., 2018).

Genel olarak yüksek basınç perovskit yapısında sterik atomik etkileşimleri iyileştirerek yoğun bir yapı elde edilmesini sağlar (Hossein ve diğ., 2017).

2.5.4. Perovskitlerin Kullanım Alanları

- ABO₃ tipi perovskit yapıları hidrojenasyon, karbonmonoksit oksidasyonu, amonyak oksidasyonu ve metanın yanması gibi kataliz uygulamaları için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.
- Kimyasal döngü uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Fotokatalitik su bölünmesi perovskitlerin bir başka uygulama alanıdır (Labhasetwar ve diğ., 2015).
- Özellikle titanat bazlı perovskitler (örneğin CaTiO₃ gibi) yüksek seviyeli nükleer atıkların immobilizasyonu için matris olarak kullanılmaktadır (Mahadik ve Sengupta, 2017).
- Perovskit oksitler yüksek proton iletkenlikleri sayesinde hidrojen sensörleri, katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) katot olarak, elektro kimyasal oksidasyonlarda anot olarak, fotoiletken ince film kaplamalarında ve lityum pillerinde elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır (Pena ve Fierro, 2001; Sultana ve diğ., 2017).
- Perovskite oksitler, değiştirilebilir polarizasyon, piezoelektriklik, piroelektriklik ve doğrusal olmayan dielektrik davranış gibi çeşitli fonksiyonel özellikler gösterir. Bu özellikler, verinin kalıcı olarak saklanabilmesi için dışarıdan bir güç beslemesi gerektirmeyen bellek türü olan geçici olmayan bellek (NVM), termoelektrik modüller, sensörler, mikro ayarlayıcılar, kızılötesi dedektörler, mikrodalga faz filtreleri ve anahtarlama gibi elektrikli ve optik cihazlarda kullanılmaktadır (Wersing, 1996; Kamimura ve diğ., 2013).
- Bir yüklü parçacık uyarılmasında gözle görünür ışık yayan kristal madde yani sintilatör olarak lantan bazlı perovskitler kullanılmıştır (Zhang ve diğ., 1996).
- Organik ışık yayan diyotlar, biyomedikal görüntüleme ve algılama cihazlarında yine lantan bazlı perovskit oksitler kullanılmaktadır (Bünzli ve diğ., 2007).

2.5.5. Perovskit Katalizörlerin Özellikleri

- Üretim yöntemleri ve kullanılan metaller sayesinde düşük maliyetle üretilebilirler.
- Termal kararlılık ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gösterirler.

- Kimyasal bileşimlerinde hem A hem de B konumlarına uygun pek çok sayıda pozitif yüklü iyonun bulunması perovskit yapıya büyük bir esneklik sağlar (Dhakad ve diğ.,2010).
- Kirleticilere karşı dayanıklılık gösterir (Labhsetwar, 2006).
- Mükemmel redoks özellikleri, yüksek reaktivite, yüksek oksijen hareketliliği ve daha iyi mekanik özellikler gibi istenilen fizikokimyasal özelliklere sahiptirler (Labhsetwar ve diğ., 2015).

2.6. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Perovskit üretiminde elde edilen ürünün tek bir biçime sahip olması istenir. Başlangıç için seçilen maddelerin bileşimi, aralığı, çökeleklerin tek bir forma sahip olması, reaksiyon ortamının pH'ı, çalışma sıcaklığı gibi etkenler elde edilecek olan katalizörün kalitesini etkilemektedir.

Literatür incelemelerinde pek çok yöntemle katalizör elde edildiği görülmüştür. Bunlardan en önemlileri ve en çok kullanılanları tez çalışmamın 2.6. bölümünde açıkça anlatılmıştır. Tez çalışmamı oluşturan polyol (poliol) yöntemi ise 2.7. numaralı bölümde ayrıca anlatılmıştır.

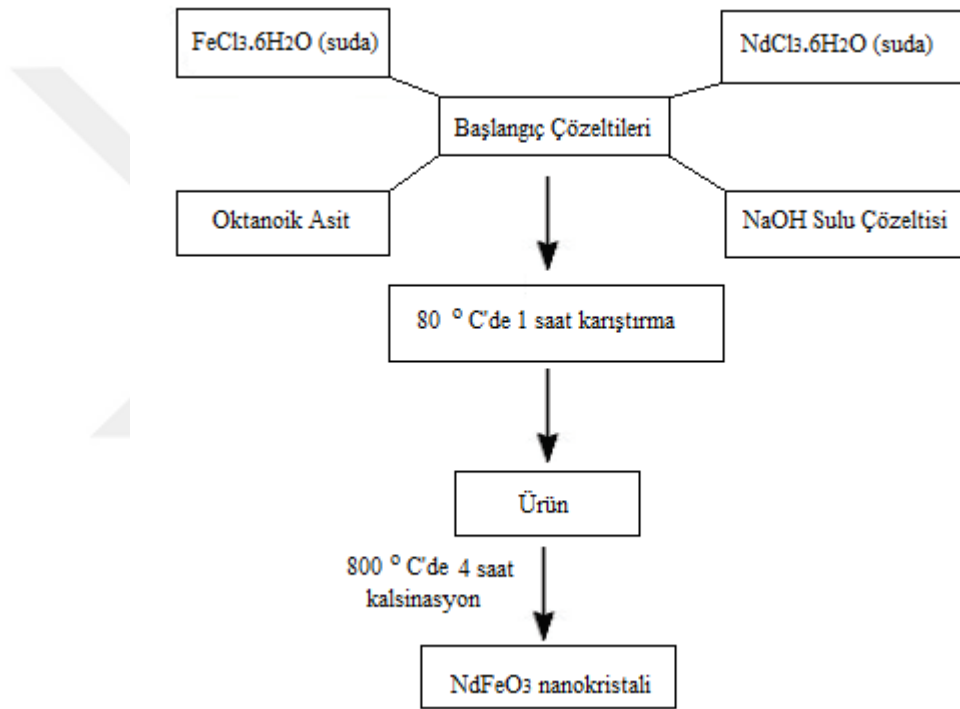
2.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi su gibi seyreltik çözeltilerden eser elementleri ayırmak ve konsantre etmek için kullanılır. Öncelikle metal tuzları seyreltik çözeltilerde çözülerek metal hidroksitleri oluşturulur sonra ortam pH'ı ayarlanarak metal hidroksitlerin aynı anda çöktürülmesi sağlanır. Metallerin çökme hızları ortam şartlarından ve kendi kimyasal özelliklerinden dolayı farklılık gösterdiği için homojen çökelti elde edilmesi güçtür. Yöntemin verimi çökelti oluşturmayı sağlayan madde miktarından, bir arada bulunan tuzlardan ve yaşlandırma süresinden etkilenmektedir (Terada, 2000).

Literatür taraması sonucunda birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan örnekler aşağıda sunulmuştur.

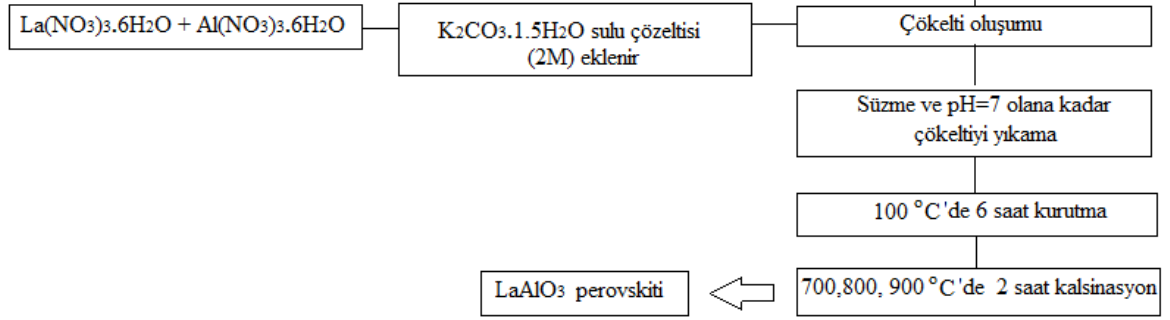
- M. Khorosani – Motlangh ve arkadaşlarının NdFeO₃ Nanokristal Perovskitlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Kimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu adlı çalışmasında tek ve çok bileşenli metal oksitlerin ince ve yüksek saflıkta üretilmesine olanak tanıyan

birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Yapılan XRD analizi sonucunda sadece ortorombik sistemde kristalleşen NdFeO_3 perovskit tipi oksitlerin olduğunu göstermiştir. Parçacık büyüklüğü $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon sonucunda yaklaşık 69 nm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, yüzey aktif madde miktarının, pH'nın ve karıştırma hızının, ürünün homojenliği ve boyutunda önemli bir rolü olduğunu göstermektedir. Hazırlama işleminin ayrıca diğer metal oksitleri sentezlemek için de uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Şekil 2.5'te NdFeO_3 nanokristallerinin oluşumu için kimyasal işlem şeması sunulmuştur (Khorosani- Mothlag ve diğ., 2013).



Şekil 2.5: NdFeO_3 nanokristallerinin oluşumu için kimyasal işlem şeması.

- Wankassama Haron ve arkadaşları LaMO_3 (M: Al, Co, Fe, Gd) Perovskitlerinin Kimyasal Birlikte Çöktürme Metodu ile Basit Sentez ve Karakterizasyonu adlı çalışmasında perovskitlerin bu yöntem ile hazırlanmasının basitlik, düşük maliyet ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında atıksızlık gibi çeşitli avantajlara sahip olduğunu savunmuşlardır. Şekil 2.6'da LaMO_3 yapısına sahip LaAlO_3 perovskiti kimyasal işlem şeması sunulmuştur (Haron ve diğ., 2017).



Şekil 2.6: Wankassama Haron ve arkadaşlarının çalışmasına ait LaMO_3 yapısına sahip LaAlO_3 perovskiti kimyasal işlem şeması.

2.6.2. Sol- Jel Yöntemi

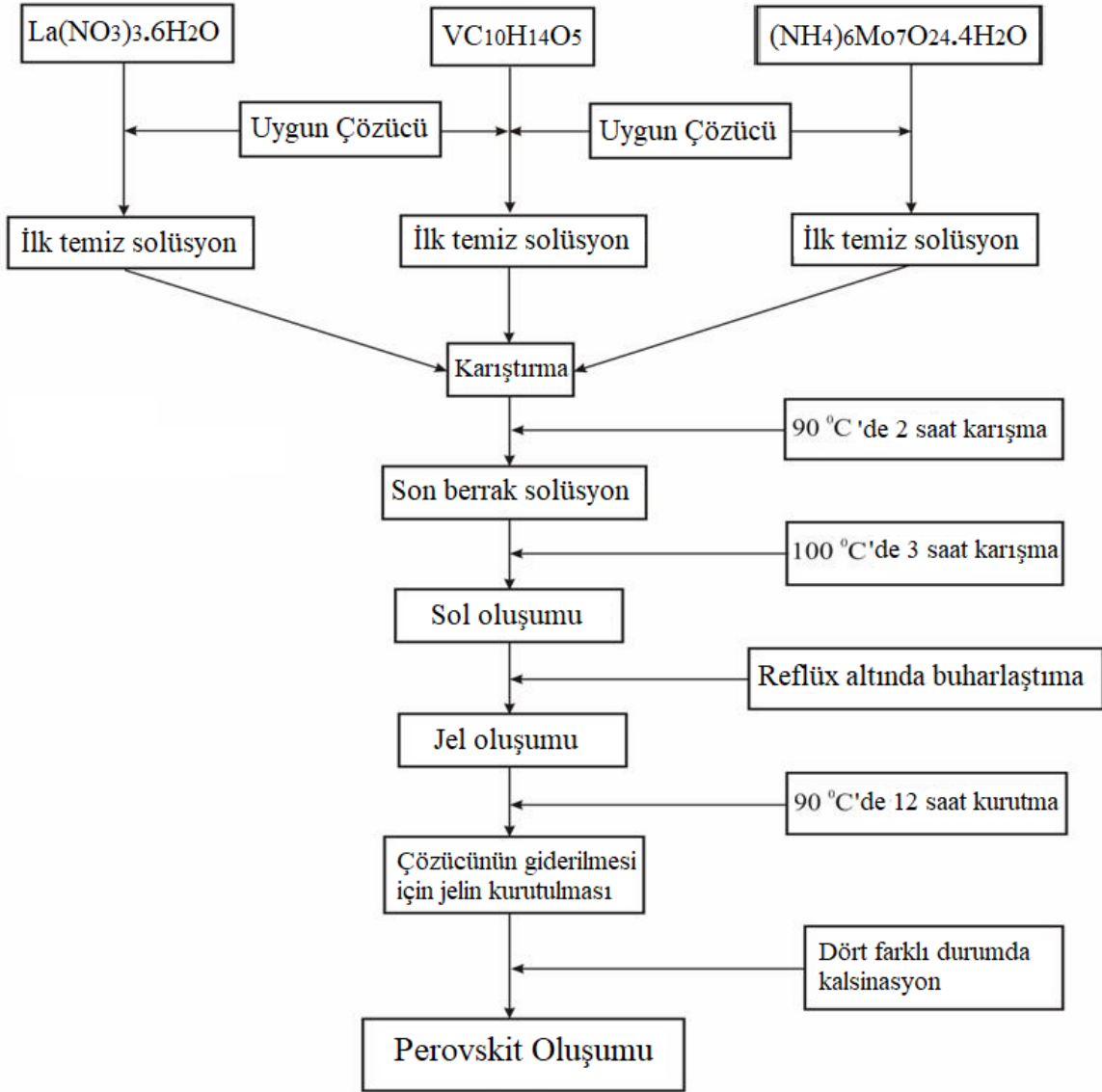
Sol-jel yöntemi anorganik ve anorganik- organik hibrit malzemelerin üretilmesinde sıklıkla kullanılır. Sol-gel terimi, jelin koloidal süspansiyonlardan veya sollardan üretildiği geniş bir işlem grubunu ifade eder. Koloidal süspansiyon oluşumu ve solun jelleştirilmesi vasıtasıyla anorganik matrislerin eldesi, kuruduktan sonra "kuru jel" halini (xerogel) meydana getiren bir düzenlenmiş jel oluşturmak için kullanılır (Aurobind ve diğ., 2006).

Sol-jel işlemi dört aşamadan geçerek gerçekleşir. Bunlar;

- 1) Hidroliz ve polikondenzasyon
- 2) Jelasyon (jelleşme)
- 3) Kurutma
- 4) Yüksek sıcaklık işlemine tabi tutulmadır (Aurobind ve diğ., 2006).

Literatür taraması sonucunda sol-gel yöntemiyle hazırlanan bir örnek aşağıda sunulmuştur.

- H. R. Arandiyan and M. Parvari'nin $\text{AB}_y\text{B}'_{y-1}\text{O}_3$ yapısına sahip perovskitlerin etan reformu reaksiyonları için heterojen katalizörler olarak potansiyelini vurgulayan, heterojen katalizör olarak karışık metal oksitler katı çözeltileri üzerinde yapmış olduğu çalışmalara ait işlem akış şeması aşağıdaki şekilde açıkça gösterilmiştir. Şekil 2.7'de H.R. Arandiyan ve Parvari'ye ait çalışmanın sol-jel akış şeması sunulmuştur (Arandiyan ve Parvari., 2008).



Şekil 2.7: H.R. Arandiyan ve Parvari'ye ait çalışmanın sol-jel akış şeması.

Sol-gel yöntemi, parçacıkların boyutları ve yapısal morfolojilerini ayarlama ile moleküler düzeyde yüksek homojenliği sağlama imkânı, yöntemin uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, düşük işlem sıcaklığı, karmaşık malzemelerin üretilmesi ve kolay işlenmesi nedenleriyle diğer yöntemlere göre yüksek avantaja sahiptir (Marikani ve diğ., 2016; Attar ve diğ., 2016).

2.6.3. Katı Hal (Solid State) Reaksiyonları ile Sentez Yöntemi

Perovskit yapıli oksitleri hazırlamak için kullanılan yöntemlerden en bilineni ve geleneksel üretim metodu olarak sayılabilecek olanı katı hal reaksiyonları ile üretilmektedir. Bu işlem, başlangıç malzemelerinin ağırlıklandırılması, karıştırılması, öğütülmesi ve perovskit fazının

oluşturulması için yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yapılması esasına dayanır (Wu ve diğ., 2016).

2.6.4. Yanma Sentez Yöntemi

Perovskitlerin reaksiyon yanması ile sentezi ekzotermik, hızlı, kendi kendine yeten ve nitratların ayrışmasına dayanan bir yöntemdir. Yöntemin en belirgin özelliği sentez için ihtiyaç duyulan ısının dışarıdan herhangi bir kaynaktan değil, reaksiyonun kendisi tarafından sağlanmasıdır. Bu yöntem A ve B konumlarına yazılan elementlerle oluşturulan kompozisyonların katalitik performansı etkilediğini göstermektedir. Metanın yanmasında sıklıkla kullanılan bu yöntemde Sr ve Co elementleri etkinliği en fazla olan elementler olarak belirlenmiştir (Fraga ve diğ., 2006).

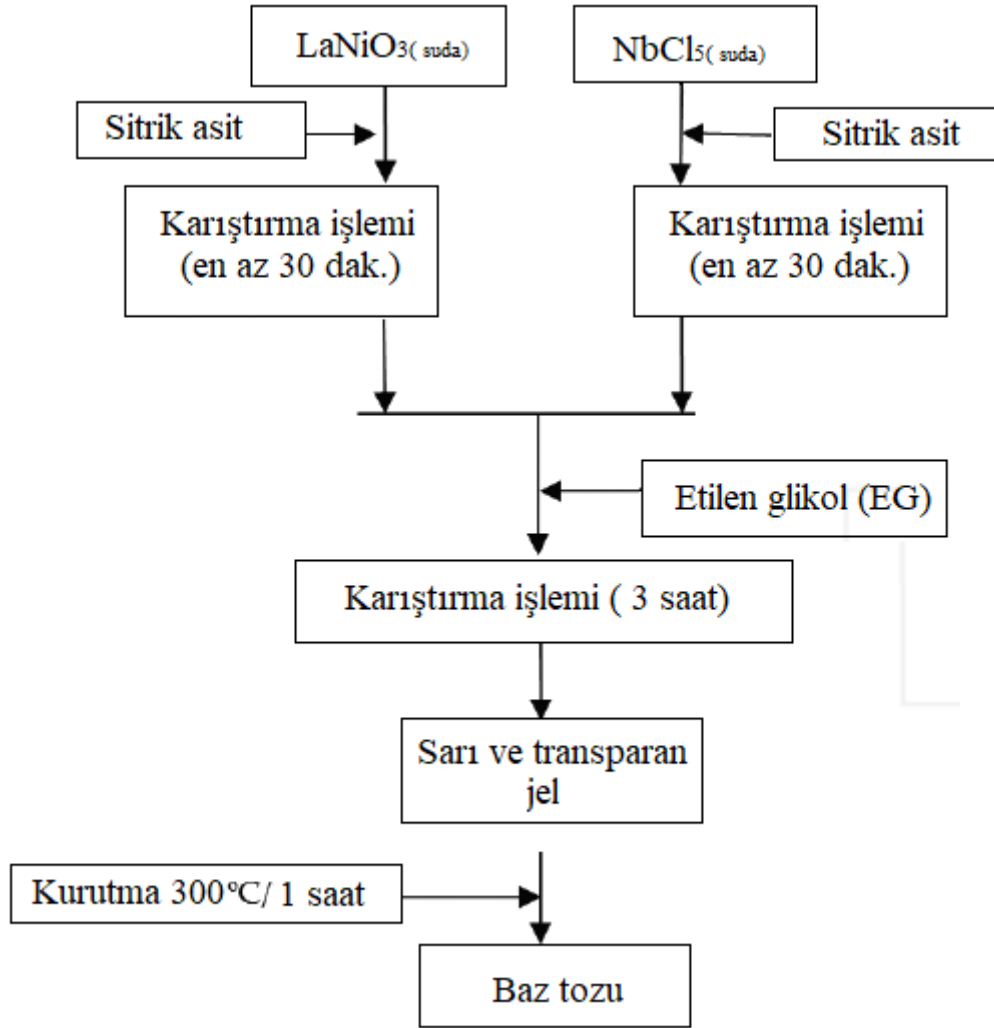
2.6.5. Pechini Yöntemi

Pechini yöntemi, 1967 yılında Maggio Pechini tarafından geliştirilmiştir ve onun soy ismi ile anılmaktadır (Prezas ve Graça, 2016).

Pechini yöntemi, çözeltideki katyonların harmanlanması ve bu çözeltinin bir polimer jeline kontrollü olarak dönüşümü ile polimer matrisinin uzaklaştırılarak yüksek homojenliğe sahip bir oksit öncülünün geliştirilmesine dayanır. Tekrarlanabilirlik, homojenlik ve üstün stokiometrik kontrol bu tekniğin en önemli avantajlarından (Fernandes ve diğ., 2001).

Literatür taraması sonucunda pechini yöntemiyle hazırlanan bir örnek aşağıda sunulmuştur.

- Pedro R.S. Prezas ve Manuel P.F. Graça yaptığı çalışmada birçok yüksek teknoloji uygulamasında ferroelektrik özelliklerinden dolayı büyük bir önemi olan baryum titanat ($BaTiO_3$, BTO) ile rekabet halinde olan lityum niyobat ($LiNbO_3$, LN) perovskit yapısını pechini yöntemi ile sentezlemiştir. Şekil 2.8' de Prezas ve Graça'nın çalışmalarına ait pechini yöntemi proses alış şeması sunulmuştur (Prezas ve Graça, 2016).



Şekil 2.8: Prezas ve Graça'nın çalışmalarına ait pechini yöntemi proses alış şeması.

2.7. POLİOL (POLYOL) YÖNTEMİ

Polyol yöntemi Fievet, Lagier ve Figlarz tarafından 1989 yılında, poliollerde oksitlerinden, hidroksitlerinden veya tuzlarından bölünmüş ince metaller elde etmek amacıyla yeni bir sıvı faz sentez yolu belirlemek için geliştirilmiştir (Fievet ve diğ., 2018). Yöntemin adının Türkçe kaynaklarda polyol, polioliol veya poliyoliol olarak yazıldığı görülebilir. Nano parçacıkların yüksek kaynama noktalı, polioliol olarak adlandırılan çok değerlikli alkollerde sentez edilmesi için geliştirilen ve günümüzde hala yüksek kalitede nanomalzeme hazırlanması için kullanılan bir yöntemdir (Dong ve diğ., 2015).

Polioliol yönteminin metal tuzlarının yüksek sıcaklıklarda hidroliz yoluyla kontrollü bir şekilde çöktürme işleminin ardından yüksek sıcaklıklarda şelatlayıcı bir polioliol içinde çözülmesidir.

Şelatlayıcı olarak genellikle DEG (diyetilen glikol) kullanılır. DEG'in yanı sıra etilen glikol (EG), trietilen glikol (TrEG), propilen glikol (PG), tetraetilen glikol (TEG), polietilen glikol (PEG) gibi farklı polihidroksi alkollerinde kullanıldığı kaynak araştırmasında gözlemlenmiştir (Rao ve diğ., 2017). OH sayısının artması kaynama noktası yükselmesine ve viskozitede artmaya sebep olur. Bu etki indirgeme, koordinasyon ve morfolojik özellikler açısından pozitif bir katkı oluşturur (Fievet ve diğ., 2018). Polioli ortamının kendisi işlemden çözücü olarak kullanılmasının yanı sıra bir de stabilizatör ve indirgeyici ajan olarak işlev görür ve topaklanmayı yasaklayarak parçacık büyümesini sınırlandırır (Wang ve diğ., 2008).

Polioli metodu, metal öncül maddelerinin bir glikol çözücüsünde çözündürülmesi ve ardından çözeltinin bu metal öncül maddelerinin sıfır değerliğe indirgenmesi amacıyla geri soğutucu altında adım adım ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Öncül madde olarak kullanılan metal tuzlarına bağlı olarak çözeltide gerçekleşen renk değişiminden tepkimenin bitip bitmediği anlaşılabilir. Örneğin; öncül metal olarak Ni tuzu kullanılan bir perovskit yapısında renk yeşilden koyu kahverengiye döndüğünde, kobalt kullanılan bir perovskit yapısında renk kırmızı-mor'dan kahverengiye döndüğünde tepkime tamamlanmıştır. Bu teknik metal oksit ve yarı iletkenlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Rao ve diğ., 2017).

2.7.1. Polioli Yönteminin Avantajları

- Yüksek kaynama noktası (320 °C'ye kadar) ile kristalinitesi yüksek malzeme eldesi,
- İndirgeyici ortam sayesinde hazırlanan metal partikülleri hava oksidasyonundan korunur,
- Polioli ortamının viskozitesi parçacık büyümesi için difüzyon kontrollü bir düzen oluşturur. Bu sayede kontrollü yapı ve morfolojiler oluşur, (Fievet ve diğ., 2018).
- Yüzey işlevselliği ve nanoparçacıkların koloidal stabilizasyonu sağlar,
- Poliollerin düşük molekül ağırlığına sahip etilen glikolden (EG) yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen glikollere (PEG'ler) kadar geniş bir adaptasyon yeteneği (Dong ve diğ., 2015).
- Destek maddesi üzerine metal nanoparçacık hazırlanabilir (Gürkaynak Altınçekiç, 2007).
- 1,2- dioller ve eter glikolleri içeren polioller hem katının bir çözücüsü hem de bir indirgeyici ajan olarak işlev görür (Fievet ve diğ., 2018).

2.7.2. Poliol Yöntemini Etkileyen Faktörler

Poliol yöntemi hem ekonomik hem de uygulaması kolay bir yöntemdir. Ancak çevre şartları ve kullanılan maddelerin cinsine bağlı olarak ürün kalitesi etkilenebilmektedir. Bu bölümde yöntemi etkileyen önemli faktörler anlatılacaktır.

- **Başlangıç tuzlarının etkisi:** Poliol yöntemi ile perovskit yapılı katalizör elde etmek amacıyla başlangıç maddesi olarak metal tuzları kullanılmaktadır. Literatür araştırması yapıldığında en çok kullanılan maddenin metal asetat ve metal nitrat tuzları olduğu görülmüştür. Bu tuzların yanı sıra metal sülfat ve metal klorür tuzları da poliol prosesi için tercih edilebilmektedir. Asetat iyonları farklı perovsitler oluşturma amacıyla tek başlarına veya nitrat iyonlarıyla birlikte kullanılabilir. Nakamura ve diğerleri $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ sentezinde asetat tuzlarından, Zhang ve diğerleri ise $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ sentezinde La, Sr ve Co asetatları ile Fe nitrat tuzlarını kullanarak yaptıkları çalışmalarında başarılı bir perovskit yapısı elde etmişlerdir (Tejuca ve Fierro, 1993). Yükseltgen özellik gösteren nitrat anyonu ile indirgen özellik gösteren polihidrik alkol etkileşime girerek tepkime ortamının indirgenabilirliğini baskılamaktadır. Asetat anyonu ise polihidrik alkol çözeltisinden kısmen proton uzaklaştırılmasıyla alkoksi grup oluşumunu sağlamak ve ortam ile kation arasında köprü görevi görmektir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzlarının yapısında ihtiva ettiği su polihidrik alkol olan dietilen glikol gibi çözücülerin kaynama noktasına ulaşmasını engelleyebilir (Gürkaynak Altınçekiç, 2007; Bayrakdar, 2011).
- **Polihidrik alkol (Poliol) seçimi:** DEG, EG, TrEG, PEG perovskit yapılı katalizör sentezi için kullanılabilen çözücülerdendir. En çok kullanılanları EG ve DEG'dir. Metal tuzunun yapısına bağlı olarak DEG'in indirgenme gücü olduğu durumlarda indirgeyici madde kullanılması gerekmektedir (Bayrakdar, 2011).
- **Tepkime sıcaklığı:** Partikül büyüklüğü ve biçimi için en önemli etkendir. Sıcaklık artışına bağlı olarak çekirdeklenme artar. Büyümeye imkân bulamayan çekirdekler partikül boyutunun düşük olmasını sağlar (Bayrakdar, 2011).
- **Metal tuzunun polirole olan oranı**
- **pH etkisi**
- **Hidroliz oranının etkisi (H= su/metal mol oranı)**

- **Farklı indirgenlerin kullanılmasına** bağı olarak parçacık büyüklüğü ve sentezlenen ürünün kalitesi değişiklik gösterebilmektedir (Gürkaynak Altınçekiç, 2007).

2.7.3. Poliol Yöntemini Kullanan Firmalar ve Yöntemin Kullanım Alanları

- 90'lı yılların başlarında Eurotungstane firması “karbür üretimi” için büyük ölçüde poliol yönteminden faydalanmıştır.
- 90'lı yılların sonrasında Cabot firması “altın, bakır ve nikel nanoparçacıkları” için endüstride yaygın olarak bu yöntemi kullanmıştır.
- Yapı Araştırma ve Teknoloji Şirketi bakır ve altın nanoparçacıklarının sentezindeki kirletici maddelerin olmayışı sebebiyle “poliüretan endüstrisinde” poliol yöntemini kullanmıştır.
- SEMCO, 2007 yılında “inkjet yazıcılarda kullanılmak üzere su bazlı gümüş mürekkepler” için polimer stabilize gümüş nanoparçacıklar geliştirmiştir.

Poliol yapımı metalik malzemeler, mürekkepler ve akıllı fonksiyonel koruyucu kaplamalar, kataliz, yakıt hücreleri, algılama, mikroelektronik vb. gibi çeşitli uygulamalar için entegrasyon ve minyatürleşmeyi sağladığı için oldukça uygundur (Fievet ve diğ.,2018).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Tez çalışmamda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de, malzemeler Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

Maddeler	Formülü	Firma Adı
Nikel (II) asetat tetrahidrat, %98	$Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich Chemistry
Stronsiyum asetat	$(C_2H_3O_2)_2Sr$	Aldrich
Kobalt (II) asetat tetrahidrat	$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	Merck
Lantanyum (III) nitrat heksahidrat	$LaN_3O_9 \cdot 6H_2O$	Fluka
Dietilen Glikol (Sentez İçin)	$C_4H_{10}O_3$	Merck
Etil Alkol %96 + 2 Propanol karışımı Teksoll	-	Tekkim
Destile su (saf su)	-	-
Nitrik asit %65	HNO_3	Sigma

Tablo 3.2: Kullanılan laboratuvar malzemelerinin listesi.

Kullanılan Malzemeler		
Üç boyunlu cam balon	Termometre	Alümina kroze
Beherglas	Pastör pipeti	Santrifüj tüpü
Geri soğutucu	Cam numune şişesi	Parafilm
Baget	Huni	Pipet
Saat camı	Spatül	Buz aküsü
Petri kabı	Pens	Tıpa

Tez çalışmamda kullanılan cihazların listesi Tablo 3.3'te sunulmuştur.

Tablo 3.3: Kullanılan cihaz listesi.

Kullanılan Cihazlar		
TG/DTA	ICP-MS	Etüv
XRD	Santrifüj Cihazı	Fırın
SEM	Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı	Çeker Ocak
BET	Hassas Terazi	Destile Su Cihazı

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan Hettich Eba 21 markalı santrifüj cihazı Şekil 3.1'de sunulmuştur. Santrifüj işlemi 15 dk, 6000 RPM'de çözeltinin rengi berraklaşmaya kadar tekrarlanmıştır. Ortalama olarak 3'er kez çözeltiyi yıkayıp santrifüjlemek berrak çözelti ve belirgin çökelek eldesi için yeterli olmuştur.



Şekil 3.1: Santrifüj cihazı.

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan Nabertherm marka kalsinasyon fırını Şekil 3.2'de sunulmuştur. Numuneler 800 °C'de, 10°/dk ısınma hızı ile 6 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyon sayesinde nem ve CO₂ gibi istenmeyen uçucu maddeler uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 3.2: Yüksek sıcaklık kalsinasyon fırını.

3.2. PEROVSKİT YAPILI KATALİZÖRLERİN SENTEZ YÖNTEMİ

Perovskit yapılı katalizörlerin sentezi, başlangıç maddeleri olarak seçilen uygun metal tuzlarının dietilen glikol çözücüsünde uygun sıcaklık ve sürede çözünmesi esasına dayanan poliol yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ formülüne sahip perovskit yapılı katalizörler sırasıyla $x=0,0$; $x=0,2$; $x=0,5$; $x=1,0$ konsantrasyonlarında Lantanyum (III) nitrat heksahidrat ve Nikel (II) asetat tetrahidrat başlangıç metal tuzlarının dietilen glikol (DEG) çözücüsünde çözülmesi ile elde edilir. Deneylere ait detaylar Tablo 3.4’de sunulmuştur. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcının içine yerleştirilen 250 ml hacminde üç boyunlu yuvarlak dipli bir cam reaktörde, hesaplanan uygun stokiometrik oranlarda başlangıç metal tuzları, 40 ml DEG ile çözünür. DEG çözücü madde olmasının yanı sıra indirgeme ajanı olarak da görev yapar. Hazırlanan cam reaktörünün içine 6x15 mm boyutunda silindirik manyetik balık atılır. Manyetik balık reaktörün dışındaki manyetik alandan etkilenip dönmeye başlar ve bu sayede etkin bir karıştırma sağlar. Çözeltinin sıcaklığı termometre ile kontrol edilir. Çözeltinin sıcaklığı 130 °C’ ye geldiğinde $x=0$ konsantrasyonuna sahip LaNiO_3 için 0,8 ml saf su, $x=0,2$ ve 0,5 konsantrasyonları için ise 0,8 ml %65’lik HNO_3 ilave edilir. Sıcaklık 180 °C’ye ulaştıktan sonra 5 saat reaksiyona devam edilir. Tepkime başlamadan önce LaNiO_3 eldesi için hazırlanan açık yeşil renkte olan çözelti

130°C’de destile su ilavesi ile bulanık yeşil, tepkimenin ikinci saatinde açık kahve, üçüncü ve dördüncü saat arasında renk biraz daha koyudur ve beş saatin sonunda koyu kahverengiye döner. $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ eldesi için hazırlanan açık kahverengi-sarı renkte olan çözelti 130 °C’de HNO_3 ilavesi ile bulanık sarı, tepkimenin ikinci saatinde bulanık açık kahve, üçüncü ve dördüncü saat arasında bulanık kahverengi ve beş saatin sonunda daha koyu kahverengiye döner. $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ eldesi için hazırlanan kırmızımsı mor renkte olan çözelti 130 °C’de HNO_3 ilavesi ile tam kırmızı, tepkimenin ikinci saatinde bulanık mor, üçüncü ve dördüncü saat arasında kahverengi ve beş saatin sonunda daha koyu kahverengiye döner. Tepkime sonlanınca çözelti şok soğuma olması amacıyla buz banyosunda 25 °C’ye gelene kadar soğutulur. Çözeltinin belirgin bir şekilde ayırım gösteren sıvı fazı dekantasyon (aktarma) yöntemi ile temiz bir behere alınır. Katı fazın yoğun olarak bulunduğu kısım etil alkol ile yıkanarak santrifüjlenir. Bu sayede çökelti ayrılır. Petri kabına alınan çökelti 80 °C’de etüvde kurutulur. Kuruyan madde spatül yardımıyla petri kabından alınarak şişelenir. Bir miktar madde örneği alınarak TGA analizi yapılır. TGA sayesinde kaç derece sıcaklıkta kalsinasyon işleminin gerçekleştirileceği tespit edilir. Yapılan tespite göre elde edilen madde toz haline getirilerek 800 °C’de 10 °C/dk ısıtma hızı ile 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Kalsinasyondan sonra elde edilen malzemenin üretilmek istenen formüle ve morfolojiye uygunluğu karakterizasyon testleri ile tespit edilir.

3.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi

Bölüm 3.2.1.’de anlatılan işlemler sırasıyla takip edilir. Başlangıç tuzları DEG çözeltilerinde çözülür, sıcaklık artışı termometre ile kontrol edilir, tek farklılık sıcaklık 130 °C’ye ulaştığında $X= 0,2; 0,5$ ve $1,0$ konsantrasyonlarına sahip $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, SrCoO_3 katalizörlerinin eldesi için %65’lik HNO_3 ilave edilir. Daha sonra sıcaklık 180 °C’ye ulaştığında 5 saat reaksiyon sürdürülür ve sık sık kontrol edilerek 180 °C’de sabit kalmasına özen gösterilir. Ardından oda sıcaklığına getirilen kahverengi çözelti santrifüjlenerek elde edilen çökelek etüvde kurutulur. Kuruyan çökelekten bir miktar TGA analizine alınır. Kalan kısım kalsine edildikten sonra karakterizasyon testlerine tabii tutulur.

3.2.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin Sentezi

Bölüm 3.2.1.’de anlatılan işlemler sırasıyla takip edilir. Başlangıç tuzları DEG çözeltilerinde çözülür, sıcaklık artışı termometre ile kontrol edilir, tek farklılık sıcaklık 130 °C’ye ulaştığında

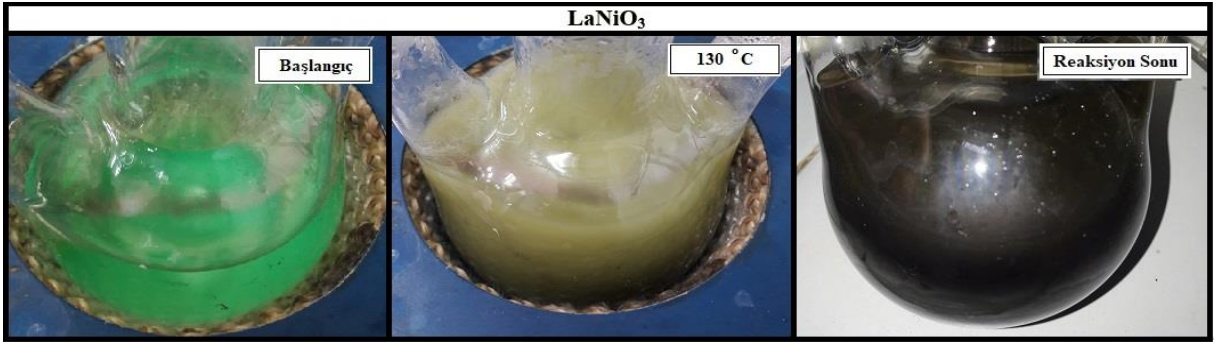
$x = 0,2; 0,5$ ve $1,0$ konsantrasyonlarına sahip $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$, SrNiO_3 katalizörlerinin eldesi için %65'lik HNO_3 ilave edilir. Daha sonra sıcaklık $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 5 saat reaksiyon sürdürülür ve sık sık kontrol edilerek $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit kalmasına özen gösterilir. Ardından oda sıcaklığına getirilen kahverengi çözelti santrifüjlenerek elde edilen çökelek etüvde kurutulur. Kuruyan çökelekten bir miktar TGA analizine alınır. Kalan kısım kalsine edildikten sonra karakterizasyon testlerine tabii tutulur.

Şekil 3.3'de poliöle yöntemi deney düzeneği sunulmuştur.

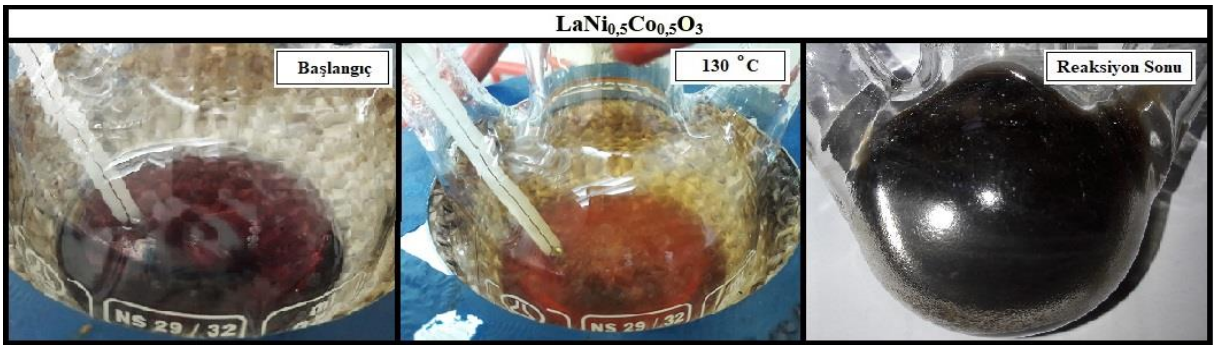


Şekil 3.3: Poliöl yöntemi deney düzeneği.

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin hazırlanmasına dair gerçekleştirilen reaksiyonların başlangıç, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de destile su veya nitrik asit ilave edilmiş hali ve reaksiyon sonu görüntüleri Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de sunulmuştur.



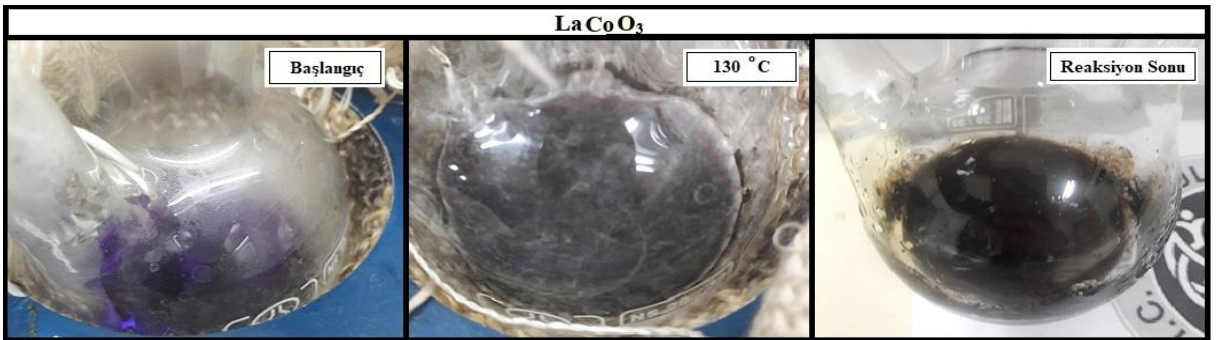
Şekil 3.4: LaNiO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.



Şekil 3.5: $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

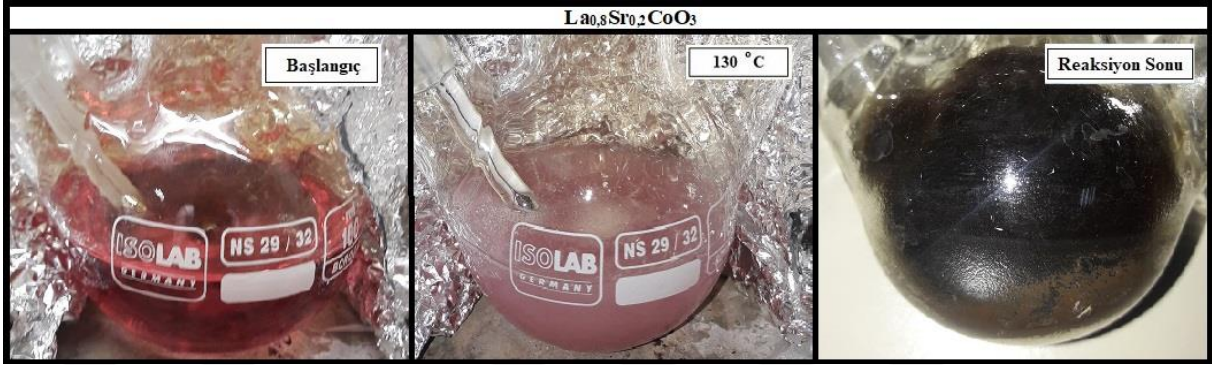


Şekil 3.6: $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

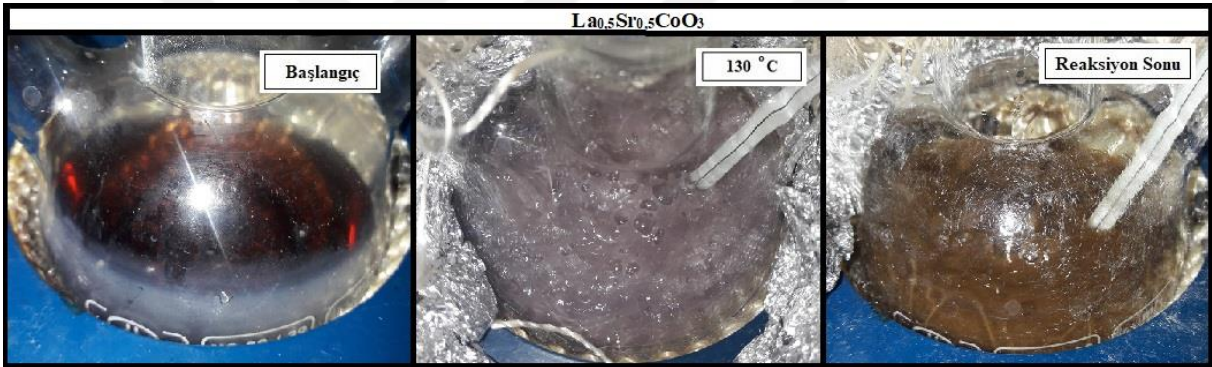


Şekil 3.7: LaCoO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

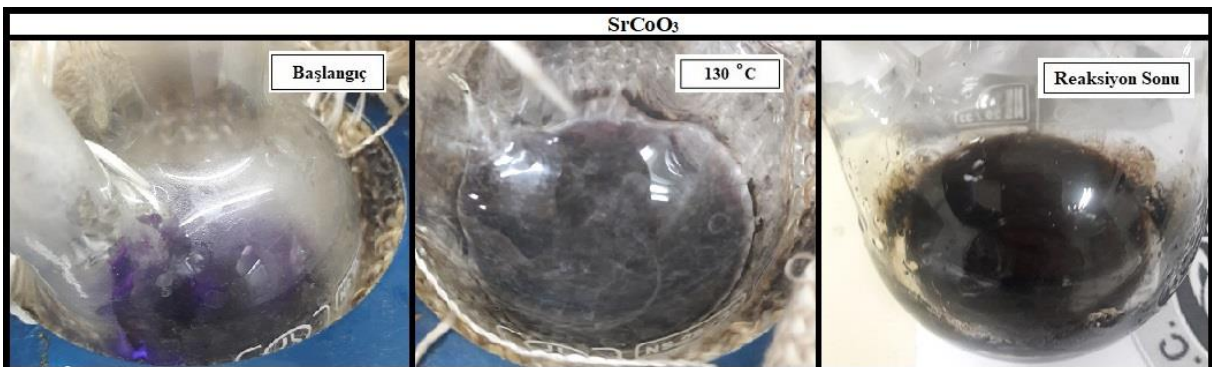
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin hazırlanmasına dair gerçekleştirilen reaksiyonların başlangıç, 130 °C’de destile su veya nitrik asit ilave edilmiş hali ve reaksiyon sonu görüntüleri Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da sunulmuştur.



Şekil 3.8: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.



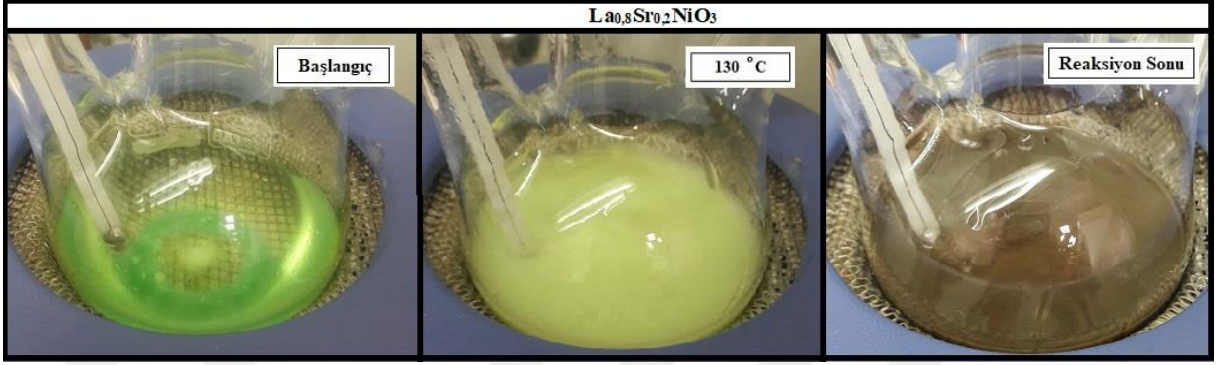
Şekil 3.9: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.



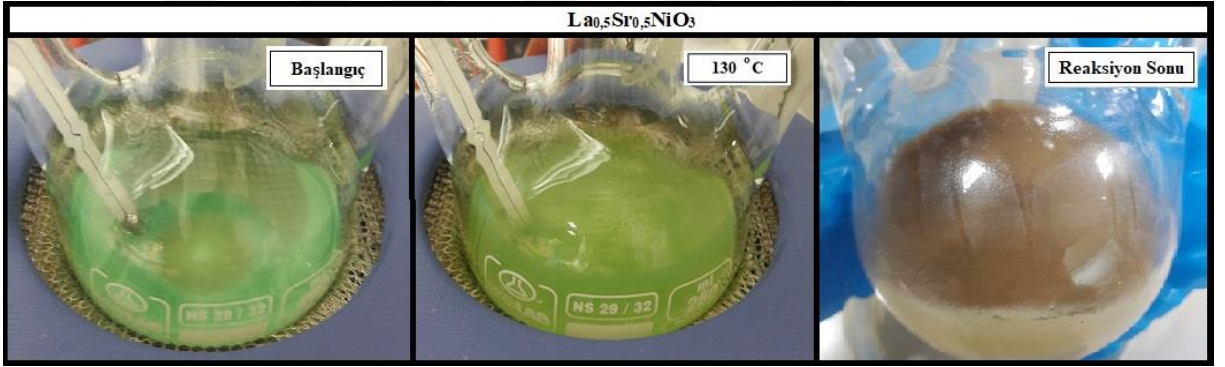
Şekil 3.10: SrCoO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülünde $x=0$ için meydana gelen LaCoO_3 yapısı, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülünde $x=1$ için meydana gelen yapı ile aynı olduğu için Şekil 3.7’de her iki genel formül için ortak olarak verilmiştir.

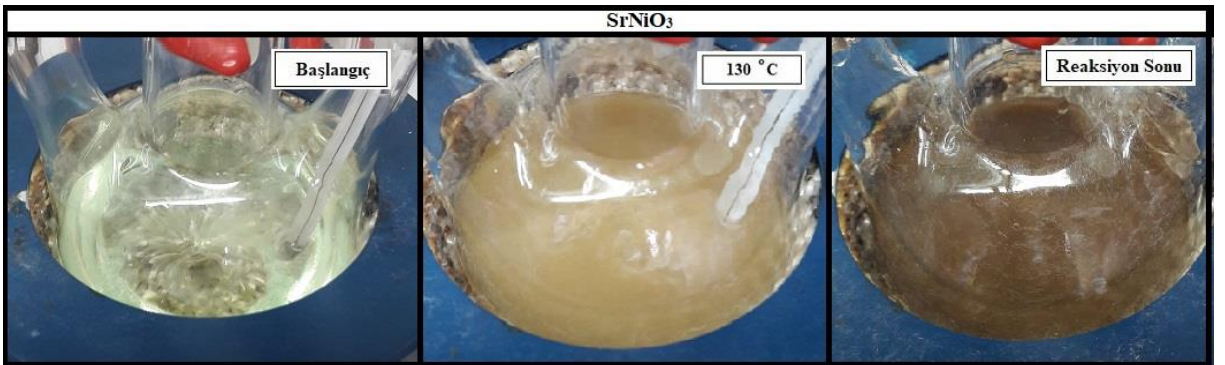
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin hazırlanmasına dair gerçekleştirilen reaksiyonların başlangıç, 130 °C’de destile su veya nitrik asit ilave edilmiş hali ve reaksiyon sonu görüntüleri Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’te sunulmuştur.



Şekil 3.11: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

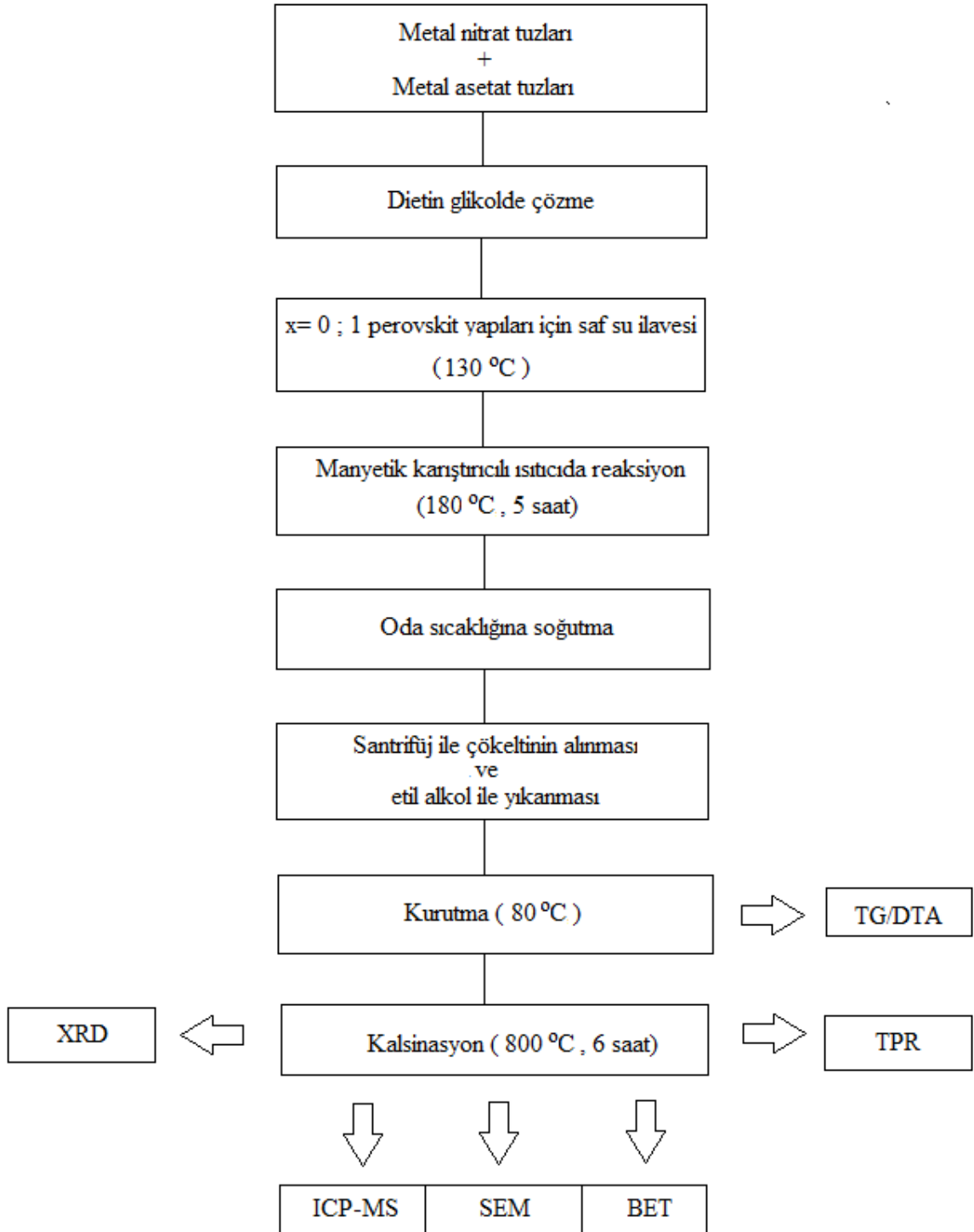


Şekil 3.12: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

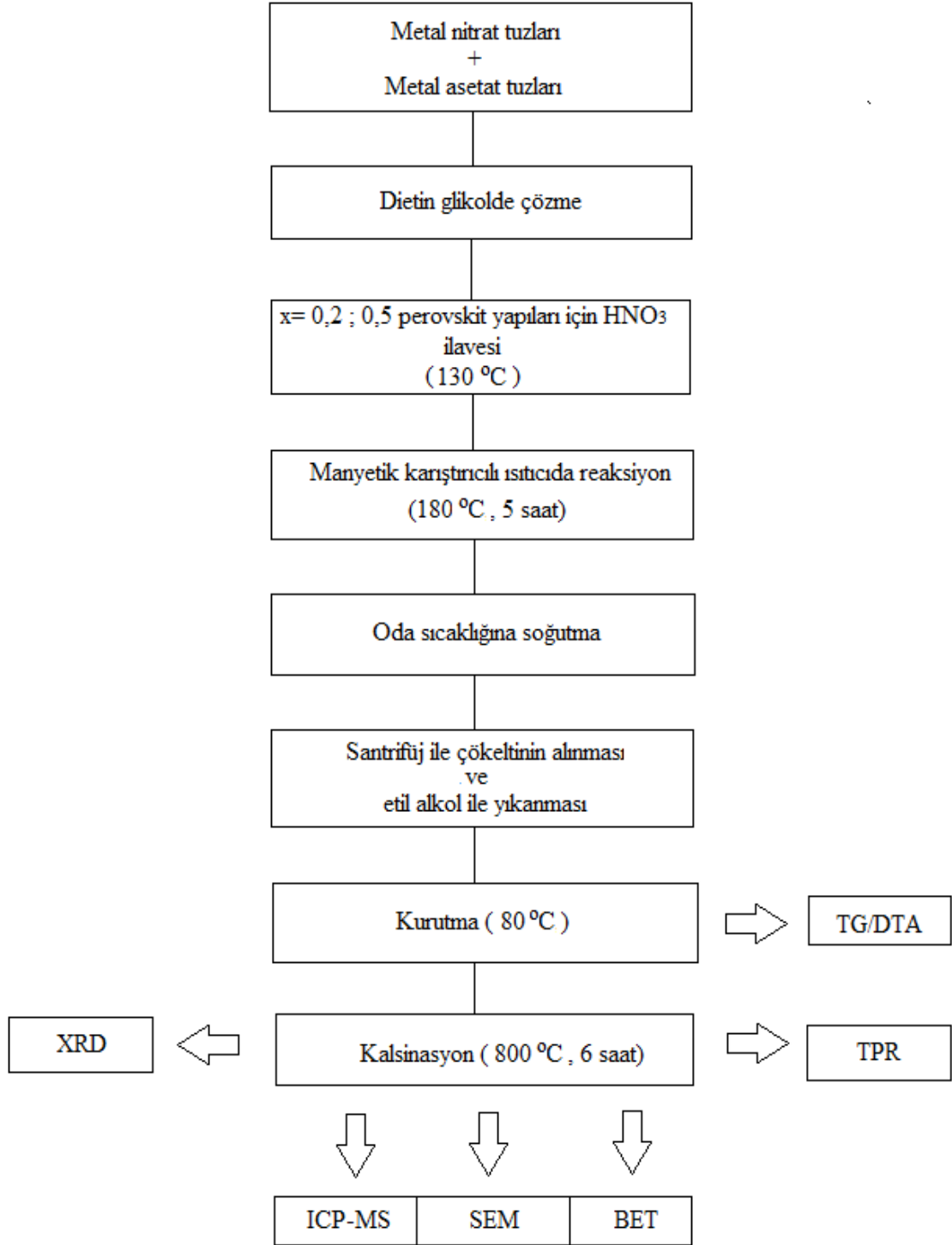


Şekil 3.13: SrNiO_3 perovskit katalizörü reaksiyon aşamaları.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülünde $x=0$ için meydana gelen LaNiO_3 yapısı, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülünde $x=0$ için meydana gelen yapı ile aynı olduğu için Şekil 3.4’te her iki genel formül için ortak olarak verilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörler için proses akış şemaları Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’te, deneysel bilgiler ise Tablo 3.4’te sunulmuştur.



Şekil 3.14: LaNiO_3 , LaCoO_3 , SrCoO_3 ve SrNiO_3 perovskit yapıları eldesi için poliöl yöntemi proses akış diyagramı.



Şekil 3.15: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ yapılarına sahip, $x = 0,2$ ve $x = 0,5$ kompozisyonuna uyan perovskitlerin eldesi için poliöl yöntemi proses akış diyagramı.

Tablo 3.4: Hazırlanan katalizörler için deneysel detaylar.

Bileşik	Başlangıç Bileşiği A	Başlangıç Bileşiği B	Başlangıç Bileşiği C	T ₁ / °C	T ₂ / °C	Hidroлиз Edici Ajan H	Süspansiyon Rengi
LaNiO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	-	130	180	Destile su	Kahverengi
LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik asit	Kahverengi
LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
LaCoO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	-	130	180	Destile su	Kahverengi
La _{0,8} Sr _{0,2} NiO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
La _{0,5} Sr _{0,5} NiO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
SrNiO ₃	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Nikel (II) asetat tetrahidrat	-	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃	Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi
SrCoO ₃	Stronsiyum asetat tetrahidrat	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	-	130	180	Nitrik Asit	Kahverengi

3.3. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

Hazırlanan numunelerin uygunluk ve kalitesinin tespit edilmesi için çalışmamızda kullanılan katalizör karakterizasyon yöntemleri bölüm 3.3'de sırasıyla açıklanmıştır.

3.3.1. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA)

TG/DTA cihazı programlı olarak artırılan veya azaltılan sıcaklığa bağlı kütle değişimi, aktivasyon enerjileri, kristalleşme sıcaklıkları, camsı geçiş sıcaklıkları, erime ve kaynama sıcaklıkları, öz ısı, reaksiyon kinetiği, ısıl kararlılık gibi termal özelliklerin incelenmesine olanak tanıyan bir laboratuvar cihazıdır.

TG/DTA analizi hava veya azot atmosferinde yapılır. Numune için alümina, platin veya alüminyum küçük krozeler kullanılır. Az miktarda numune analiz için yeterlidir. Başlangıç ve nihai sıcaklık değerleri, atmosfer seçimi, ısıtma hızı değerleri cihaza bağlı olan bilgisayara işlenerek analiz başlatılır. Sistemdeki terazi sayesinde sıcaklık artışı ile gerçekleşen kütle kaybı tespit edilir. Hangi sıcaklıkta ne kadar madde ayrıldığı analiz sayesinde görülür. Sadece bozunma olup olmadığına değil aynı zamanda oksidasyon, absorpsiyon, süblimleşme olup olmadığına da bakılır. Sıcaklığa bağlı kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrisi adı verilir.



Şekil 3.16: TG/DTA cihazı.

Çalışmamda hazırlanan perovskit katalizörlerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazında, alümina krozelerde, hava atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 40-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. X- Işını Kırınım Analizi (XRD)

Kalsine edilmiş toz numunelere istenen ve istenmeyen yapıların oluşumunu öğrenmek amacıyla her bir kristalin fazın kendine ait atomik dizilimlerine bağlı olarak X- ışınlarının karakteristik bir düzen içinde kırılması esasına dayanan XRD analizi yapılmıştır.

Bu analiz metodu numuneyi tahrip etmemekle birlikte sadece toz değil sıvı, kristal ve ince film halindeki numunelerin analizinin de yapılmasına olanak tanır. Çalışma prensibi; X- ışınları numunenin kristal yapısı üzerine geldiğinde küçük geliş açılarıyla katı yüzeyinden tam yansımaya uğrar. Yansımaya uğrayan ışınlar, yapıdaki atomların paralel düzlemlerinden kırınım adı verilen saçılım hareketleri yaparlar. Bragg Yasası X- ışınlarının kristal yapıdaki kırınımını açıklar. Denklem (3.1)'de Bragg Yasasını ifade eder.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

Denklemden verilen simgeler;

n= kırınım mertebesi,

d= ortalama zincirler arası boşluk (d-spacing),

θ = yansıma (Bragg) açısı,

λ = ışınımın dalga boyu anlamlarına gelir.

İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Teknoloji Transfer Merkezi tarafından Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı ile 2 °/dk tarama hızıyla 2θ 20°-90° tarama aralığında çekim yapılmıştır.

Analiz edilen numunelerin kristalit boyutları, Debye-Scherrer Denklemi (3.2) ile hesaplanmıştır (Gondolini ve diğ.,2012).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.2)$$

Denklemden verilen simgeler;

D= kristalit büyüklüğü (nm),

K= kristal şekline bağlı sabit (0,94),

λ = ışımının dalga boyu -CuK α , (1,54056 Å),

β = (2 θ yüksek) – (2 θ düşük), radyan cinsinden yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM= Full Width at Half Maximum),

θ = yansıma açısı (radyan), anlamlarına gelir.

3.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı, katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı ve doğru biçimde ölçülmesini sağlayan, bir analiz tekniğidir. Katı numuneler doğrudan cihaza yüklenmez, uygun metotla çözülerek analize hazır hale getirilir. Örneklerdeki elementlerin derişimleri birkaç dakika gibi oldukça kısa bir sürede ölçülebilmektedir.

İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Teknoloji Transfer Merkezi tarafından Thermo Elemental X Series 2 ICP-MS Cihazı ile tez çalışmamdaki numunelerin hangi oranda hangi elementten içerdiğini gösteren kantitatif analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları ile teorik veriler karşılaştırılarak elde edilen numunelerin başarılı olup olmadığına karar verilmiştir.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

SEM analizi örneklerin morfolojilerini, mikro yapılarını incelemek ve elementlerin dağılımını belirlemek amacıyla kullanılır. İncelenen numuneye cihaz tarafından gönderilen elektron çarptığı zaman yüzey ile etkileşime girerek görüntü alınmasını sağlar. Eğer numune iletken değil ise doğrudan cihaza koyulduğunda elektron yüzeyde kalır ve iletilmediği için görüntü alınamaz. Ancak iletken olmayan numuneler altın kaplama cihazı ile kaplanarak analiz yapılır. Altın kaplama cihazı argon gazının plazma haline geçmesiyle cihazın başındaki altını eriterek buhar haline getirir ve yerleştirilen numunelerin üzerini nanometre boyutunda altın ile kaplar. Bu sayede yüzey iletkenliği sağlanmış olur.



Şekil 3.17: SEM cihazı.

Bu çalışmada Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından yapılan mikro yapısal analizler için Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.17’de SEM cihazı sunulmuştur¹.

3.3.4. Yüzey Alanı Ölçüm Analizi (BET)

BET (Brunauer, Emmet, Teller) cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro por boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Katalizörler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, yapı malzemeleri, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit, ilaç hammaddeleri, metalurjik tozlar, kozmetik numuneleri, aşındırıcılar ve polimerler gibi katı ve toz haldeki maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

¹ <http://daytam.atauni.edu.tr/uploads/dosya/e1198a3dc6811800238e987f67e34b89.pdf>

Bu çalışmada yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü için Şekil 3.18’de gösterilen Quantachrome Instruments Nova 3200e markalı cihaz kullanılmıştır. Analiz başlamadan önce analizi yapılacak olan örnekler saflaştırma ve sudan arındırma amacıyla degas ünitesinde vakumlu ısıtma işlemine tabi tutulur. Sonrasında numune örnekleri sıvı azot atmosferinde adsorban olarak kullanılan azot gazı ile analiz edilir. BET analizi sonucunda numunenin adsorpsiyon izotermi elde edilir. Bu izoterm hangi basınçta ne kadar azot tutulduğunu gösterir. Adsorpsiyon izotermi ile numunenin Bet yüzey alanı, mikro (0,5-2 nm) ve mezo (2-50 nm) boyut dağılımı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu belirlenebilir.



Şekil 3.18: BET yüzey alanı cihazı.

3.3.5. Sıcaklık Programlı İndirgeme Yöntemi (TPR)

TPR olarak kısaltılan Sıcaklık Programlı İndirgeme Yöntemi, hazırlanan katalizör numunelerindeki metal oksitlerin metalik yapıya kaç °C sıcaklıkta dönüştüğünü belirlemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. TPR ölçümleri için 100 ± 10 mg katalizör örneği, Hiden marka “CATLAB” sabit yataklı mikroreaktöre yerleştirilmiştir. Burada 300°C sıcaklıkta 30dk süresince katalizörde adsorplanmış gazlar azot sayesinde giderilmiştir. Katalizörün oda sıcaklığına kadar soğuması beklenilmiştir. Oda sıcaklığından 20 ml/dk hız ile %5 H₂/N₂ (20

ml/dk) karışımıyla 20 °C/dk hız ile 900°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Tüklenen hidrojen miktarı sisteme bağlı olan Hiden QIC20 MS marka kütle spektrometresi cihazıyla analize tabii tutulmuştur. Analiz esnasında oluşan su, 150°C’de bulunan kuvars kılcal örnekleme girişi sayesinde yoğunlaşmaya uğramadan spektrometre cihazına gönderilmiştir. Analiz sırasında suyun ayrışmasıyla ortaya çıkan hidrojenin, yapılan ölçümlerde ihmal edilebilecek seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada sıcaklık programlı indirgeme için kullanılan laboratuvar cihazları Şekil 3.19’da sunulmuştur.



Şekil 3.19: Mikroreaktör (MS) Sistemi.

4. BULGULAR

4.1. TG/DTA SONUÇLARI

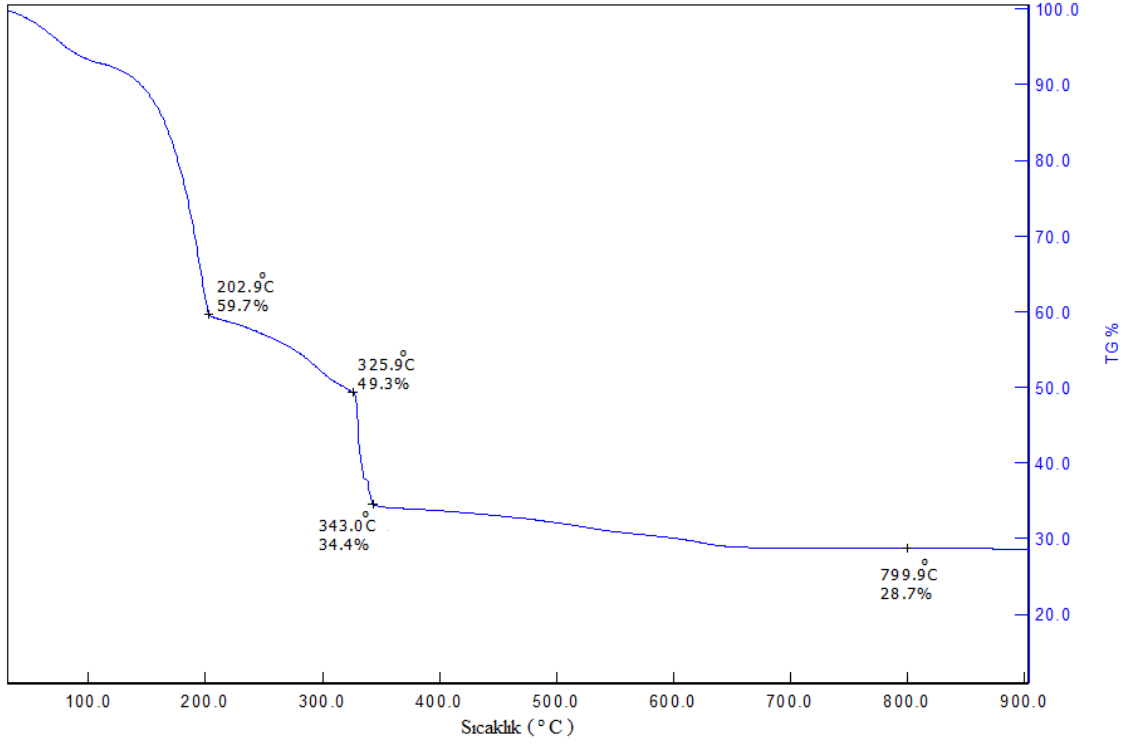
Hazırlanan katalizör numunelerinin artan sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen ağırlık değişimlerini belirlemek amacıyla Seiko marka cihazda, 40- 900 °C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızıyla, hava atmosferinde TG/DTA analizleri yapılmıştır.

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülüne sahip $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit katalizörüne ait termogram eğrisini gösteren grafik Şekil 4.1’de gösterilmiştir. İlk olarak 203 °C’de %41’lik kütle kaybı dikkat çekmektedir. Diyetilen glikolün kaynama noktası 245 °C’dir. 203-326 °C arasındaki kütle kaybı önemli ölçüde DEG’in uzaklaşmasından kaynaklanır. 326 °C’ye ulaştığında %10,4 kütle kaybı yaşanmıştır. 326-343 °C arasında %14,9’luk kütle kaybı olmuştur. 800 °C’de kütle kaybı yaklaşık %29 olarak ölçülmüştür. 800 °C’den itibaren belirgin bir kütle kaybı yaşanmadığı için kalsinasyon işleminin 800 °C’de yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

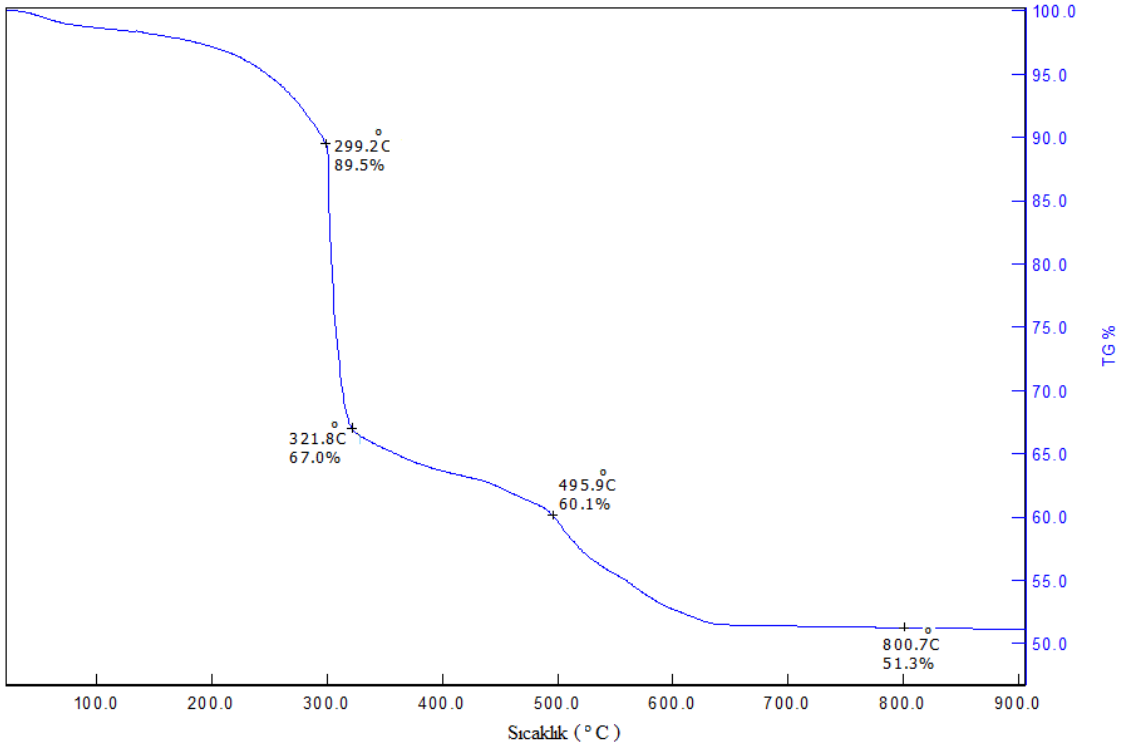
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülüne sahip $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörüne ait termogram eğrisini gösteren grafik Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Dört adım dikkat çekmiştir. İlk olarak di etilen glikolün buharlaşmasından sonra 300 °C’de %10,5’lik kütle kaybı olmuştur. 299-322 °C aralığında %22,5 daha kütle kaybı yaşanmıştır. 322-496 °C arasında yaklaşık %7’lik kütle kaybı olmuştur. 800 °C’de kalan kütle örneğin yaklaşık %51,3’ü olarak ölçülmüştür. 800 °C’den itibaren belirgin bir kütle kaybı yaşanmadığı için kalsinasyon işleminin 800 °C’de yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülüne sahip $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ perovskit katalizörüne ait termogram eğrisini gösteren grafik Şekil 4.3’te gösterilmiştir. 166 °C’de örneğin yaklaşık %86’sı durmaktadır. 163 °C’lik sıcaklık artışı ile %32’lik kütle kaybı yaşanmıştır. 339 °C’den itibaren kütle kaybı yavaşça gerçekleşmiştir. 800 °C’de örneğin yaklaşık %37’si kalmış ve bu sıcaklıktan itibaren belirgin bir kütle kaybı yaşanmadığı için kalsinasyon işleminin 800 °C’de yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

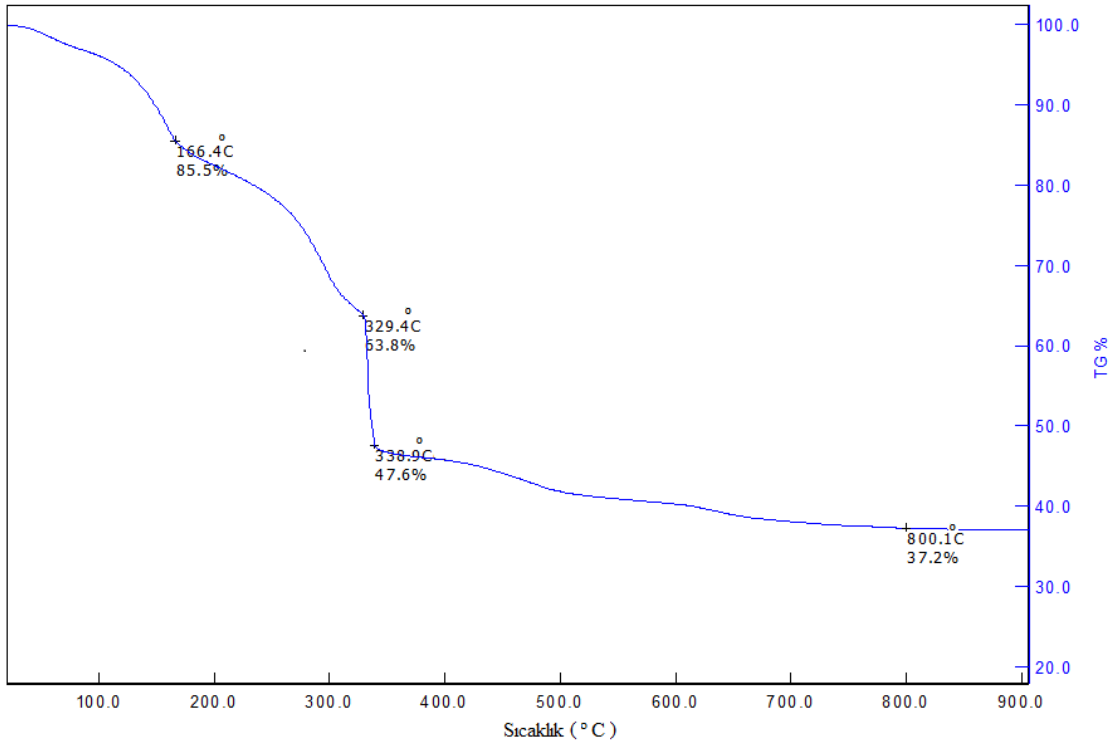
x=0,0; 0,2; 0,5 ve 1,0 bileşimleri birbirine çok benzer termogram eğrileri gösterdiği için her seriden birer adet termogram sunulmuştur.



Şekil 4.1: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülüne sahip $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit katalizörüne ait grafik.



Şekil 4.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülüne sahip $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörüne ait grafik.



Şekil 4.3: $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ genel formülüne sahip $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$ perovskit katalizörüne ait grafik.

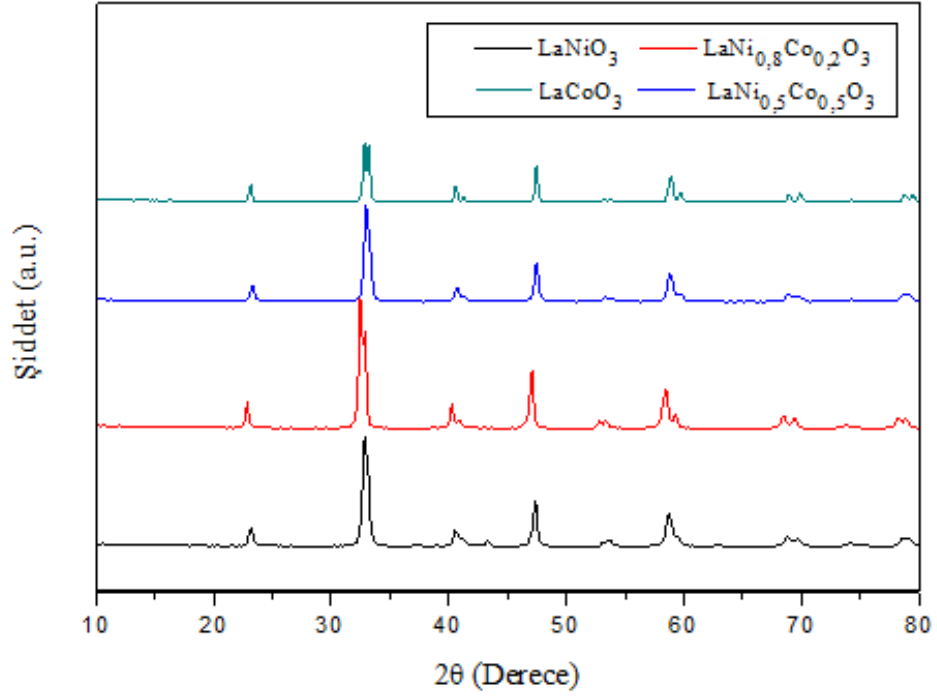
4.2. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörlerin faz yapılarının elde edilmek istenen formüle uygunluğunu test etmek, kristalit boyutunu ve kafes parametrelerini öğrenmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır.

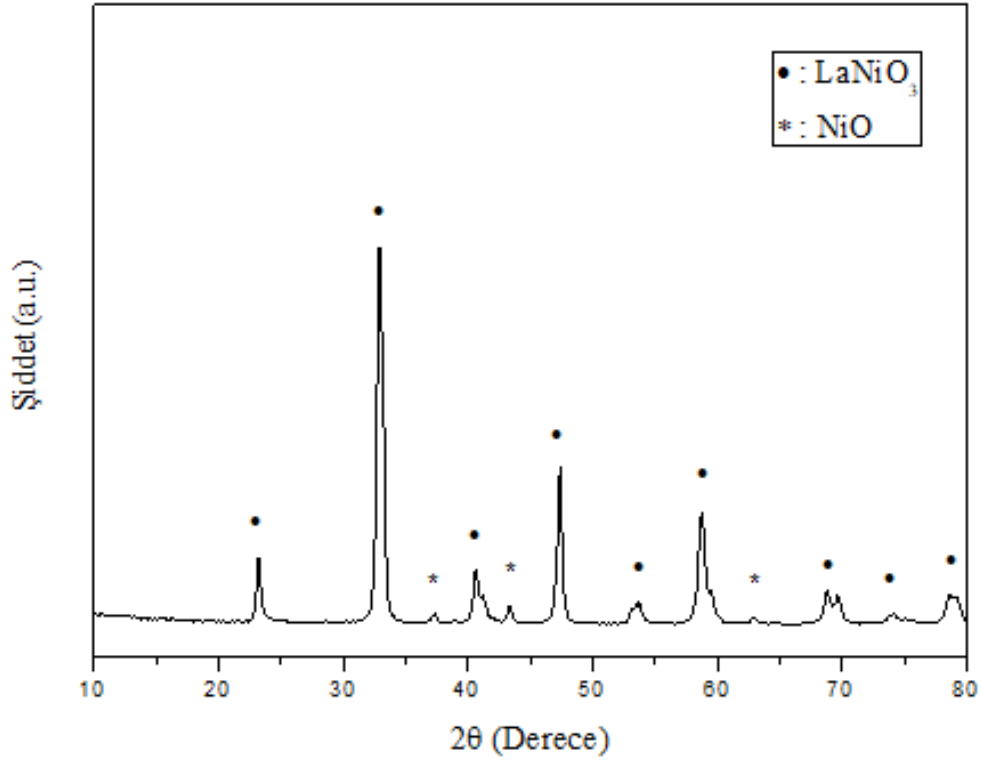
4.2.1. $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları

$LaNi_{1-x}Co_xO_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerin $x=0$; 0,2; 0,5 ve 1 bileşimi için XRD analizi sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.

Şekil 4.5'te $LaNiO_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 23,2^\circ, 32,9^\circ, 40,6^\circ, 47,4^\circ, 53,7^\circ, 58,8^\circ, 68,8^\circ, 69,6^\circ, 74,2^\circ$ ve $78,7^\circ$ 'de (JSPDS Card No:34-1028) $LaNiO_3$, $2\theta = 37,3^\circ, 43,3^\circ$ ve $62,9^\circ$ 'de (JSPDS Card No:65-2901) NiO yapısı ile örtüşen pikler görülmektedir. İstenmeyen nikel oksit fazları oldukça azdır.

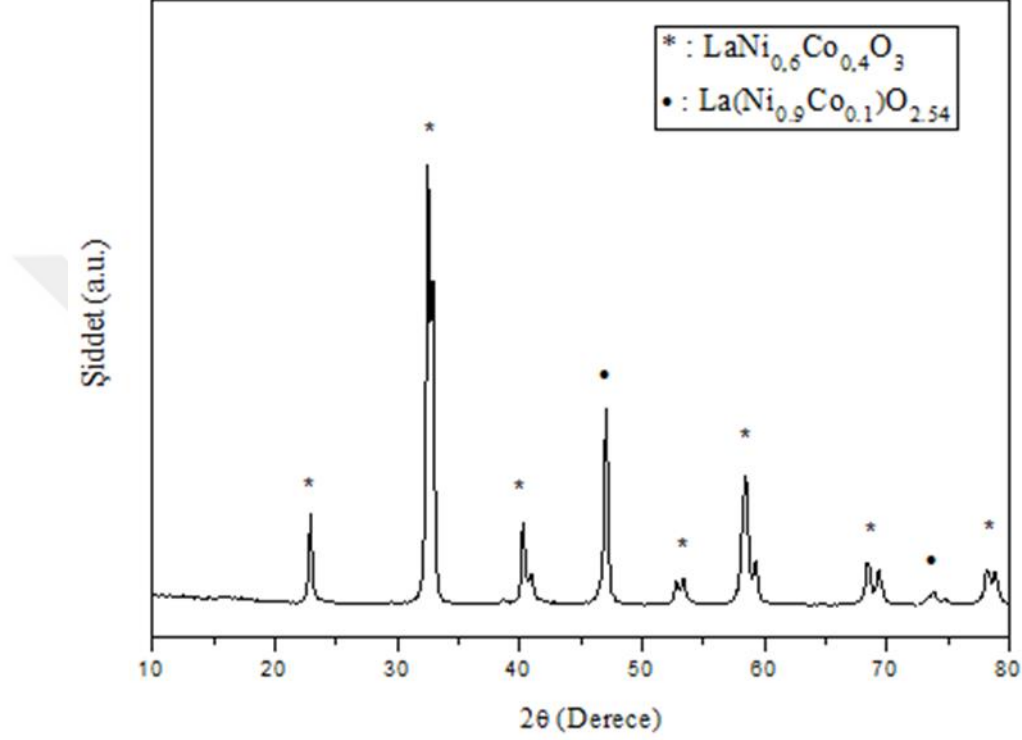


Şekil 4.4: LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.



Şekil 4.5: LaNiO₃ için XRD grafiği.

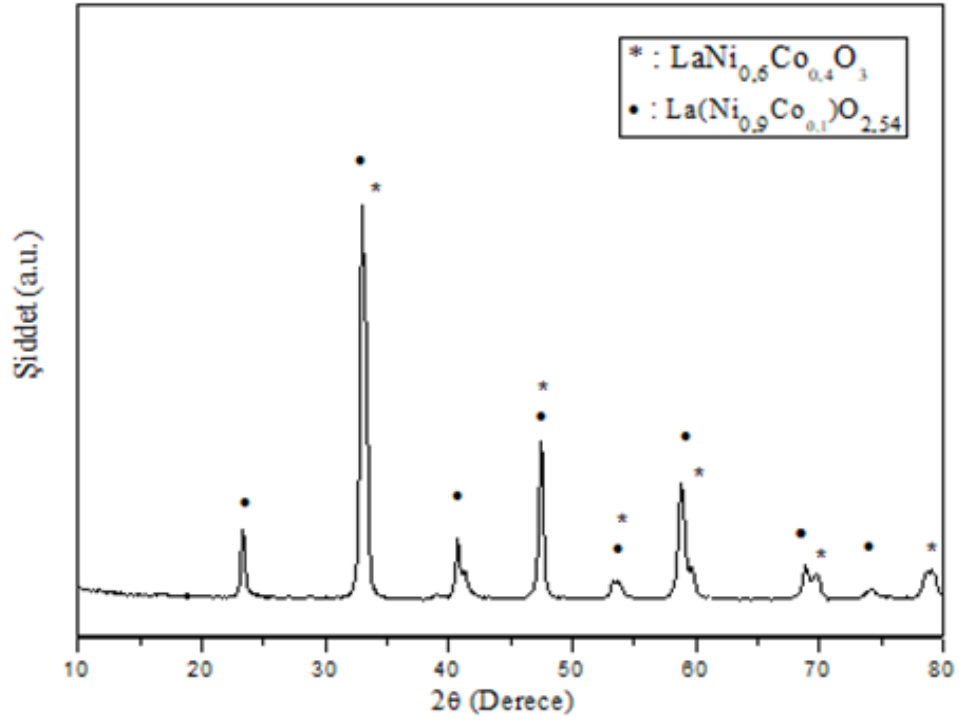
Şekil 4.6’da $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 22,9^\circ, 40,3^\circ, 40,9^\circ, 53,4^\circ, 58,4^\circ, 59,3^\circ, 68,4^\circ, 69,4^\circ, 78,2^\circ$ ve $78,8^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 32-0296) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, $2\theta = 47,1^\circ, 73,8^\circ$ ve $74,8^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 89-4585) $\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_{2,54}$ perovskit yapısı ile örtüşmektedir.



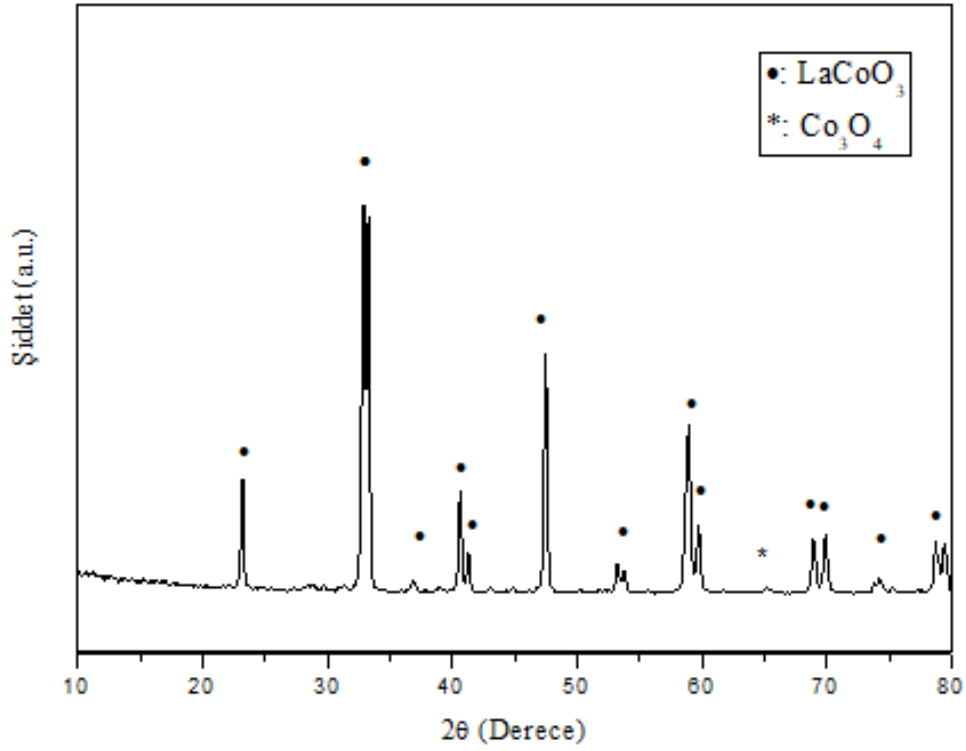
Şekil 4.6: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ için XRD grafiği.

Şekil 4.7’de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 33^\circ, 47,5^\circ, 53,3^\circ, 58,8^\circ, 69,8^\circ$ ve $78,8^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 32-0296) $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, $2\theta = 23,3^\circ, 33^\circ, 40,7^\circ, 47,5^\circ, 53,3^\circ, 58,8^\circ, 68,9^\circ$ ve $74,3^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 89-4585) $\text{La}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}_{2,54}$ perovskit yapısı ile örtüşmektedir.

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülünde $x=1$ kompozisyonu ile ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülünde $x=0$ kompozisyonu ile elde edilen perovskit yapısı LaCoO_3 ’tür. Bu yapının grafiği tez çalışmasının 4.2.1 bölümünde, Şekil 4.8’de her iki genel formül için ortak olarak verilmiştir. Şekil 4.8’de LaCoO_3 numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 23,2^\circ, 32,9^\circ, 36,9^\circ, 40,6^\circ, 41,3^\circ, 47,5^\circ, 53,2^\circ, 58,9^\circ, 59,7^\circ, 68,9^\circ, 69,9^\circ, 74,2^\circ$ ve $78,7^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 48-0123) LaCoO_3 , $2\theta = 65,2^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 42-1467) Co_3O_4 perovskit yapısı ile örtüşmektedir.



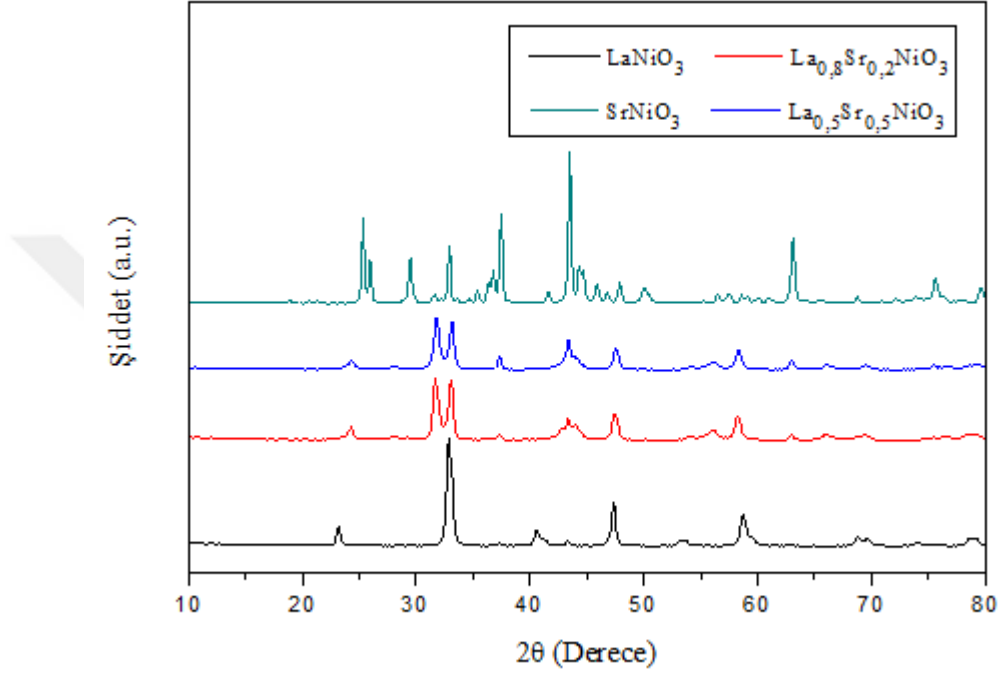
Şekil 4.7: $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ için XRD grafiği.



Şekil 4.8: LaCoO_3 için XRD grafiği.

4.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörler $x=0$ için LaNiO_3 , $x=0,2$ için $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$, $x=0,5$ için $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ ve $x=1$ için SrNiO_3 'tür. Şekil 4.9'da bu yapıya sahip tüm katalizörlerin XRD analizi sonuçları verilmiştir.

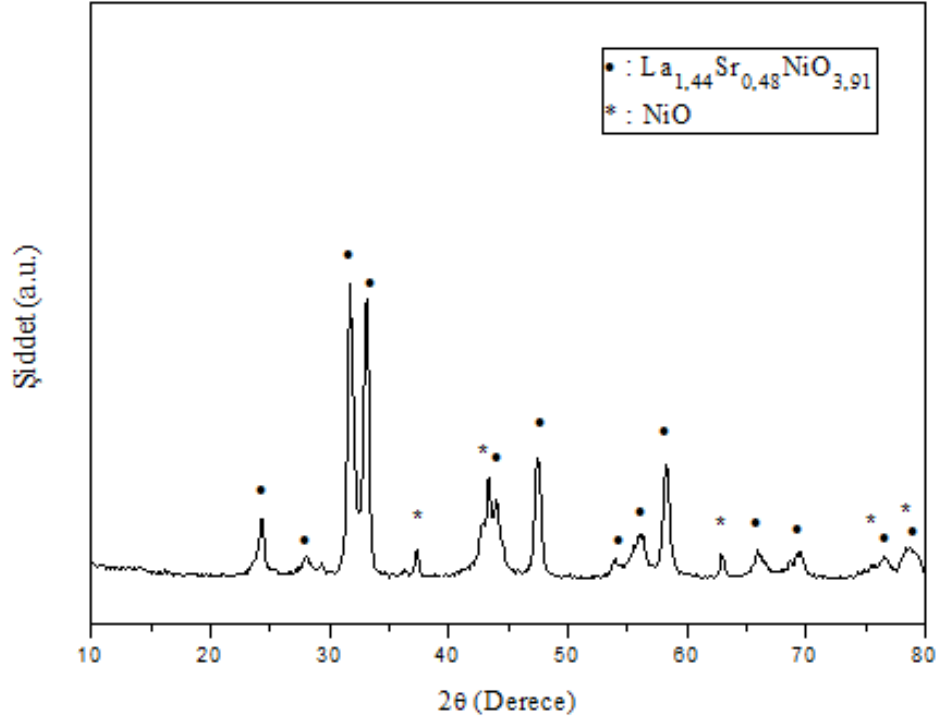


Şekil 4.9: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.

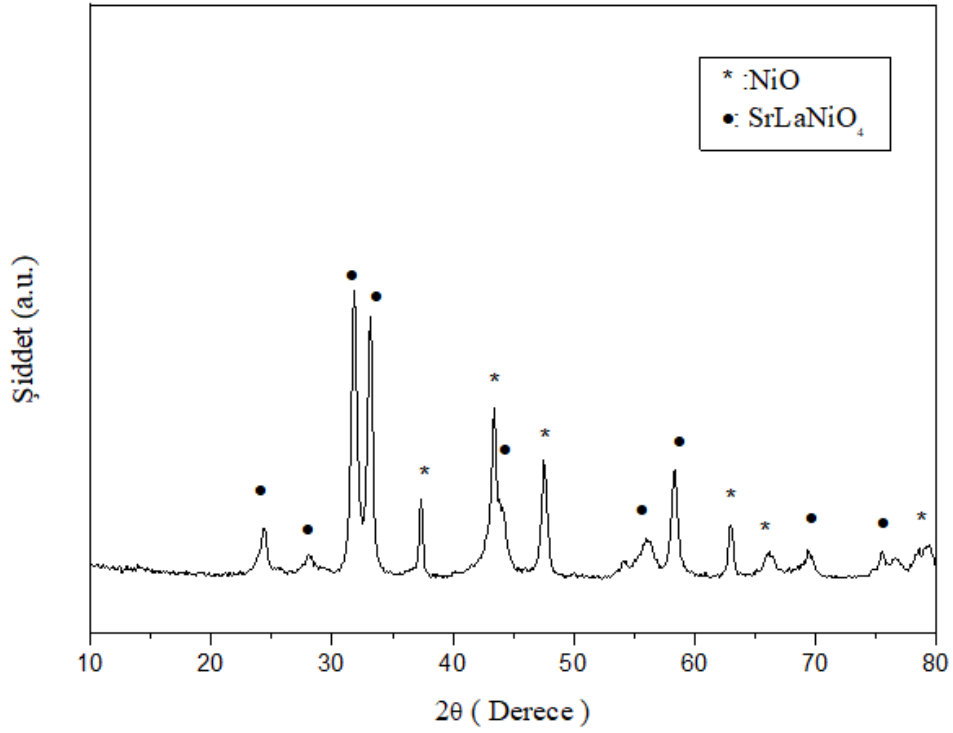
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerden $x=0$ kompozisyonuna sahip LaNiO_3 numunesine ait XRD grafiği bölüm 4.2.1'de Şekil 4.5'te sunulmuştur. Bu sebeple bu bölümde tekrar verilmemiştir.

Şekil 4.10'da $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta=24,3^\circ, 28,1^\circ, 31,7^\circ, 33,1^\circ, 44^\circ, 47,4^\circ, 54^\circ, 56,1^\circ, 58,3^\circ, 65,9^\circ, 76,6^\circ$ ve $78,7^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 81-2086) $(\text{La}_{1,44}\text{Sr}_{0,48})\text{NiO}_{3,91}$, $2\theta=37,3^\circ, 43,4^\circ, 62,9^\circ, 76,6^\circ$ ve $78,7^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 89-5881) NiO yapısı ile örtüşmektedir.

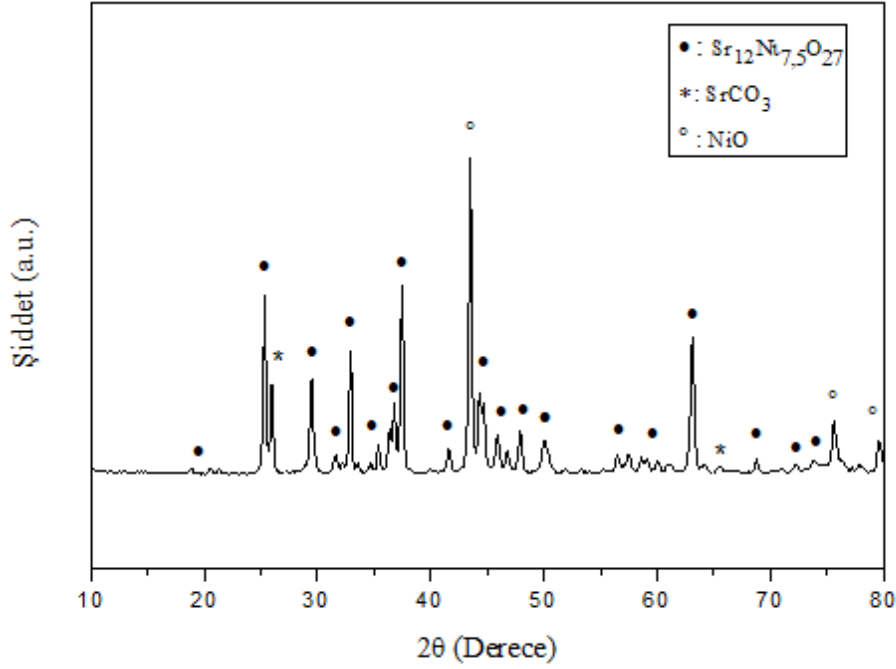
Şekil 4.11'de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta=24,4^\circ, 28^\circ, 31,8^\circ, 33,2^\circ, 43,4^\circ, 56^\circ, 58^\circ, 69,4^\circ, 75,5^\circ$ ve $76,6^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 71-1290) SrLaNiO_4 , $2\theta=37,4^\circ, 43,4^\circ, 47,5^\circ, 63^\circ, 66,2^\circ$ ve $78,5^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 89-5881) NiO yapısı ile örtüşmektedir.



Şekil 4.10: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ için XRD grafiği.



Şekil 4.11: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_3$ için XRD grafiği.



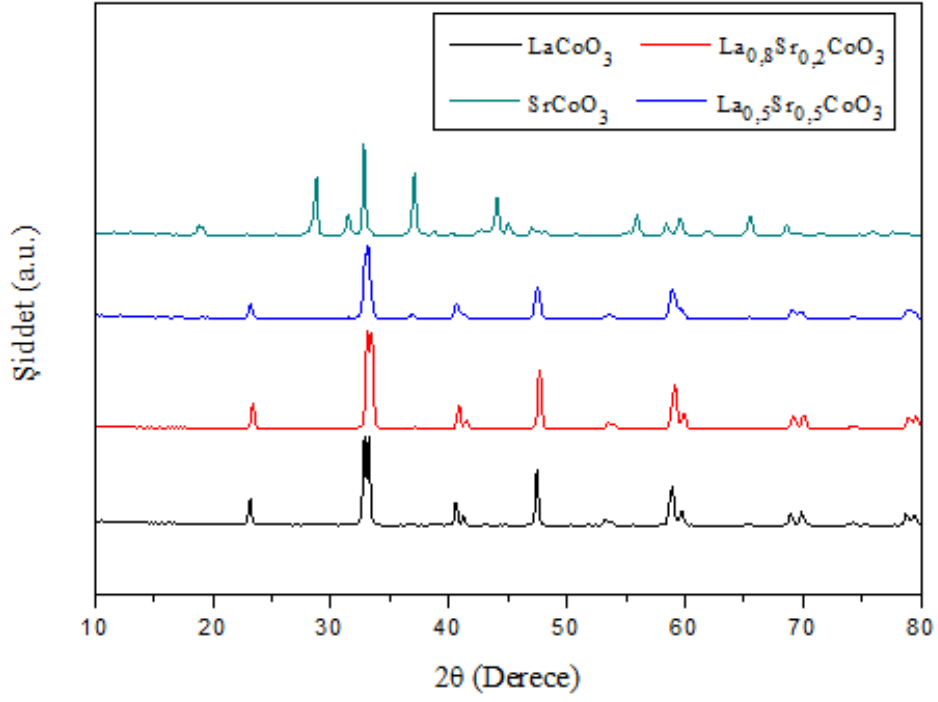
Şekil 4.12: SrNiO₃ için XRD grafiği.

Şekil 4.12’de SrNiO₃ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 18,9^\circ, 25,4^\circ, 29,5^\circ, 32,9^\circ, 34,7^\circ, 36,8^\circ, 37,5^\circ, 41,6^\circ, 44,3^\circ, 45,9^\circ, 46,8^\circ, 50,1^\circ, 58,6^\circ, 60,9^\circ, 68,8^\circ, 73,8^\circ$ ve $75,6^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 82-1860) Sr₁₂Ni_{7,5}O₂₇ yapısı ile, $2\theta = 26^\circ$ ve $65,6^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 74-1491) SrCO₃ yapısı ile, $2\theta = 43,5^\circ, 75,6^\circ$ ve $79,6^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 44-1159) NiO yapısı ile örtüşmektedir.

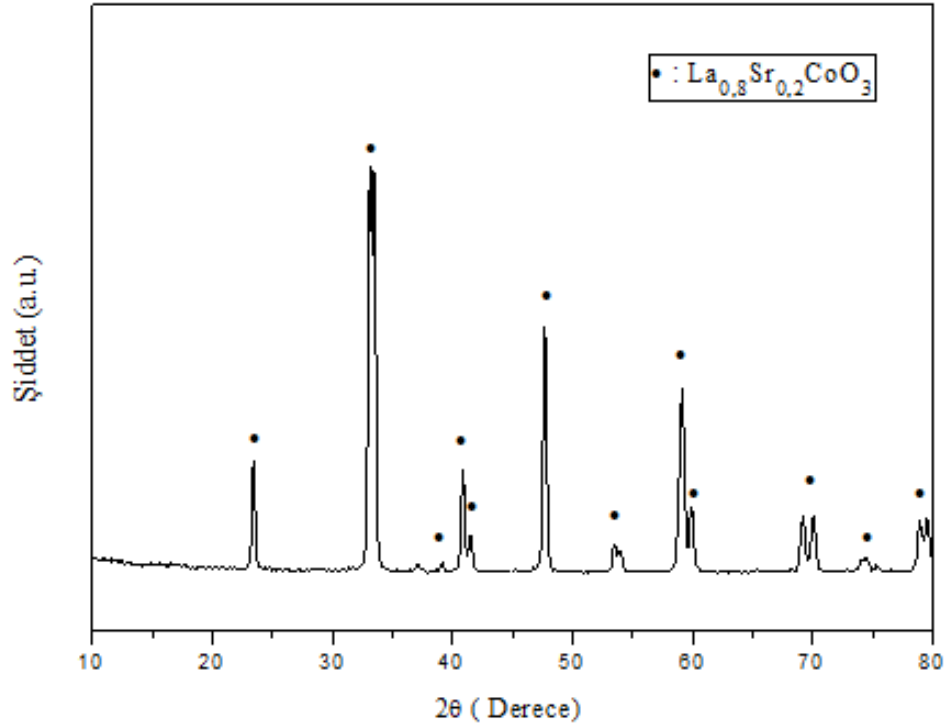
4.2.3. La_{1-x}Sr_xCoO₃ Perovskit Yapısına Sahip Katalizörlerin XRD Sonuçları

La_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskit yapısına sahip katalizörler $x=0$ için LaCoO₃, $x=0,2$ için La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃, $x=0,5$ için La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ ve $x=1$ için SrCoO₃’tür. Şekil 4.13’te bu yapıya sahip tüm katalizörlerin XRD analizi sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.14’de La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 23,4^\circ, 33,5^\circ, 39,1^\circ, 40,9^\circ, 41,5^\circ, 47,7^\circ, 53,9^\circ, 59,1^\circ, 70,1^\circ, 74,4^\circ$ ve $79,5^\circ$ ’de (JSPDS Card No: 87-1079) La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ perovskit yapısı ile örtüşmektedir.

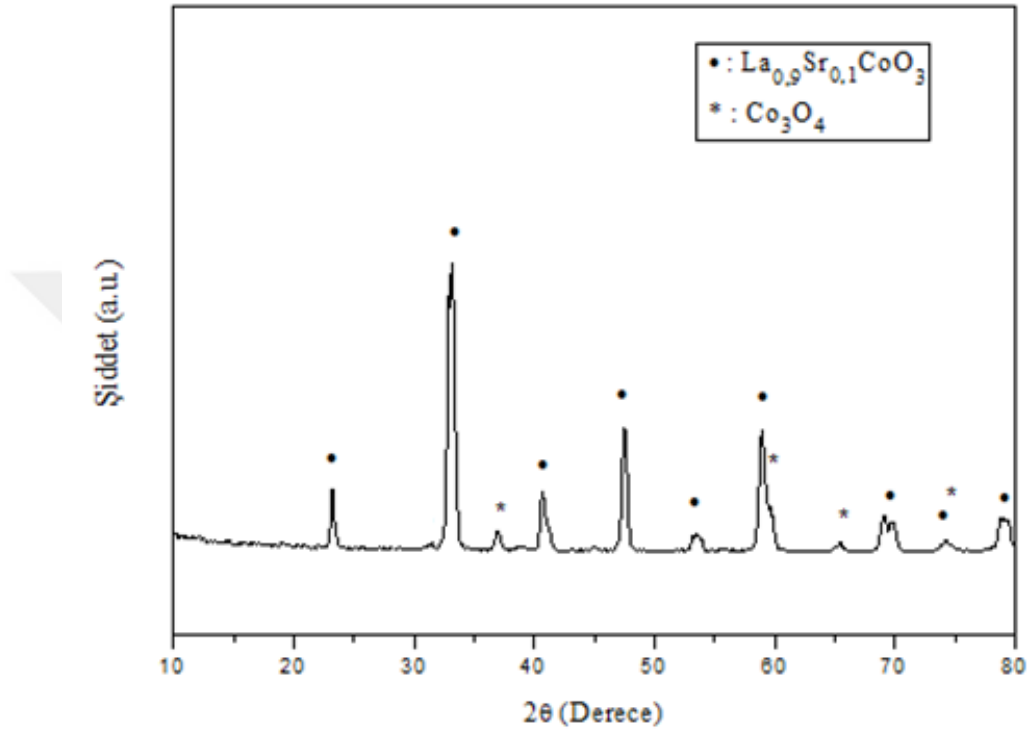


Şekil 4.13: La_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin XRD grafikleri.



Şekil 4.14: La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ için XRD grafiği.

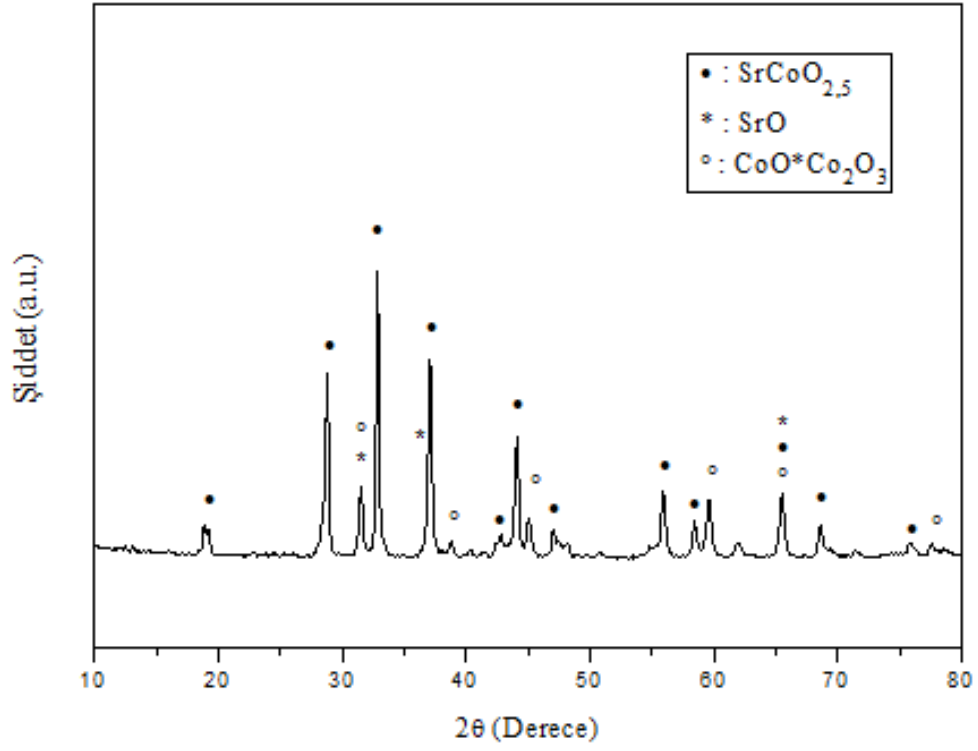
Şekil 4.15'te $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 23,2^\circ, 33,1^\circ, 40,7^\circ, 47,6^\circ, 53,5^\circ, 58,9^\circ, 69,1^\circ, 69,8^\circ, 74,2^\circ, 79^\circ$ ve $79,4^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 36-1392) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ perovskit yapısı ile, $2\theta = 37^\circ, 59,6^\circ, 65,5^\circ$ ve $74,8^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 74-1656) Co_3O_4 yapısı ile örtüşmektedir.



Şekil 4.15: $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ için XRD grafiği.

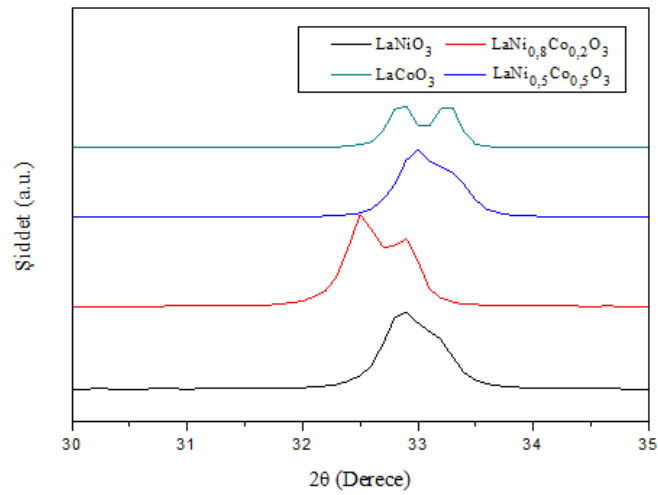
Şekil 4.16'da SrCoO_3 numunesinin XRD grafiği tek başına açıkça verilmiştir. $2\theta = 18,8^\circ, 28,8^\circ, 32,8^\circ, 37,1^\circ, 42,8^\circ, 44,1^\circ, 47^\circ, 55^\circ, 58,4^\circ, 65,5^\circ, 68,6^\circ$ ve $75,9^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 48-0875) $\text{SrCoO}_{2,5}$ perovskit yapısı ile, $2\theta = 31,5^\circ, 37,1^\circ$ ve $65,5^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 27-1304) SrO yapısı ile, $2\theta = 31,5^\circ, 45^\circ, 59,6^\circ, 65,5^\circ$ ve $77,6^\circ$ 'de (JSPDS Card No: 2-1079) $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ yapısı ile örtüşmektedir.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerden $x=0$ kompozisyonuna sahip LaCoO_3 numunesine ait XRD grafiği bölüm 4.2.1'de Şekil 4.8'de sunulmuştur. Bu sebeple bu bölümde tekrar verilmemiştir.



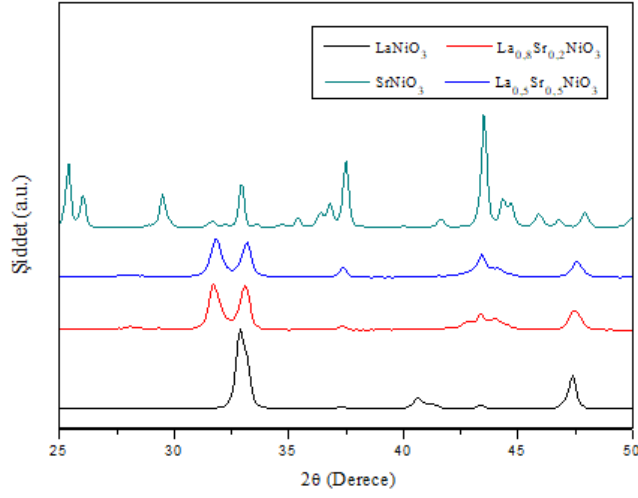
Şekil 4.16: SrCoO₃ için XRD grafiği.

4.2.4. Bileşen Oranlarına Göre Pik Kaymaları



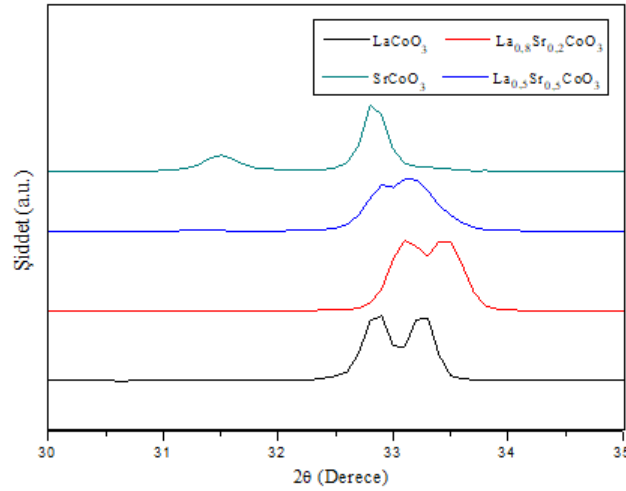
Şekil 4.17: LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskit yapısına ait 2θ= 30-35° arası XRD grafiği.

LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskit yapısına sahip katalizörlerin Ni ve Co elementlerinin artma/azalma oranına bağlı olarak 2θ= 30-35°'de gerçekleşen pik kaymaları Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.18: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına ait $2\theta= 25\text{-}50^\circ$ arası XRD grafiği.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerin La ve Sr elementlerinin artma/azalma oranına bağlı olarak $2\theta= 25\text{-}50^\circ$ 'de gerçekleşen pik kaymaları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.19: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit yapısına ait $2\theta= 30\text{-}35^\circ$ arası XRD grafiği.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit yapısına sahip katalizörlerin La ve Sr elementlerinin artma/azalma oranına bağlı olarak $2\theta= 25\text{-}50^\circ$ 'de gerçekleşen pik kaymaları Şekil 4.19'da verilmiştir.

4.3. DEBBY-SCHERRER DENKLEMİNE GÖRE KRİSTALİT BOYUTLARI

Poliol yöntemiyle hazırlanan $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit yapıları katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrası kristalit büyüklükleri bölüm 3.3.2.'de verilen Debby-

Sherrer Denklemi (3.2) yardımı ile hesaplanmış ve kristalit boyutları sırasıyla Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.1: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.

Katalizör Adı	Kristalit Boyutu (nm)
LaNiO_3	16,64
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	19,60
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	16,97
LaCoO_3	25,98

Tablo 4.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.

Katalizör Adı	Kristalit Boyutu (nm)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	24,87
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	15,16
SrCoO_3	34,74

Tablo 4.3: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait kristalit boyutları.

Katalizör Adı	Kristalit Boyutu (nm)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$	15,49
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	16,01
SrNiO_3	30,18

4.4. ICP-MS ANALİZİ SONUÇLARI

Tablo 4.4'te $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri, Tablo 4.5'te $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri, Tablo 4.6'da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit

katalizörlerine ait ICP-MS verileri teorik kompozisyon ile karşılaştırmalı olarak tablo halinde yer almaktadır.

Tablo 4.4: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.

Katalizör Adı	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
LaNiO_3	La: %56,6; Ni: %23,9	La: %58,3; Ni: %29,8
LaCoO_3	La: %56,5; Co: %24	La: %45,8; Co: %21,2
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	La: %56,6; Ni: %19,1; Co: %4,8	La: %55,1; Ni: %18,6; Co: %4,4
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	La: %56,5; Ni: %11,94; Co: %11,9	La: %56,4; Ni: %11,6; Co: %10,7

Tablo 4.5: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.

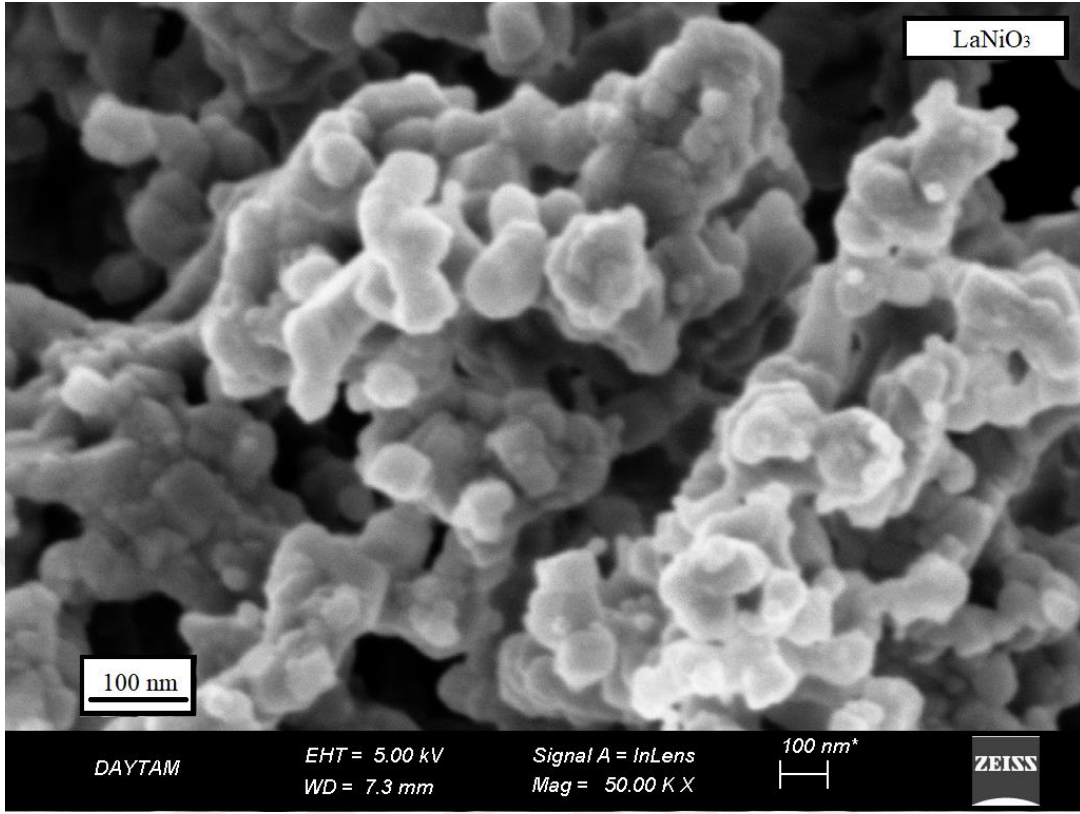
Katalizör Adı	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$	La: %47,2; Sr: %7,5; Ni: 24,9	La: %47,1; Sr: %13,4; Ni: %30,0
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	La: %31,6; Sr: %19,9; Ni: %26,7	La: %36,4; Sr: %7,2; Ni: %36,1
SrNiO_3	Sr: %45,7; Ni: %30,0	Sr: %25,2; Ni: %48,3

Tablo 4.6: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri.

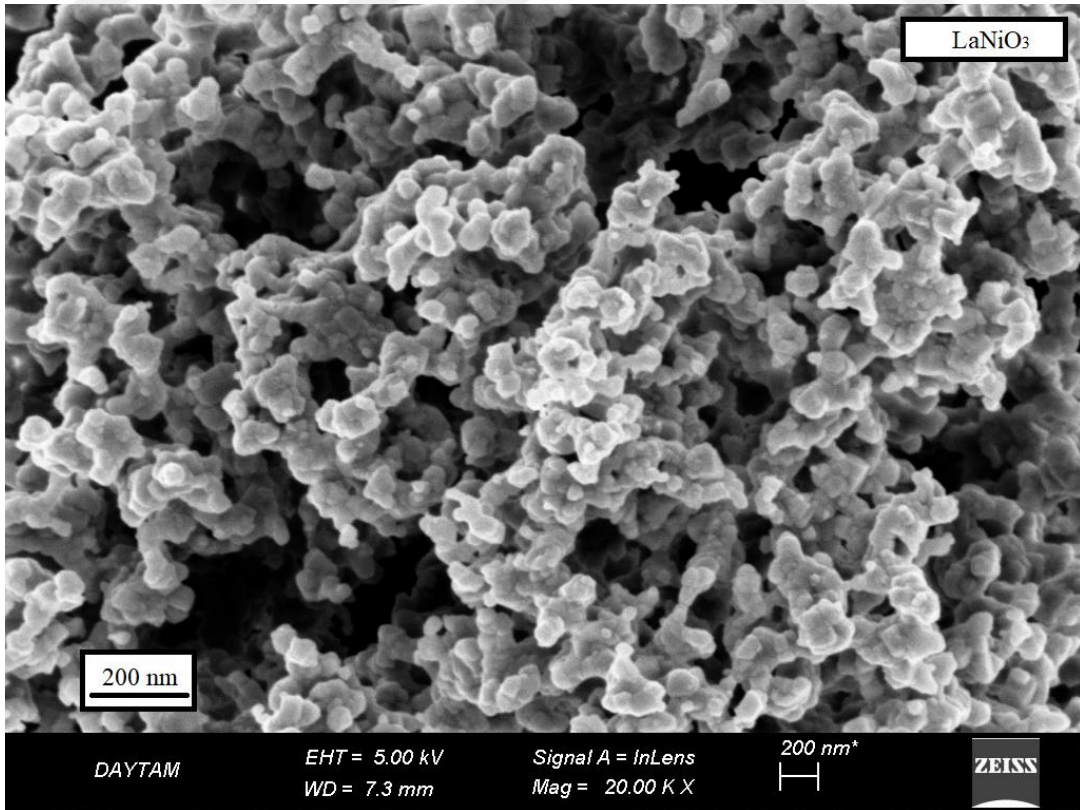
Katalizör Adı	Teorik Kompozisyon	Gerçek Kompozisyon
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	La: %42,5; Sr: %6,7; Co: %22,5	La: %47,1; Sr: %0,8; Co: %24,2
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	La: %31,5; Sr: %19,9; Co: %26,8	La: %44,3; Sr: %2,1; Co: %30,4
SrCoO_3	Sr: %45; Co: %30,2	Sr: %25,2; Co: %48,3

4.5. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

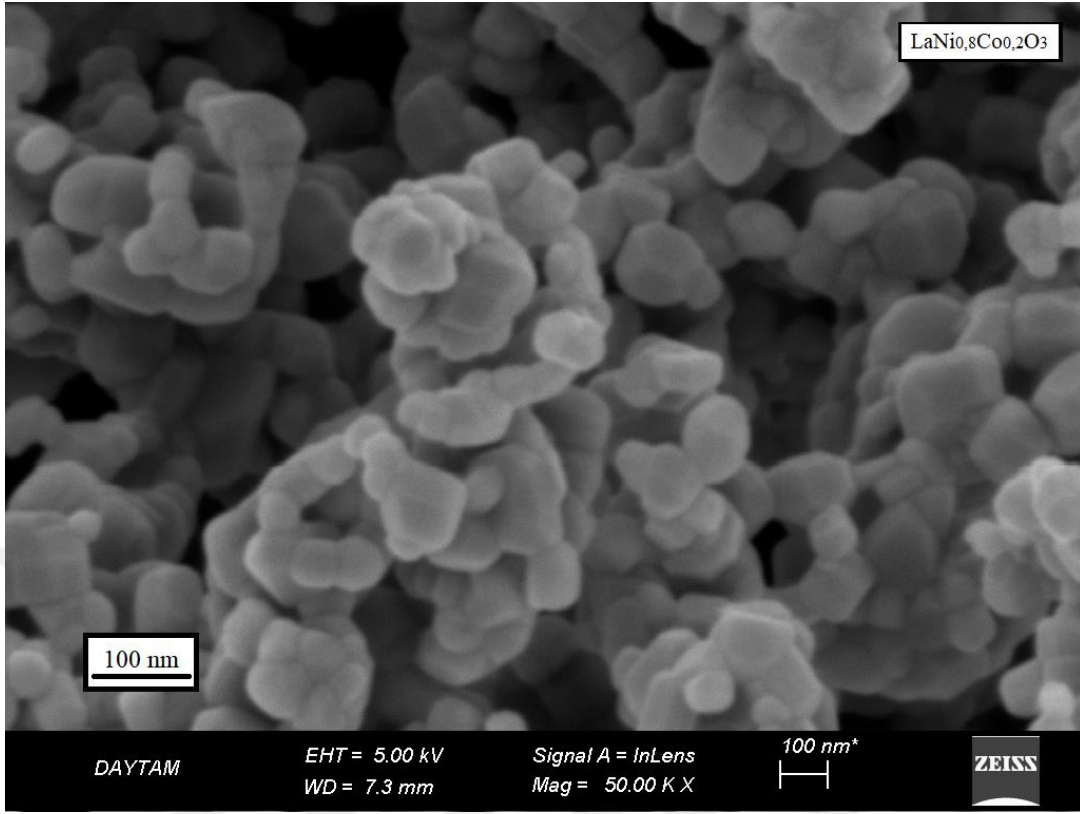
Kalsinasyon sonrası katalizör örneklerinin taramalı elektron mikroskobu ile morfolojileri incelenmiştir. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formüllerine ait örnekler için ilgili SEM görüntüleri Şekil 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29'da sunulmuştur.



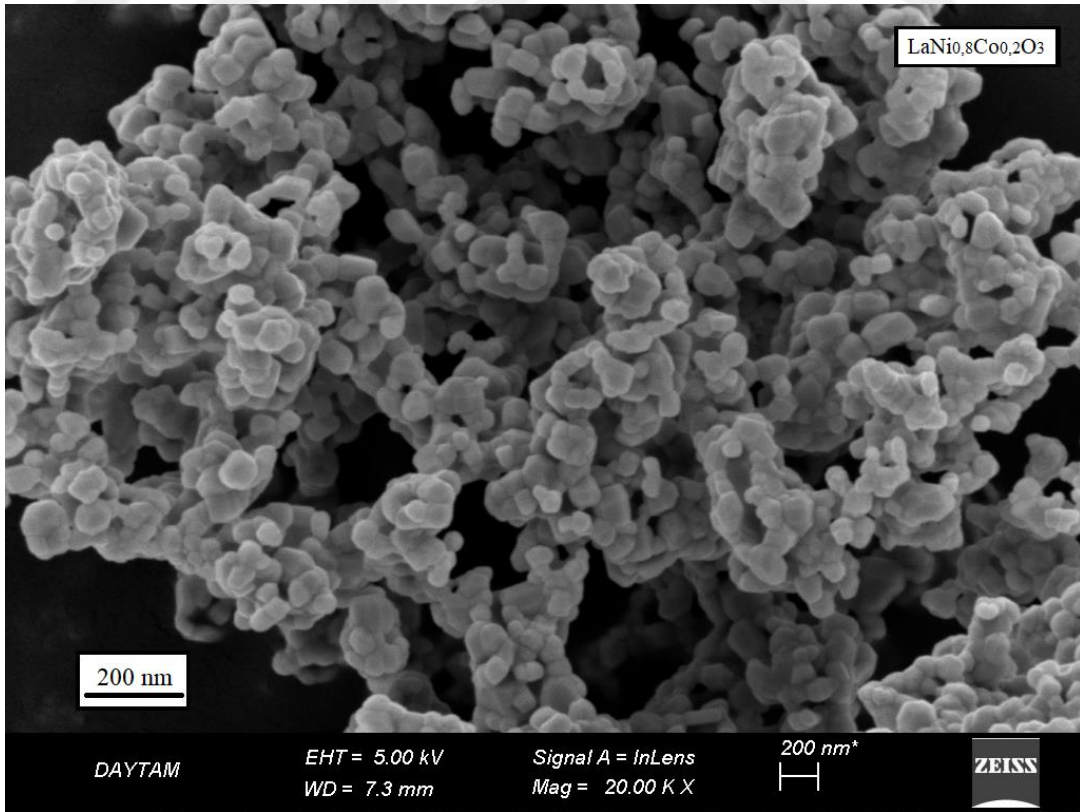
Şekil 4.20: LaNiO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüsü (x50.00K).



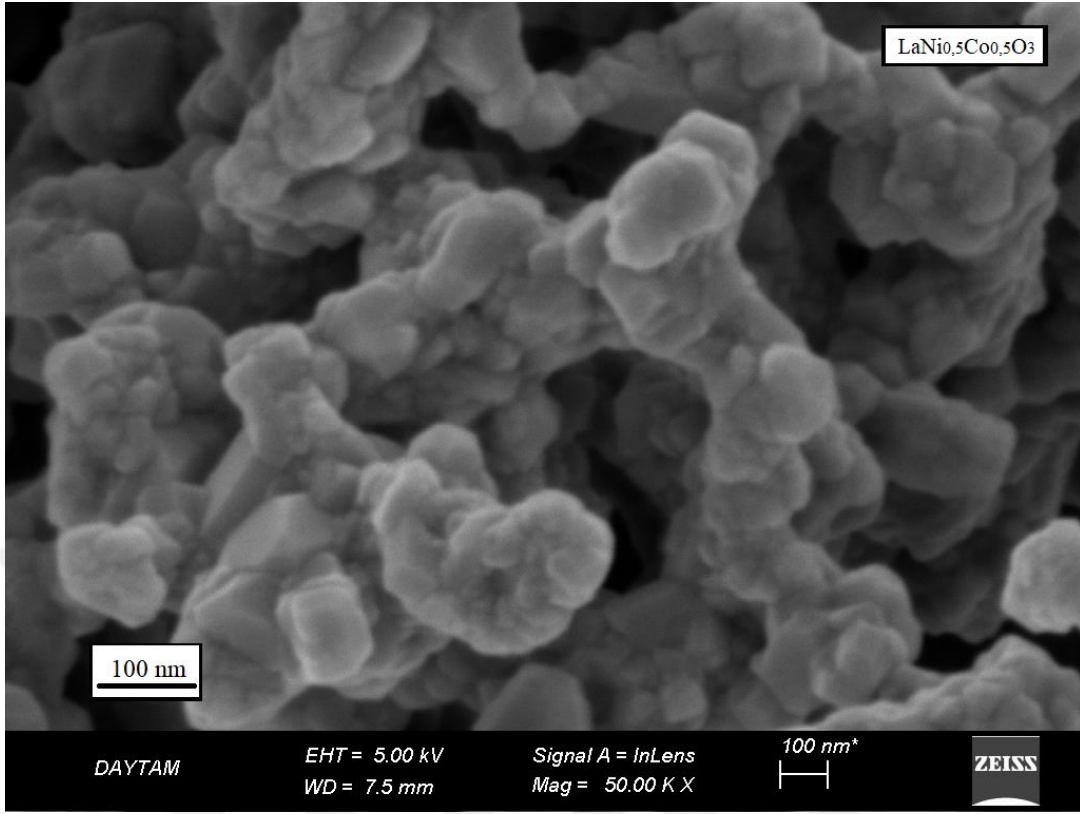
Şekil 4.21: LaNiO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüsü (x20.00K).



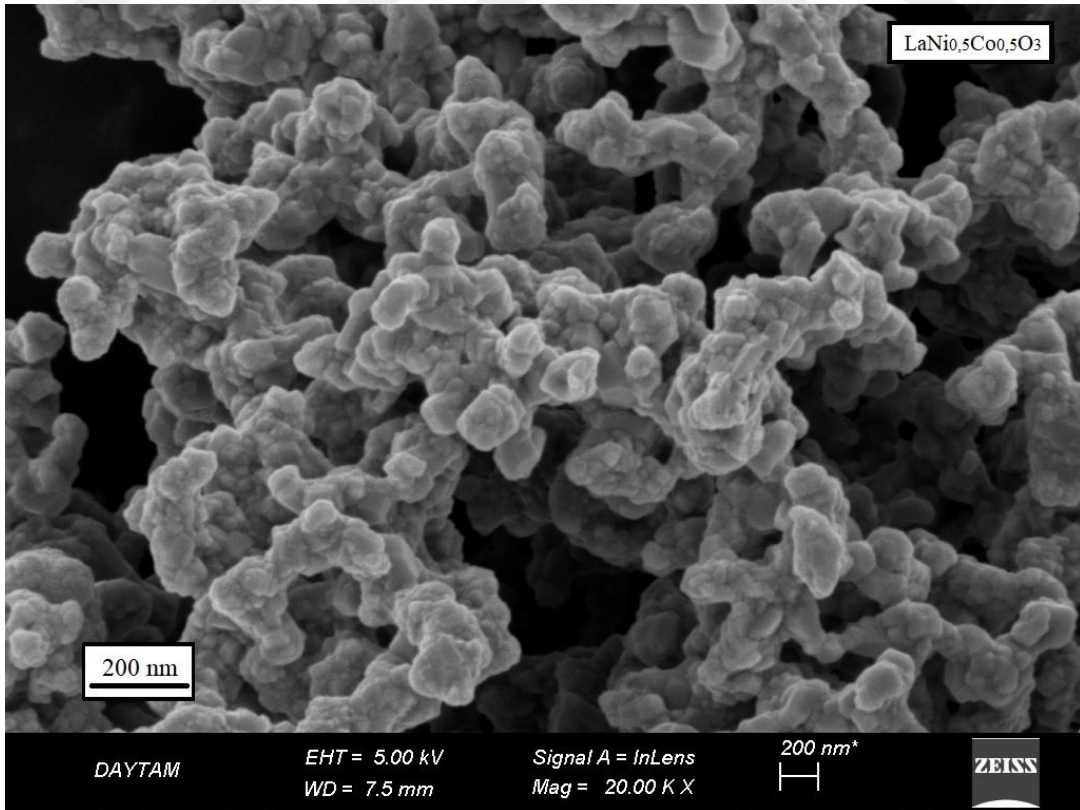
Şekil 4.22: LaNi_{0.8}Co_{0.2}O₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).



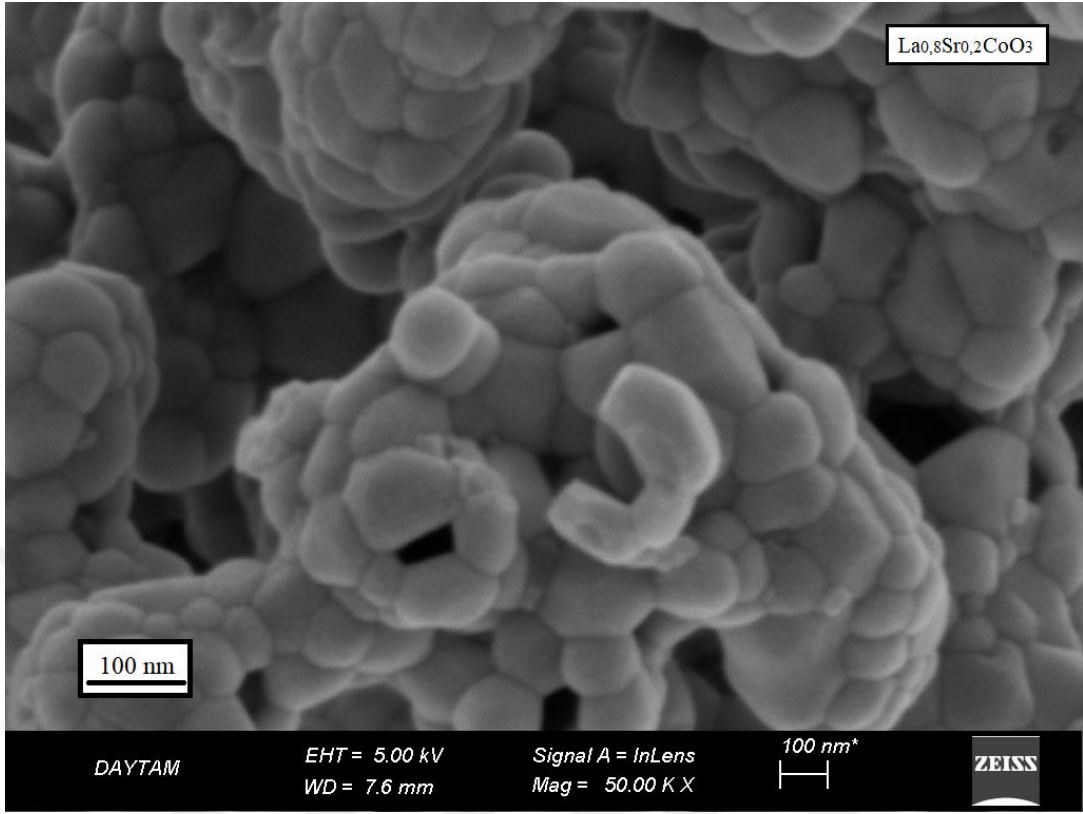
Şekil 4.23: LaNi_{0.8}Co_{0.2}O₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).



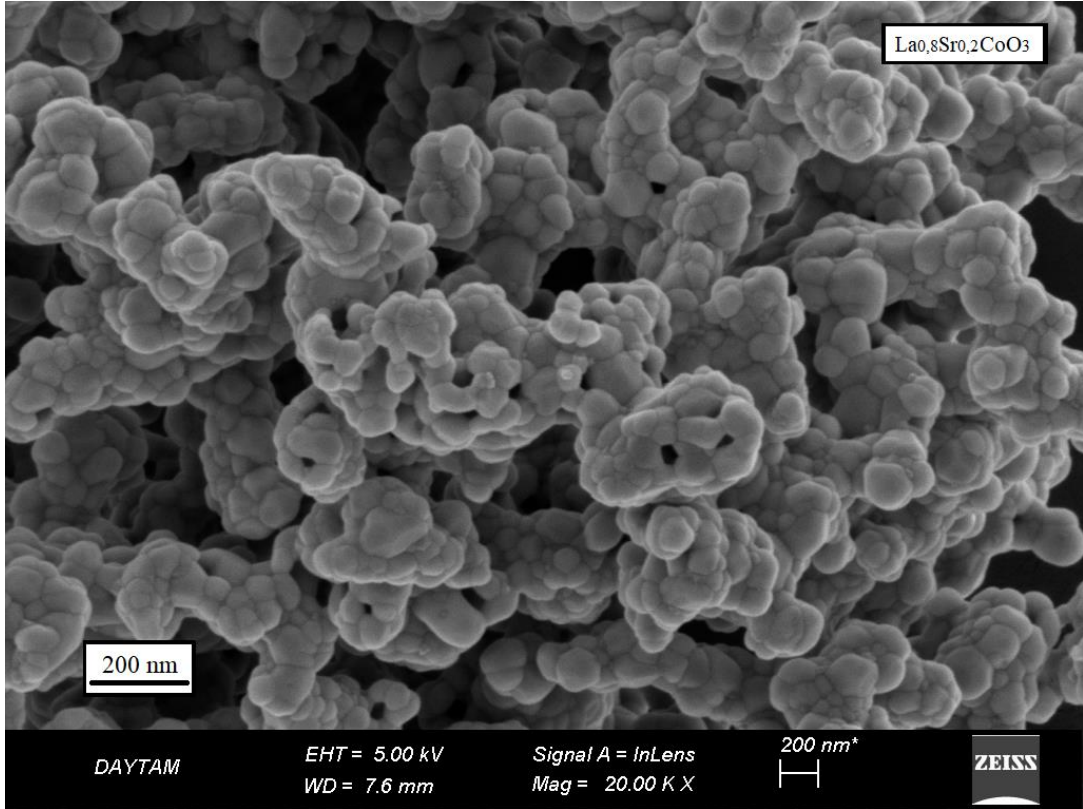
Şekil 4.24: LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).



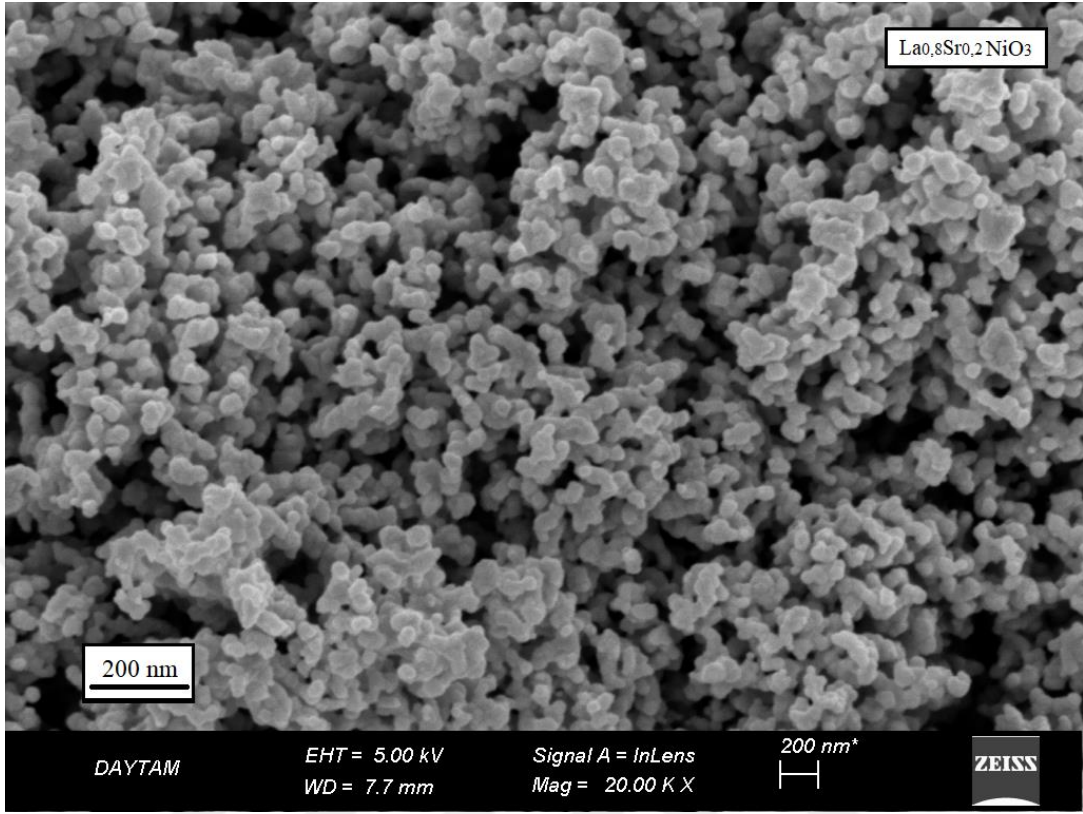
Şekil 4.25: LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).



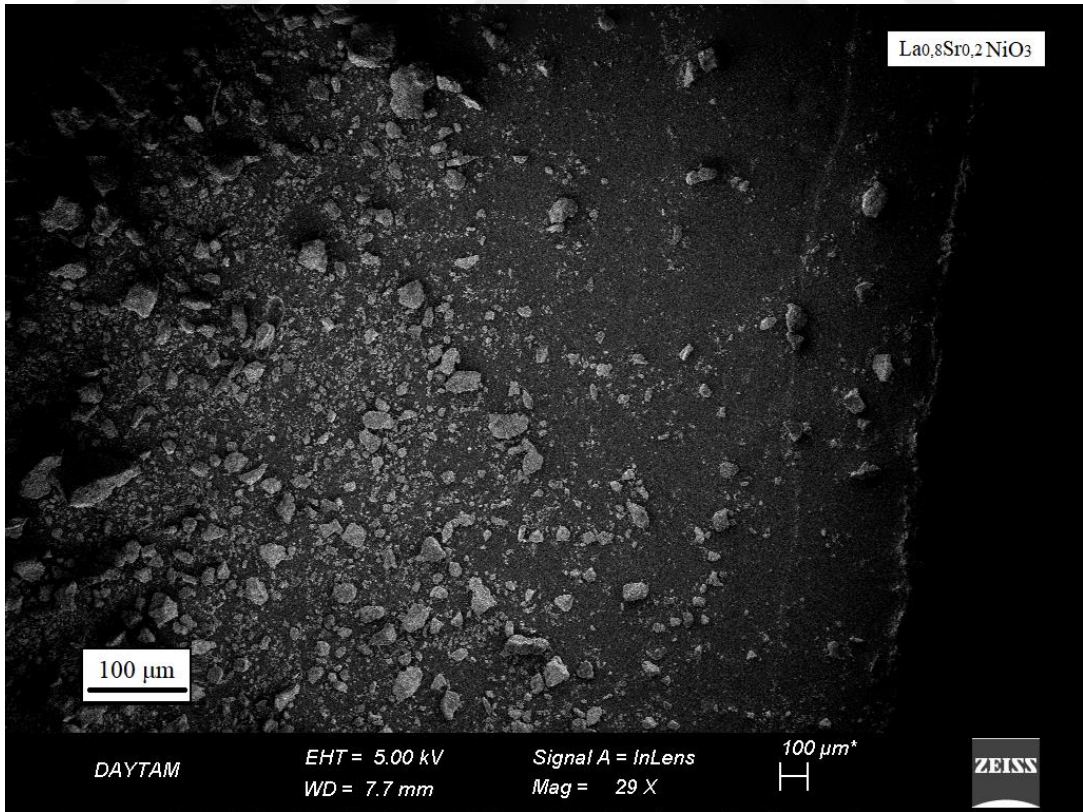
Şekil 4.26: La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x50.00K).



Şekil 4.27: La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).



Şekil 4.28: La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x20.00K).



Şekil 4.29: La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃ perovskit yapısına ait SEM görüntüleri (x29).

4.5.1. Parçacık Büyüklükleri

Kalsinasyon sonrası katalizör örneklerinin taramalı elektron mikroskobu ile incelenen ve Şekil 4.21, 4.23, 4.25, 4.27, 4.28’de sunulan morfolojilerinden ImageJ Programı kullanılarak ortalama parçacık büyüklükleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama parçacık büyüklükleri Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4.7: Katalizör örneklerinin nm cinsinden ortalama parçacık büyüklükleri.

Katalizör Adı	Ortalama Parçacık Büyüklüğü (nm)
LaNiO ₃	19,65
LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃	24,02
LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃	31,69
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	30,33
La _{0,8} Sr _{0,2} NiO ₃	14,17

4.7. BET ANALİZİ SONUÇLARI

Hazırlanan perovskit tipi katalizör örneklerinin Quantachrome Instruments Nova 3200e markalı cihaz ile yapılan yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü sonuçları Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10’da sunulmuştur.

Tablo 4.8: LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.

Katalizör Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)
LaNiO ₃	9,01
LaNi _{0,5} Co _{0,5} O ₃	6,92
LaNi _{0,8} Co _{0,2} O ₃	11,20
LaCoO ₃	7,18

Tablo 4.9: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.

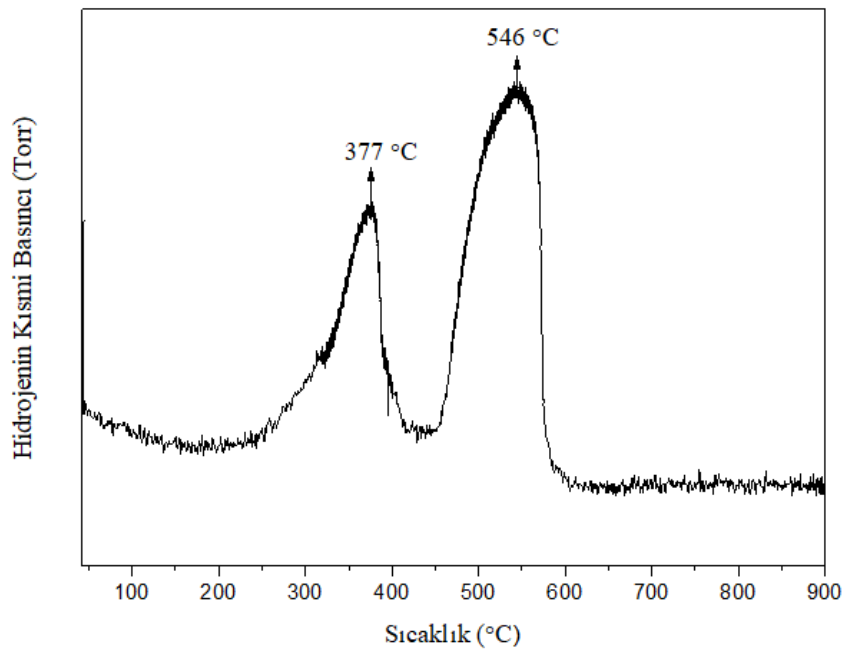
Katalizör Adı	Yüzey Alanı (m^2/g)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$	11,82
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$	12,53
SrNiO_3	11,20

Tablo 4.10: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörlerine ait BET yüzey alanı verileri.

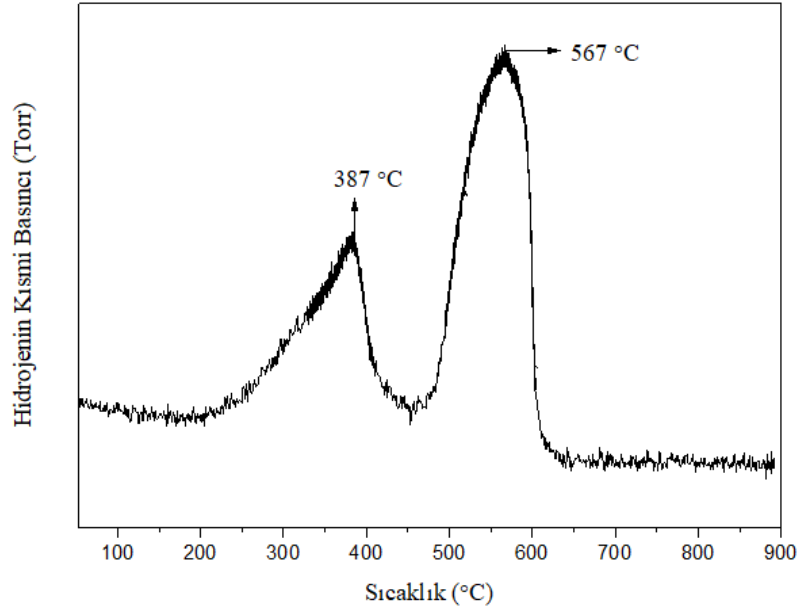
Katalizör Adı	Yüzey Alanı (m^2/g)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	5,30
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	5,42
SrCoO_3	1,86

4.8. SICAKLIK PROGRAMLAMALI İNDİRGEME (TPR) SONUÇLARI

LaNiO_3 katalizörüne ait sıcaklık programlı indirgeme profili Şekil 4.30'da sunulmuştur.

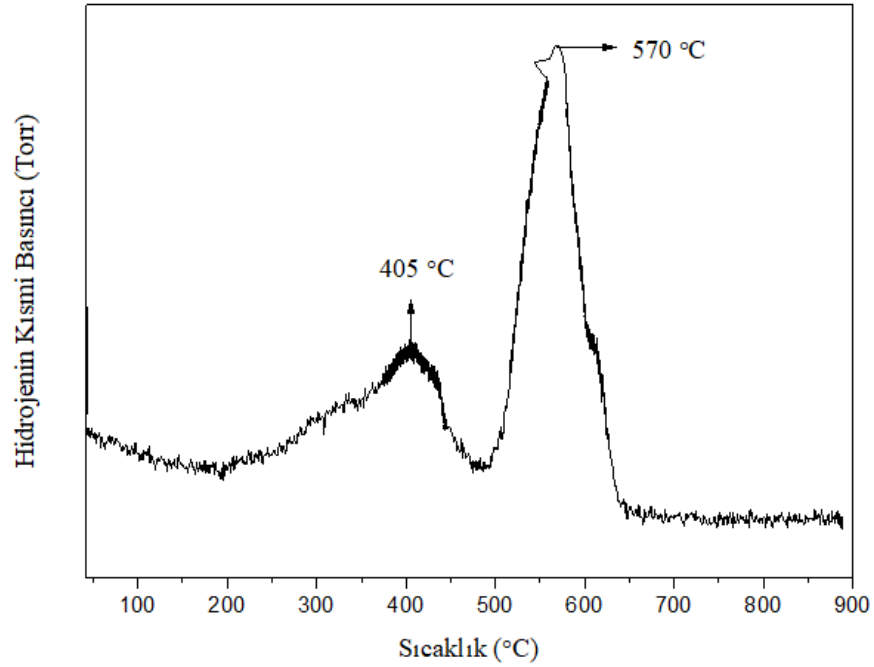
**Şekil 4.30:** LaNiO_3 katalizörüne ait TPR profili.

$\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ katalizörüne ait sıcaklık programlı indirgeme profili Şekil 4.31’de sunulmuştur.



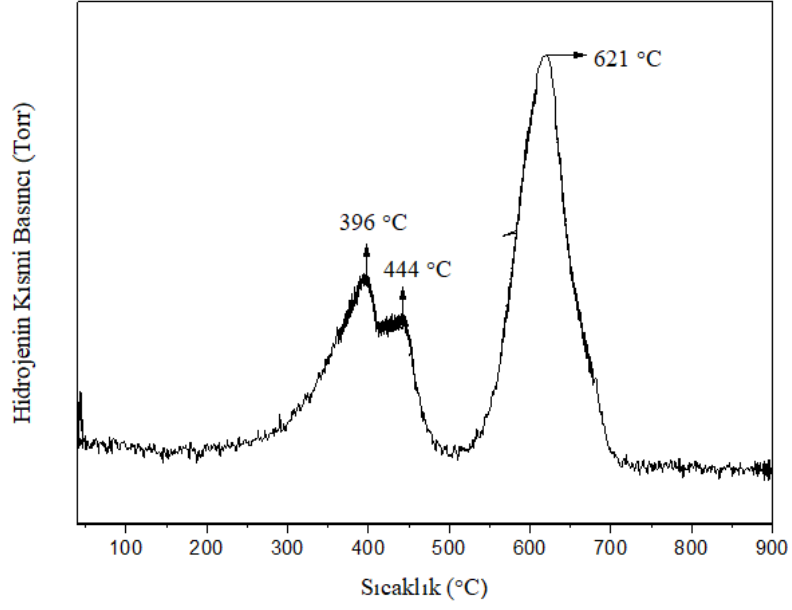
Şekil 4.31: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ katalizörüne ait TPR profili.

$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüne ait sıcaklık programlı indirgeme profili Şekil 4.32’de sunulmuştur.



Şekil 4.32: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüne ait TPR profili.

LaCoO₃ katalizörüne ait sıcaklık programlı indirgeme profili Şekil 4.33'te sunulmuştur.



Şekil 4.33: LaCoO₃ katalizörüne ait TPR profili.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çevresel kaygılarla birlikte petrol kaynaklarını alternatif enerji kaynakları ile ikame etme çalışmalarına olan ilgi artmıştır. Doğal gaz en iyi seçeneklerden biridir ve gelişen teknoloji sayesinde bu hammaddeden daha iyi yararlanılabileceği düşünülmektedir. Günümüzde doğal gaz en çok enerji üretim proseslerinde ve daha yüksek hidrokarbonlar ve oksijenli bileşikler gibi katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ile ilgili alanlarda kullanılmaktadır. Buhar reformlama yöntemi ile doğal gaz endüstriyel olarak dönüştürülür ve farklı H₂/CO oranlarına sahip sentez gazı üretilir. Bunun yanı sıra metanın (POM) kısmi oksidasyonu ve metanın (DRM) kuru reformlanması ile de sentez gazı üretiminde kullanılan alternatif yöntemlerdir. POM, Fischer-Tropsch ve /veya metanol sentezleri için uygun olan 2'ye eşit H₂ / CO molar oranına sahip sentez gazı üreten hafif ekzotermik bir prosesdir.

Soy metaller bazlı katalizörler metanın katalitik kısmi oksidasyonu için hem çok aktif hem de H₂ ve CO oluşumu için seçidir. Ancak düşük kullanılabilirliği ve yüksek maliyeti, soy metal kullanımını zorlaştırır ve bu nedenle alternatif katalizörlerin geliştirilmesi gereklidir. Nikel ve kobalt aktif faz olarak soy metallerin potansiyel bir ikamesidir, ancak reaksiyonda kullanımı sırasında kok oluşumuna nedeni ile deaktivasyona uğrar (Santos ve diğ., 2018).

Perovskite oksitler, yüksek termal ve yapısal kararlılıklarından dolayı CH₄ dönüşüm reaksiyonlarında değerli metallerin potansiyel alternatifleridir. Perovskitler genellikle kararlı bir aktivite sağlar. Perovskite katalizörü için şartların metan yanması üzerinde büyük etkisi vardır. Oksijen indirgeme reaksiyonu katalizörleri olarak perovskite oksitler, her biri çekici katalitik özelliklere yol açan, yapısında güçlü kafes oksijen hareketliliği, oksijen ve aktif metal (nikel/kobalt) elementi göçünü gerçekleştirir.

Perovskit yapısına sahip katalizörlerin sentezi için pek çok yöntem olmasına karşın yukarıda açıklanan gerekçelere ek olarak kristalinitesi yüksek malzeme eldesi, kontrollü yapı ve morfoloji oluşumu ve uygulama pratikliği sebepleriyle üretimde geleneksel katalizör hazırlama yöntemlerinden farklı olarak poliöl yöntemi tercih edilmiştir. Literatür araştırmaları ve yapılan ön denemeler ile poliöl yöntemi çalışma koşulları için optimize edilmiştir. Bunun sonucunda en iyi çalışma koşulları ve en yüksek verim 130 °C'de hidrolizleme ajanı ilavesi ve 180 °C'de 5 saat reaksiyon gerçekleştirilmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen katalizör örneklerinin üç kez 15 dk boyunca 5000 rpm'de santrifüj işlemine tabi tutularak etil alkol ile yıkama ve ayırma

işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöken katalizör numuneleri bir gece boyunca 80°C 'de ortalama 15 saatlik kurutma ve ardından TGA analizine tabi tutulmuştur. TGA sonucunda 800 °C'de kalsinasyon işlemi yapılacağı anlaşılmış ve 6 saat 800 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen numunelere sırasıyla kristal faz tayinleri için XRD, teorik ve gerçek kompozisyonların karşılaştırılması için ICP-MS, yüzey morfolojisi ve partikül büyüklüğü için SEM ve yüzey alanı tayini için BET karakterizasyon yöntemleri uygulanmış ve son olarak TPR ile katalizörlerin reaksiyon öncesi gerekli olan indirgenme sıcaklıkları belirlenmiştir.

TG/DTA cihazı ile 40-900 °C aralığında 10°C/dk sıcaklık artışı ile termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Benzer deney koşulları diğer numuneler için de uygulanmış ve benzer eğriler kaydedilmiş bu yüzden her seriden birer adet örnek seçilmiştir. 800 °C'den sonra herhangi bir ağırlık kaybı tespit edilmediği için örnekler bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Termogramlar incelendiğinde üç aşamada gerçekleşen ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığından 200 °C civarında başlangıç tuzlarının yapısından gelen ve destile su ilavesinden kaynaklanan H₂O moleküllerinin buharlaştığı ve asetat yapılarının bozunduğu, 245 °C civarında yıkama sonrası bakiye dietilen glikolün bozunduğu, 800 °C'ye kadar uçuculuğu yüksek olan yan maddelerin bozunduğu ve bu sıcaklıktan itibaren belirgin bir kütle kaybı yaşanmadığı tespit edilmiştir. Khalil ve Wahba (2016) sol jel yöntemiyle hazırladıkları La_{1-x}Sr_xNiO₃, x= 0; 0,3; 0,5; 0,8 ve 1 perovskit yapıları için TG eğrilerini incelediklerinde ekzotermik dönüşümlerin baskın olduğunu, 60-150 °C arasında su kaybı ve 440-600 °C arasında organik uçucuların uzaklaştığını, 800 °C'den itibaren anlamlı termal değişikliklerin olmadığını kaydetmiştir.

Katalizörlere ait XRD sonuçları incelendiğinde, Khalil ve Wahba (2016) çalışmalarına benzer şekilde tüm katalizörlerde 2θ: 31°-32°-33°'de yüksek yoğunluklu tepe noktaları gözlenmiştir.

Bu çalışmaya benzer olarak, Chrzan ve diğ. (2017) yaptığı çalışmalarında LaNi_{1-x}Co_xO₃ yapısına sahip perovskitlerde Co miktarı arttıkça maksimum pikin biraz daha büyük açığa kaydığını tespit etmiştir. Bu çalışmada LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskit yapısında Ni miktarı azalıp Co miktarı arttıkça en yoğun pikte çatallaşma, La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskit yapısında La miktarı azalıp Sr miktarı arttıkça en yoğun pikte çatallaşma ve Sr'nin perovskit yapısına zor katıldığı bu sebeple istenmeyen fazların arttığı, La_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskit yapısında La miktarı azalıp Sr miktarı arttıkça en yoğun pikte çatallaşmanın azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre piklerde görülen çatallaşma Sr ve Co miktarı arttıkça artmaktadır.

Rangel ve diğ.'nin (2005) sitrat öncüllerinin termal ayrışması yöntemi ile hazırladığı $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $x=0,0; 0,3; 0,5$ ve $1,0$ perovskitlerinin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmesinin ardından gerçekleştirdiği XRD analizi sonucunda maksimum pikleri $30\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da poliol yöntemiyle hazırlanan $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $x=0,0; 0,2; 0,5$ ve $1,0$ perovskitlerinin XRD grafiği incelendiğinde maksimum piklerin $30\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğu gözlemlenmiştir. Pedrosa ve diğ. (2010) polimerik prekürsör ve şelatlama prekürsör yöntemleri ile hazırlayıp $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine ettiği $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0,4 < x < 0,6$; $x=1$) numunelerinden olan $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit yapısının XRD grafiğinde en yoğun tepe noktalarını $2\theta = 33,1^\circ, 47,4^\circ$ ve $59,5^\circ$ 'de, LaNiO_3 ve LaCoO_3 perovskit yapıları için $2\theta = 32,4^\circ, 46,7^\circ$ ve $58,1^\circ$ 'de kaydetmiştir. Bu çalışmada Pedrosa ve diğ.'nin (2010) sonuçlarına çok benzer olarak $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ perovskit yapısı için $2\theta = 33,01^\circ, 47,5^\circ$ ve $58,8^\circ$ 'de, LaNiO_3 perovskit yapısı için $2\theta = 32,9^\circ, 47,3^\circ$ ve $58,8^\circ$ 'de, LaCoO_3 perovskit yapısı için $2\theta = 32,9^\circ, 47,5^\circ$ ve $58,9^\circ$ 'da en yoğun pikler kaydedilmiştir.

Kawi ve Sutthumporn (2009) yaptığı çalışmalarda $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülüne sahip perovskit yapıları için XRD verileri incelendiğinde artan Sr iyon ilavesine karşın perovskit yapısında azalma ve NiO ile La_2SrO_x gibi karışık oksitlerin varlığında artma gözlemlenmiştir. Benzer şekilde bu çalışmada da $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülüne sahip perovskit yapıları için artan Sr iyon ilavesine karşın düşük sıcaklıklarda perovskit yapısında azalma, farklı karışık oksit oluşumları ve NiO varlığı, SrNiO_3 katalizörüne ait XRD grafiğinde farklı olarak SrCO_3 oluşumu gözlemlenmiştir.

Patel ve diğ. (2012) birlikte çöktürme yöntemini ile $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0,2$) genel formülüne sahip, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörünün XRD analiz sonucunda $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (JCPDS Card No: 36-1393) safsızlığı ile karşılaşmıştır. Bu çalışmada poliol yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit katalizörünün XRD analiz sonucunda herhangi bir yan ürün tespit edilmeden (JSPDS Card No: 87-1079) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ perovskit yapısı ile tam örtüşme gözlemlenmiştir.

Khalil ve Wahba (2016) sol jel yöntemiyle hazırladıkları $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, $x=0, 0,3, 0,5, 0,8$ ve 1 perovskit yapılarının kristalit boyutlarını LaNiO_3 için $39,6\text{ nm}$, $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiO}_3$ için $57,3\text{ nm}$, $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiO}_3$ için $55,6\text{ nm}$, $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{NiO}_3$ için $44,11\text{ nm}$, SrNiO_3 için $>100\text{ nm}$ olarak hesaplamıştır. Khalil ve Wahba'nın (2016) çalışmaları incelendiğinde Sr'li bileşimlerde Sr iyon ilavesi arttıkça kristalit boyutunun azaldığı görülse dahi yine de kristalit boyutları oldukça

büyükür. Bu çalışmada poliöle yöntemiyle hazırlanan $La_{1-x}Sr_xNiO_3$, $x= 0,0; 0,2; 0,5$ ve $1,0$ perovskit yapılarının kristalit boyutlarını $LaNiO_3$ için $16,64$ nm, $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ için $15,49$ nm, $La_{0,5}Sr_{0,5}NiO_3$ için $16,01$ nm ve $SrNiO_3$ için $30,18$ nm olarak hesaplamıştır ve Sr'li bileşimlerde Sr iyon ilavesi arttıkça kristalit boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Her iki çalışmada ortak olan $x=0; 0,5; 0,8$ ve 1 yapıları karşılaştırıldığında, poliöl yöntemi ile hazırladığımız katalizörlerde düşük kristalit boyutuna ulaşılabildiği ve poliöl yönteminin iyi kristaliniteye sahip yapılar oluşturabilmesi avantajı dikkat çekmektedir.

Hazırlanan perovskit yapılı malzemelerin metanın katalitik kısmı oksidasyonu reaksiyonunda kullanılması amaçlandığı için sentezlenen yapıdaki nihai metal oranları önemlidir. $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri incelendiğinde teorik değerler ile gerçek metal yükleme değerlerinin %1,5'luk bir hata payı ile birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Özdemir (2017) tez çalışması kapsamında $MgAl_2O_4$ destekli ağırlıkça farklı yüzdelerde Ni/Co içeren katalizörleri üreile yüzeyde çöktürme yöntemi kullanarak sentezlemiş ve yükleme verimlerinin %55-65 arasında değiştini bulmuştur. Bayrakdar ve diğ. (2013) poliöl yöntemi ile farklı oranlarda Ni/PVP içeren Al_2O_3 destekli katalizörler hazırlamışlardır. Gerçek Ni yükleme ağırlığının, tüm numunelerdeki nominal değerin (%10) altında olduğu, buna karşın, $\gamma-Al_2O_3$ üzerindeki gerçek yükleme ağırlığının sırasıyla %7,40; 7,20; 6,10; 7,9 ve 5,4 olduğu atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) yöntemi ile tespit etmişlerdir. Çözeltiden öktürme esasına dayanan bu teknik için bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar gayet başarılıdır. $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ perovskit katalizörlerine ait ICP-MS verileri incelendiğinde Sr açısından yükleme verimleri oldukça düşüktür. "A" sitesinin kısmen Sr ile ikame edildiği sistemlerin hazırlanmasının daha zor olduğu tespit edilmiştir. Sr içeriği $(1-x) =0,2$ $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ gibi küçük olduğunda tek fazlı perovskite tipi oksitler sentezlenmiştir. Ancak yüksek Sr içeriğinde kristalinite azalmış, ürünler çoğunlukla perovskite tipi ile birlikte oksitler içeren bir karışımından oluşmuştur. Stronsiyum nitratin prekürsörden ayrılması sitrat nitrat yöntemi ile hazırlanmış birçok karışık matrisli perovskitler için Yamazoe ve diğ. (1987) tarafından da tespit edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bütün katalizörler 800 °C'de 10 °C/dk ısıtma hızı ile 6 saat kalsinasyon işleme tabi tutulduktan sonra $LaNiO_3$, $LaNi_{0,8}Co_{0,2}O_3$, $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$, $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ ve $La_{0,8}Sr_{0,2}NiO_3$ yapılarının SEM görüntüleri alınmıştır. SEM ile 20000 ve 50000 kat büyütme oranıyla alınan görüntüler ImageJ Yazılımı ile açılarak örneklerin ortalama

tane boyutları sırasıyla 19,65 nm; 24,02 nm; 31,69 nm; 30,33 nm ve 14,17 nm olarak tespit edilmiştir. Buna göre ilk üç örnek incelendiğinde Ni elementinin miktarı azalıp, Co elementinin miktarı arttığında ortalama parçacık büyüklüğü artış göstermektedir. Son iki örnek incelendiğinde aynı birleşme oranında Ni veya Co elementi kullanıldığında, B konumunda Ni elementi bulunan yapının ortalama parçacık büyüklüğünün Co bulunan yapının ortalama parçacık büyüklüğünden daha az olduğu görülmektedir. Bu sonuculara göre Co elementinin perovskit yapılarında parçacık büyümesine neden olduğu söylenebilmektedir.

Rangel ve diğ. (2005) sitrat öncüllerinin termal ayrışması yöntemi ile hazırladığı $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,3; 0,5$ ve $1,0$) perovskitlerinin yüzey alanları sırasıyla $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$, $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak oldukça düşük değerler göstermektedir. Bu çalışmaya ait $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin BET analizi sonuçları incelendiğinde LaNiO_3 'ün yüzey alanı $9,01 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ 'ün yüzey alanı $6,92 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ 'ün yüzey alanı $11,20 \text{ m}^2/\text{g}$, LaCoO_3 'ün yüzey alanı $7,18 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre Ni ve Co elementleri eşit oranda yapıya katıldığında yüzey alanı en küçük boyuta ulaşmaktadır. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin BET analizi sonuçları incelendiğinde $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ 'ün yüzey alanı $11,82 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ 'ün yüzey alanı $12,53 \text{ m}^2/\text{g}$ ve SrNiO_3 'ün yüzey alanı $11,20 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre Sr elementi La ile ikameli kullanıldığında, La elementinin miktarı arttığında yüzey alanı küçülmektedir. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ genel formülüne sahip katalizörlerin BET analizi sonuçları incelendiğinde $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ 'ün yüzey alanı $5,30 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_3$ 'ün yüzey alanı $5,42 \text{ m}^2/\text{g}$ ve SrCoO_3 'ün yüzey alanı $1,86 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre yapıda bulunan Sr elementinin miktarı artıp La elementinin miktarı azaldıkça yüzey alanı küçülmektedir.

Katalizörlerin indirgenme özelliği yapısında bulunan elementlerle direkt ilişkilidir. Örneğin Ni^{2+} kasyonu Co^{2+} kasyonuna göre daha kolay indirgenebilmektedir (Özdemir, 2017). Bu çalışmada sıcaklık programlı indirgeme sonuçları incelendiğinde, TPR grafiklerinde LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ ve $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ için $377-405 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ve $546-570 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında iki adet tepe noktası, LaCoO_3 için ise $396 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $444 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $621 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de üç adet tepe noktası görülmektedir. Perovskit yapısında Ni miktarı azalıp Co miktarı arttıkça tepe noktasının olduğu sıcaklık değerleri de artmaktadır. LaCoO_3 yapısında ek olarak $396 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir indirgenme daha gerçekleşmiştir. LaNiO_3 perovskiti için yapılan XRD analizinde tespit edilen NiO fazının indirgenmesi, TPR verilerinde birinci pik olan $377 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de görülmektedir. LaCoO_3

perovskiti için yapılan XRD analizinde tespit edilen Co_3O_4 fazı, TPR verilerinde aşamalı olarak indirgenmiştir. Valderrama ve diğ. (2008), $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit tozlarının indirgeme profillerinin analizinde, farklı Ni ve Co ara türlerine karşılık gelen birkaç tepe oluşumunu gözlemlemiştir. Örneğin, LaNiO_3 'ün indirgenmesi esnasında; 360°C 'deki ilk tepe noktasına sahip XRD pikleri, $\text{LaNiO}_{2.7}$ perovskite tipi yapının tamamen tahrip olmadan oluştuğunu, oksijenin kafesin hareketliliğini gösteren %19,1 oksijen desorpsiyonuna ve yüzey indirgemesine benzer önemli bir oksijen eksikliğini tolere ettiğini göstermektedir. Santos ve diğ. (2018) sitrat yöntemiyle hazırladıkları $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,2; 0,5$ ve $1,0$) perovskit yapıları için uyguladıkları sıcaklık programlı indirgeme yönteminde TPR profillerini incelediklerinde, birinci tepe noktasının 350°C ile 375°C arasında Ni^{3+} ve Co^{3+} katyonlarının Ni^{2+} ve Co^{2+} katyonlarına indirgenmesi sırasında, ikinci tepe noktasının 377°C ile 413°C arasında perovskit yapısının dışında kalan Ni^{2+} ve Co^{3+} katyonlarının indirgenmesi sırasında ve üçüncü tepe noktasının 501°C ile 568°C arasında B konumu katyonlarının bir miktar daha indirgenmesi sırasında oluştuğunu tespit etmiştir. Son tepe noktaları, $x=0,0$ için 501°C , $x=0,2$ için 519°C , $x=0,5$ için 525°C ve $x=1$ için 568°C olup Co konsantrasyonu arttıkça yüksek sıcaklık yönünde kayma göstermektedir. Bu çalışmada da Santos ve diğ. (2018) çalışmalarına benzer olarak son tepe noktaları, $x=0,0$ için 546°C , $x=0,2$ için 567°C , $x=0,5$ için 570°C ve $x=1$ için 621°C olup Co konsantrasyonu arttıkça yüksek sıcaklık yönünde kayma göstermektedir. Rangel ve diğ. (2005) $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ örneklerinin TPR profillerinin x 'e bağlı olduğunu ifade etmiştir. LaNiO_3 , Ni^{3+} 'ün Ni^{2+} türlerine indirgenmesiyle ilgili olarak 325°C 'de birinci indirgenme tepe noktası ve metalik nikelin oluşumuna ait 455°C 'de ikinci indirgenmeye ait tepe noktasını sergilediğini tespit etmiştir. LaCoO_3 numunesinin TPR profili de oldukça benzer şekildedir. Ancak ikinci indirgenme piki 620°C gibi daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. $0,0 < x < 1,0$ değerleri için indirgenme pikleri LaNiO_3 ve LaCoO_3 numunelerinin indirgenme piklerinin arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Rangel ve diğ. (2005) çalışmalarının elde ettiği bu sonuçlar, bu tez çalışmasında elde edilen TPR verileri ile örtüşmektedir.

Sonuç olarak, poliol yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskit katalizörleri en yüksek yüzey alanlarına, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskit katalizörleri orta büyüklükte yüzey alanlarına ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskit katalizörleri en düşük yüzey alanlarına sahiptir. Ancak iyi bir katalizör için yüzey alanı tek başına bir ölçüt değildir. TPR profili incelendiğinde LaCoO_3 'ün, LaNiO_3 'ten daha yüksek sıcaklıklarda indirgendiği ve kararlı olduğu tespit edilmiştir. ABO_3 genel formülüne sahip perovskit yapılarda A konumuna La elementiyle beraber ikame edilmek

istenen Sr elementinin yapıya katılmasının oldukça güç olduğu ve farklı karışık metal oksit oluşumuna sebebiyet verdiği anlaşılmıştır. Metanın kısmi oksidasyonu için XRD sonuçları, kristalit büyüklüğü, ICP-MS sonuçları, SEM sonuçları, parçacık büyüklükleri, BET sonuçları ve TPR sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, en uygun perovskit yapısının $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ formülündeki bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Poliol yöntemi katalizör hazırlama yöntemi olarak umut vaat eden ancak hala iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gereken bir yöntemdir.

Bu çalışmanın devamı olarak, ICP-MS analizi yükleme oranları ve XRD analizi sonuçları istenen aralıkta çıkan $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ genel formülüne sahip perovskit yapılarına, metanın kısmi oksidasyonu için katalitik aktivite testi gerçekleştirilecektir.



KAYNAKLAR

- Ameta, K.L., Penoni, A., 2015, *A Versatile Heterogeneous Catalyst for Heterocyclic Synthesis*, Heterogeneous Catalysis A Versatile Tool for the Synthesis of Bioactive Heterocycles, CRC Press Taylor& Francis Group, Boca Raton, Florida, ABD, 303 p.
- Arandiyan, H.R., Parvari, M., 2008, Studies On Mixed Metal Oxides Solid Solutions As Heterogeneous Catalysts, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 01, pp. 63- 74, January- March, 2009.
- Arora, S., Prasad R., 2016, An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, *The Royal Society of Chemistry*, RSC Adv., 2016, 6, 108668–108688.
- Atta, N.F., Galal, A., El-Ads, E.H., 2016, Perovskite Nanomaterials- Synthesis, Characterization, and Applications, *Intech Open Science*, Chapter 4, 107-151.
- Attar, A.S., Sichani, E.S., Sharafi, S., 2016, Structural and dielectric properties of Bi-doped barium strontium titanate nanopowders synthesized by sol–gel method, *Journal of Materials Research and Technology*, 2017, 6(2):108–115.
- Attfeld, J.P., Lightfoot, P., Morris, R.E., 2015, Perovskites, *The Royal Society of Chemistry*, Dalton Trans., 2015, 44, 10541–10542.
- Aurobind, S.V., Amirthalingham, K.P., Gomathi, H., 2006, Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(2006) 1-7.
- Bayrakdar, E., 2011, *Nikel Esaslı Katalizörlerin Poliöl Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bayrakdar, E., Altınçekiç, T., Öksüzömer, M.A.F., 2013, Effects of PVP on the preparation of nanosized Al₂O₃ supported Ni catalysts by polyol method for catalytic partial oxidation of methane, *Fuel Processing Technology*, Volume 110, June 2013, Pages 167-175.
- Bhavani, A.G., Lee, J.S., 2018, Autothermal CO₂ Reforming with Methane Over Crystalline LaMn_{1-x}Ni_xO₃ Perovskite Catalysts, *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*, (ISSN:2631-5076).
- Bünzli, J.C.G., Comby, S., Chauvin, A.S., Vandevyver, C.D.B., 2007, New Opportunities for Lanthanide Luminescence, *Journal Of Rare Earths*, 25 (2007) 257- 274.
- Chrzan, A., Ovtar, S., Jasinski, P., Chen, M., Hauch, A., 2017, High performance LaNi_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x = 0.4 to 0.7) infiltrated oxygen, *Journal of Power Sources*, 353 (2017) 67-76 electrodes for reversible solid oxide cells.
- Ciferno, J.P., Marano, J.J., 2002, *Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production*, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory.

- Cole-Hamilton, D.J., 2003, Homogeneous Catalysis—New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling, *Science*, Sayı 299 (5613), 1702-1706.
- Collis, A.E.C., Horvath, I.T., 2011, Heterogenization of homogeneous catalytic systems, *Catalysis Science & Technology*, 1, 912-919.
- Dhakad, M., Rayalu, S.S., Kumar, R., Fino, D., Russo, N., Labhsetwar, N., 2010, Low Cost Catalysts for Regeneration of Diesel Particulate Filters, *Latest Trends on Energy & Development, Environment & Biomedicine Conference Paper*, July 2010, ISBN: 978-960-474-209-7.
- Dong, H., Chen, Y.C., Feldmann, C., 2015, Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements, *The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 2015, 17, 4107–4132.
- Fakeeha, A.H., Ibrahim, A.A., Khan, W.U., Seshan, K., Al Otaibi, R.L., Al-Fatesh, A.S., 2016, Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst, *Arabian Journal of Chemistry*, (2018)11, 405-414.
- Fernandes, J.D.G., Melo, D.M.A., Zinner, L.B., Salustiano C.M., Silva, Z.R., Martinelli, A.E., Cerqueira, M., Junior, C.A., Longo, E., Bernardi, M.I.B., 2001, Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method, *Materials Letters*, 53 (2002), 122–125.
- Ferrandon, M., 2001, *Mixed Metal Oxide- Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide*, Department of Chemical Engineering and Technology Chemical Reaction Engineering Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Fievet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., Peron, J., Piquemal, J.-Y., Sicard, L., Viau, G., 2018, The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions, *The Royal Society of Chemistry*, 2018, 47, 5187—5233.
- Fraga, M.A., Pereira, R.A., Greca, M.C., 2006, Combustion Synthesis as a Preparation Method of Perovskites with Cerium for Metane Oxidation, *Materials Science Forum*, Volumes 530-531.
- Gondolini, A., Mercadelli, E., Sanson, A., Albonetti, S., Doubova, L., Boldrini, S., 2012, Effects of the microwave heating on the properties of gadolinium-doped cerium oxide prepared by polyol method, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2013) 67–77.
- Gürkaynak Altınçekiç, T., 2007, *Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hagen, J., 2006, The Phenomenon Catalysis, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Second Edition, ISBN: 3-527-31144-0.
- Hagos, F.Y., Aziz, A.R.A., Sulaiman, S.A., 2014, Trends of Syngas as a Fuel in Internal Combustion Engines, *Advances in Mechanical Engineering*, Volume 2014, Article ID 401587, 10 pages.

- Haron, W., Wisitsoraat, A., Sirimahachai, U., Wongnawa, S., 2017, A simple synthesis and characterization of LaMO₃ (M=Al, Co, Fe, Gd) perovskites via chemical co-precipitation method, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 40 (3), 484-491, May- Jun. 2018.
- Hirel, P., 2009-2012, *Relation between dislocations and ferroelectricity in perovskite materials*, Post-doc KIT, Germany.
- Hossein, A., Bandyopadhyay, P., Roy, S., 2017, An overview of double perovskites A₂B'B''O₆ with small ions at A site: Synthesis, structure and magnetic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 740 (2018) 414-427.
- <http://daytam.atauni.edu.tr/uploads/dosya/e1198a3dc6811800238e987f67e34b89.pdf>, [Ziyaret Tarihi 25.04.2019]
- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Minerals/Perovskite.html>, [Ziyaret Tarihi: 29 Kasım 2018]
- Isihara, T., 2008, *Structure and Properties of Perovskite Oxides*, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, In: Isihara, T. (ed.), Chapter 1, Springer Science Business Media, New York, 1-16.
- Kalamaras, C.M., Efstathiou, A.M., 2013, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, Hindawi Publishing Corporation, *Conference Papers in Energy*, Volume 2013, Article ID 690627, 9.
- Kamimura, S., Yamada, H., Xu, C.N., 2013, Purple photochromism in Sr₂SnO₄:Eu³⁺ with layered perovskite-related structure, *Applied Physics Letters*, 102, 031110 (2013).
- Kawi, S., Sutthiumporn, K., 2009, Syngas production in oxy-CO₂ reforming of methane over La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite-type oxides, *21st North American Catalysis Society Meeting*, San Francisco, California, 799.
- Khalil, M.S., Wahba, M.A., 2016, Sr-substitution Effects on La-NiO₃, Sol-Gel Synthesis, Structural and Electrical Properties, *Egypt. J. Chem.*, 59, No. 5, pp.719-729.
- Khamoushi, K., 2014, *Characterization and Dielectric Properties of Microwave Rare Earth Ceramics Materials for Telecommunications*, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Technology, Tampere University of Technology.
- Khorosani- Mothlag, M., Noroozifar, M., Yousefi, M., Jahani, S., 2013, Chemical Synthesis and Characterization of Perovskite NdFeO₃ Nanocrystals via a Co-Precipitation Method, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 9, No. 1, March 2013, pp. 7-14.
- Koç, S.N., 1997, *Bakır/ Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Labhasetwar, N, Saravanan, G., Megarajan, S.K., Manwar, N, Khobragade, R., Doggali, P., Grasset, F., 2015, Perovskite-type catalytic materials for environmental applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16 (2015) 036002, doi:10.1088/1468-6996/16/3/036002.

- Labhsetwar, N., Biniwale, R.B., Kumar, R., Rayalu, S., Devotta, S., 2006, Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 10, No. 1, March 2006, DOI: 10.1007/s10563-006-9005-x.
- Lindström, B., Petterson, L.J., 2003, A brief history of catalysis, *Cattech*, 7, No 4.
- Mahadik, P.S., Sengupta, P., 2017, Perovskite: Role in Affordable and Clean Energy, Humboldt Kolleg, 'Earth and Material Sciences for Sustainable Societal Developments', 13th – 15th January, 2017; Raichak, WB Abstract Volume, pp. 000-999 ISBN-978-93-82549-29-1.
- Marikani, A., Selvamurugan, V., Mangamma, G., Ravi, S., Krishnasharma, R., Chandrasekar, P.V., Kamruddin, M., Madhavan, D., 2016, Ferroelectric, dielectric, and optical properties of Nd-substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Progress in Natural Science: Materials International*, 26 (2016) 528–532.
- Mazak, M., 2006, İstanbul'da İlk Modern Aydınlatılan Mekân: Dolmabahçe Sarayı ve Dolmabahçe Gazhanesi, *TBMM 150.yılında Dolmabahçe Sarayı Uluslararası Sempozyumu*, 2006, İstanbul.
- Mohan, S.V., Pandey, A., 2013, Chapter-1, Biohydrojen Production, *An Introduction, Biohydrojen*, 1-24.
- Musialik-Piotrowska, A., Landmesser, H., 2008, Noble metal-doped perovskites for the oxidation of organic air pollutants, *Catalysis Today*, 137 (2008) 357–361.
- Özdemir, H., 2009, *Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu İçin Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdemir, O., 2017, *Sentez Gazı Üretimi İçin MgAl_2O_4 Destekli Ni-Co Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pan, L., Zhu, G., 2016, Perovskite Materials Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications, Chapter 3, *IntechOpen*, Croatia.
- Park, N.G., 2015, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials Today*, Volume 18, Number 2.
- Patel, F., Patel, S., 2013, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2$) perovskites type catalyst for carbon monoxide emission control from auto-exhaust, *Procedia Engineering*, 51 (2013) 324 – 329.
- Pedrosa, A.M.G., Silva, G.R.O., Santos, J.C., Martinelli, D.M.H., Souza, M.J.B., Melo, D.M.A., 2010, Synthesis and Characterization of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskites via Complex Precursor Methods, *Materials Sciences and Applications*, 2010, 1, 39-45.
- Pena, M.A., Fierro, J.L.G., 2001, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chemical Reviews*, 2001, Vol. 101, No. 7, 1981-2017.

- Petrov, L., 2002, Problems And Challenges About Accelerated Testing Of The Catalytic Activity Of Catalysts, Institute of Catalysis, *Bulgarian Academy of Sciences*, Acad. G. Bonchev Str. Bl. 11, 1113 Sofia, Bulgaria.
- Petrovic, M.M.V., Bobic, J.D., 2018, 2- Perovskite and Aurivillius: Types of ferroelectric metal oxides, *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, 35-49.
- Pozan, G.S., 2003, *Bazı Aldehitlerin Katalitik Dehidrojenasyon ile Eldesinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Prezas, P.R.S., Graça, M. P.F., 2016, Structural Characterization of Lithium Niobate Nanoparticles Prepared by the Sol-Gel Process, Using X-Ray and Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences, Additional information is available at the end of the chapter, *Intech*, <http://dx.doi.org/10.5772/64395>.
- Rangel, M.C., Araujo, G.C., Lima, S., Parola, V.L., Pena, M. A., Fierro, J.L.G., 2005, Characterization of precursors and reactivity of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ for the partial oxidation of methane, *Catalysis Today*, 107–108 (2005) 906–912.
- Rao, B.G., Mukherjee, D., Reddy, B.M., 2017, Chapter 1- Novel approaches for preparation of nanoparticles, *Nanostructures for Novel Therapy*, Synthesis, Characterization and Applications, Micro and Nano Technologies, Pages 1-36.
- Robertson, A.J.B., 1975, The Early History of Catalysis, *Platinum Metals Rev.*, 19, (2), 64-69.
- Roth, R.S., 1957, Classification of Perovskite and Other ABO_3 -Type Compounds, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 58, No.2, February 1957, Research Paper 2736.
- Santos, M.S., Neto, R.C.R., Noronha, F.B., Bargiela, P., Rocha, M.G.C., Resini, C., Carbo-Argibay, E., Frety, R., Brandao, S.T., 2018, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment, *Catalysis Today*, Volume 299, Pages 229-241.
- Sarıkaya, Y., 2008, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara
- Sebastian, M.T., 2018, Dielectric Materials for Wireless Communication, *Elsevier*, p. 161, ISBN:978-0-08-045330-9.
- Shi, J., Guo, L., 2012, ABO_3 -based photocatalysts for water splitting, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6): 592–615.
- Siemons, C., 1980, 6-Hydrogen, *Hydro-Power*, The Use of Water as an Alternative Source of Energy, 164-174.
- Siemons, M., Weirich, Th., Mayer, J., Simon, U., 2004, Preparation of Nanosized Perovskite-type Oxides via Polyol Method, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2083-2089.

- Silva, C. R. B., Conceição, L., Ribeiro, N.F.P., Souza, M.M.V.M., 2010, Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts, *Catalysis Communications*, 12, 665–668.
- Sultana, S.S.P., Kishore, D.H.V., Kuniyil, M., Khan, M., Siddiqui, M.R.H., Alwarthan, A., Prasad, K.R.S., Ahmad, N, Adil, S.F., 2017, Promoting effects of thoria on the nickel-manganese mixed oxide catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 448–457.
- Surendar, M., Sagar, T.V., Raveendra, G., Ashwani Kumar, M., Lingaiah, N., Rama Rao, K.S., Sai Prasad, P.S., 2016, Pt doped LaCoO₃ perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 4, 30 January 2016, Pages 2285-2297.
- Şenel, E., 2018, *Sütteki Enzimler*, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü, <http://cv.ankara.edu.tr/duzenleme/kisisel/dosyalar/07122016105837.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 3 Aralık 2018].
- Şenol, N., 2010, *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017, *Dünya ve Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü*, Sayı 15.
- Tejuca, L.G., Fierro, J.L.G and Tascon, J.M.D., 1989, Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides, *Advances in Catalysis*, Vol 36, 237-319 p., *Academic Press,INC*, California, ISBN 0-12-007836-8.
- Tejuca, L.G., Fierro, J.L.G.,1993, Properties and Applications of Perovskite- Type Oxides, *Marcel Dekker, INC*, New York.
- Terada, K., 2000, Trace Elements By Coprecipitation: Extraction, *Encyclopedia Of Separation Science*, Pages 4394-4402.
- Thevenin, P., 2002, *Catalytic Combustion Of Methane*, Kth – Kungliga Tekniska Högskolan, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Stockholm.
- Tutar, F., Eren, M.V., 2011, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen Ekonomisi ve Türkiye, *International Journal of Economic and Administrative Studies*, Yıl:3 Sayı:6, Kış 2011, ISSN 1307-9832.
- Twu, J., Gallagher, P.K., 1993, Preparation of Bulk and Supported Perovskites, Properties and Applications of Perovskite- Type Oxides, *Marcel Dekker, INC*, New York.
- Valderrama, G., Kiennemann, A., Goldwasser, M.R., 2008, Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 142–148
- Vedrine, J.C., 2017, Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides, *Catalysts*, 7, 341.

- Wang, D., Buqa, H., Crouzet, M., Deghenghi, G., Drezen, T., Exnar, I., Kwon, N.H., Miners, J.H., Poletto, L., Gratzel, M., 2008, High-performance, nano-structured LiMnPO₄ synthesized via a polyol method, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 624–628.
- Wang, Z., Tan, S., Xiong, Y., Wei, J., 2018, Effect of B sites on the catalytic activities for perovskite oxides La_{0.6}Sr_{0.4}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ} as metal-air batteries catalysts, *Progress in Natural Science: Materials International*, 28 (2018) 399–407.
- Wersing, W., 1996, Microwave ceramics for resonators and filters, *Solid State & Materials Science*, 1:715-731.
- Wisniak, J., 2009, The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes, *Universidad Nacional Autónoma de México*, 21(1), 60-69.
- Yamazoe, N., Zhang, H.M., Teraoka, Y., 1987, Preparation of Perovskite-Type Oxides with Large Surface Area by Citrate Process, *The Chemical Society of Japan*, Chemistry Letters, pp. 665-668.
- Yarbay, R.Z., 2010, *Muhtelif Yakıtlardan Hidrojen Üretimi Amacıyla Katalitik Yakıt İşlemci İçin Katalizör Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yener, L., 2016, Yerli Kömür Üretimi Desteklenirken Yeni Kömür Çağında Yeni Teknolojiler Yeni Kullanım Alanları, *Emtia Dünyası*, Sektörden Haberler Bülteni, Özel Sayı 2016, Sayfa 46-74.
- Zhang, L., Madej, C., Pedrini, C., Monie, B., Dujardin, C., Petrosyan, A., Belsky, A.N., 1996, Elaboration and spectroscopic properties of new dense cerium-doped lutetium based scintillator materials, *Chemical Physics Letters*, 268 (1997), 408-412.
- Zheng, J., Lang, X., Wang, C., 2014, Effect of Preparation Method on Catalytic Properties of Double Perovskite Oxides LaSrFeMo_{0.9}Co_{0.1}O₆ for Methane Combustion, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2014, 4, 367-373 Published Online July 2014 in SciRes.
- Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., Zhao, Z., Li, J, 2014, Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis, *American Chemical Society*, dx.doi.org/10.1021/cs500606g | ACS Catal. 2014, 4, 2917–2940.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Miray KUL
Doğum Yeri	Üsküdar
Doğum Tarihi	12.10.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05362291729
E-Posta Adresi	miray.kul@hotmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Uşak Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Makale ve Bildiriler	
-	