



**METAL HİDRÜRLERDEN HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KULLANILACAK NANO
KATALİZÖR SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fahriye DÖNMEZ

Eskişehir 2019

**METAL HİDRÜRLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILACAK
NANO KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fahriye DÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS**

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1708F481 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fahriye DÖNMEZ'in "Metal Hidrürlerden Hidrojen Üretiminde Kullanılacak Nano Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 12/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nezihe AYAS
Üye	: Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Alev AKPINAR BORAZAN

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

METAL HİDRÜRLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILACAK NANO KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fahriye DÖNMEZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Bu çalışmada, NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretmek amacıyla, Ni/TiO_2 katalizörleri, emdirme, sol-jel ve süperkritik CO_2 yöntemi, Pd/TiO_2 katalizörü ise sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, TGA, FT-IR, SEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi reaksiyonunda test edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni içeriğine sahip Ni/TiO_2 katalizörü ile reaksiyon sıcaklığı (20, 30, 40, 50 ve 60°C), katalizör miktarı (75, 100, 150 ve 200 mg), NaBH_4 miktarı (75, 100 ve 125 mg), NaOH başlangıç derişimi (0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M) koşullarında parametrik çalışma gerçekleştirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığında, 5 mL 0,25 M NaOH, 100 mg NaBH_4 , 100 mg Ni/TiO_2 katalizörü ile hidrojen verimi %100 ve en yüksek hidrojen üretim hızı 110,87 mL/ $\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{dk}$ olarak elde edilmiştir. Katalizör varlığında NaBH_4 hidrolizinden elde edilen verilerden yararlanılarak reaksiyon hız derecesini bulmak amacıyla n. derecede reaksiyon hız eşitliği kullanılmıştır. En yüksek hidrojen üretim hızına sahip Ni/TiO_2 katalizörünün reaksiyon hız derecesi 0,08, aktivasyon enerjisi ise 17,06 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sodyum borhidrür, Hidrojen, Katalizör, Sol-jel, Kinetik model

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM METAL HYDRIDES

Fahriye DÖNMEZ

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2019

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

In this study, in order to produce hydrogen by hydrolysis reaction of NaBH_4 , Ni/TiO_2 catalysts were synthesized by impregnation, sol-gel and supercritical CO_2 method and Pd/TiO_2 catalyst was synthesized by sol-gel method. The synthesized catalysts were characterized by XRD, XRF, TGA, FT-IR, SEM and BET. The activities of the catalysts were tested in the reaction of hydrogen production NaBH_4 . Parametric studies were carried out with Ni/TiO_2 catalyst which have 40% Ni content synthesized by sol-gel method at these conditions: reaction temperature (20, 30, 40, 50 and 60°C), catalyst amount (75, 100, 150 and 200 mg), NaBH_4 amount (75, 100 and 125 mg), NaOH initial concentration (0.25, 0.5, 0.75 and 1M) conditions. The hydrogen yield and hydrogen production rate were determined as 100% and $110.87 \text{ mL/g}_{\text{cat}}.\text{min}$ at 60°C respectively at the reaction conditions of 5 mL of 0.25 M NaOH , 100 mg NaBH_4 , 100 mg Ni/TiO_2 . In order to find out the reaction rate by using the data obtained from NaBH_4 hydrolysis in the presence of catalyst n. degree reaction rate equation was used. The degree of reaction rate and activation energy of the Ni/TiO_2 were determined as 0.08 and 17.06 kJ/mol respectively.

Keywords: Sodium borohydride, Hydrogen, Catalyst, Sol-gel, Kinetic model

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı değerli bilgi ve katkılarıyla yöneten, her zaman daha iyisi olabileceğini göstererek sınırları zorlamamı sağlayan, çalışmamın her aşamasında sunduğu tüm imkanlarla, benden sabrını, desteğini ve bilgisini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a,

Birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum, laboratuvar çalışmalarım boyunca her zaman uyum içerisinde çalışarak yüksek lisans günlerimin verimli ve keyifli geçmesine katkıda bulunan kıymetli arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Vildan AKER'e ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

Katalizörlerin XRF ve SEM ile karakterize edilmesinde bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Erhan AYAS'a ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN'e,

Tanıştığım günden beri hayatımın her noktasında olduğu gibi tez sürecinde de koşulsuz desteğini hissettiğim, sabır, ilgi ve yaklaşımlarıyla yardımlarını eksik etmeyen Salih Can DAYI'ya,

Hayatım boyunca beni destekleyerek bu günlere gelmemi sağlayan, emek ve fedakârlık gösteren canım aileme desteklerini, ilgilerini ve gösterdikleri sabrı esirgemedikleri için minnettarım. Annem Emine DÖNMEZ'e, babam Erhan DÖNMEZ'e, kardeşlerim Nursel ve Nurcan DÖNMEZ'e,

Sonsuz minnet ve şükran duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak yüksek lisans tezimi, şu an hayatta olmasa da yanımda olmasını en çok istediğim, bana her zaman iyilik ve güzelliklerin peşinden gitmemi aşıl原因ayan canım dedem Erkan DÖNMEZ'e adıyorum.

Fahriye DÖNMEZ

Temmuz, 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve ilke kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Fahriye DÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Fosil yakıtlar ve nükleer enerji.....	3
2.1.2. Yenilenebilir enerji	3
2.1.3. Mevcut enerji durumu	4
2.2. Hidrojen	6
2.2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
2.2.2. Hidrojenin kullanım alanları.....	8
2.2.3. Hidrojenin avantajları ve dezavantajları	9
2.2.4. Hidrojen üretim yöntemleri.....	11
2.2.4.1. <i>Buhar reforming</i>	12
2.2.4.2. <i>Kısmi oksidasyon</i>	12
2.2.4.3. <i>Ototermal reforming</i>	13
2.2.4.4. <i>Elektroliz</i>	13

2.2.4.5. <i>Biyokütleden hidrojen üretimi</i>	14
2.2.5. Hidrojen depolama yöntemleri.....	14
2.3. Kompleks Hidrürler.....	16
2.3.1. Metal hidrür temelleri.....	17
2.3.2. Borhidrür.....	18
2.4. Katalizör	20
2.4.1. Katalizör terimleri ve katalizör bileşenleri.....	22
2.4.2. Kataliz ve katalizör sınıflandırılması.....	24
2.4.3. Nano katalizörler	25
2.4.4. Katalizör sentez yöntemleri	26
2.4.4.1. <i>Emdirme yöntemi</i>	27
2.4.4.2. <i>Çöktürme yöntemi</i>	27
2.4.4.3. <i>Sol-jel yöntemi</i>	28
2.4.4.4. <i>Süperkritik akışkan yöntemi</i>	29
2.4.4.5. <i>Nano katalizör sentez yöntemleri</i>	32
2.4.5. Katalizör aktivasyonu: kalsinasyon ve indirgeme	34
2.4.6. Katalizör karakterizasyonu	36
2.4.6.1. <i>X-Işınlari floresans (XRF)</i>	36
2.4.6.2. <i>X-Işını difraktometresi (XRD)</i>	36
2.4.6.3. <i>Brunauer, Emmett ve Teller (BET)</i>	38
2.4.6.4. <i>Elektron mikroskobu</i>	39
2.4.6.5. <i>Termogravimetrik analiz (TGA)</i>	40
2.4.6.6. <i>Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)</i>	41
2.5. Metal Borhidrür Hidrolizinin Reaksiyon Kinetiği ve Modelleri.....	41
2.5.1. Langmuir-Hinshelwood modeli.....	42
2.5.2. Michaelis-Menten modeli	42

	<u>Sayfa</u>
2.5.3. n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli.....	42
2.5.3.1. Sıfırncı dereceden reaksiyon kinetiği.....	43
2.5.3.2. Birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	43
2.5.3.3. İkinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	43
2.5.3.4. n. dereceden reaksiyon kinetiği	44
2.5.4. Güç yasası modeli.....	45
2.5.5. Reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi ve Arrhenius eğitliği.....	45
2.6. Metal Borhidrürden Hidrojen Üretimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar ...	46
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	52
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	52
3.1.2. Kullanılan cihazlar	53
3.2. Deneysel Yöntem	54
3.2.1. Katalizör sentezi.....	55
3.2.1.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi.....	55
3.2.1.2. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezi	55
3.2.1.3. Sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi	56
3.2.1.4. Süperkritik CO ₂ yöntemi ile katalizör sentezi	58
3.2.2. Katalizör karakterizasyonu	59
3.2.2.1. XRD analizleri.....	60
3.2.2.2. XRF analizleri	60
3.2.2.3. BET analizleri	60
3.2.2.4. TG analizleri.....	60
3.2.2.5. SEM analizleri.....	61
3.2.2.6. FT-IR analizleri	61
3.2.3. Aktivite testleri.....	61

3.2.3.1. <i>Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi</i>	61
3.2.3.2. <i>Parametrik çalışmalar</i>	62
3.2.3.3. <i>Katalizörün tekrar kullanılabilirliği</i>	63
3.2.3.4. <i>Kinetik çalışmalar</i>	64
4. SONUÇLAR	66
4.1. Katalizör Karakterizasyonu.....	66
4.1.1. XRD sonuçları.....	66
4.1.1. XRF sonuçları.....	72
4.1.2. FT-IR sonuçları.....	73
4.1.3. BET sonuçları.....	75
4.1.4. TGA sonuçları	76
4.1.5. SEM sonuçları	78
4.2. Aktivite Testleri	83
4.2.1. Katalizör çeşidinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi	83
4.2.1.1. <i>Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörü</i>	84
4.2.1.2. <i>Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ ve Ni-Cu/TiO₂ katalizörü</i>	85
4.2.1.3. <i>Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/ TiO₂ katalizörü</i>	86
4.2.1.4. <i>SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/ TiO₂ katalizörü</i>	87
4.2.2. Reaksiyon sıcaklığının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi	89
4.2.3. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi	92
4.2.4. NaOH başlangıç derişiminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi	93
4.2.5. NaBH ₄ başlangıç miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi.....	95
4.2.6. Ru/C katalizörünün hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi	96
4.2.7. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği.....	98
4.3. NaBH ₄ hidroliz reaksiyonunun kinetik incelenmesi	100

	<u>Sayfa</u>
4.3.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün kinetik incelemesi.....	100
4.3.2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO ₂ katalizörünün kinetik incelemesi.....	108
4.3.3. Ru/C katalizörünün kinetik incelemesi.....	109
4.3.4. Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi ve Arrhenius Eşitliği	110
4.3.5. Katalizör miktarı ile NaOH ve NaBH ₄ başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi	113
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	116
KAYNAKÇA	120
ÖZGEÇMİŞ	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Hidrojenin bazı özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Kompleks hidrürlerin bazı fiziksel özellikleri.....	18
Çizelge 2.3. Bazı akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınçları	31
Çizelge 2.4. n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli, hız ifadelerinin özeti.....	44
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	52
Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	53
Çizelge 3.3. Sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri	59
Çizelge 3.4. Hidroliz reaksiyonunun çalışma parametreleri.....	63
Çizelge 4.1. Farklı katalizörlere ait ortalama kristal boyutu	71
Çizelge 4.2. Farklı sentez yöntemleri ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları	72
Çizelge 4.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO ₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları	73
Çizelge 4.4. Katalizörlerin yüzey özellikleri	75
Çizelge 4.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	84
Çizelge 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO ₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	85
Çizelge 4.7. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	86
Çizelge 4.8. SK-CO ₂ ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	87
Çizelge 4.9. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	89
Çizelge 4.10. %5 Ni/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	90
Çizelge 4.11. %5 Pd/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	91
Çizelge 4.12. Katalizör miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	92

Çizelge 4.13. NaOH başlangıç derişiminin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	94
Çizelge 4.14. NaBH ₄ başlangıç miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	95
Çizelge 4.15. %5 Ru/C katalizörün miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	96
Çizelge 4.16. Ru/C katalizörü ile sıcaklığın hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	97
Çizelge 4.17. Ni/TiO ₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	99
Çizelge 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün reaksiyon hız derecelerine göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları...	106
Çizelge 4.19. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO ₂ katalizörünün n. dereceye göre göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları	108
Çizelge 4.20. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd//TiO ₂ katalizörünün n. dereceye göre göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları	109
Çizelge 4.21. Ru/C katalizörünün n. dereceye göre göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları	110
Çizelge 4.22. Katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius Sabitleri	112
Çizelge 5.1. Katalizörlerin reaksiyon dereceleri ve aktivasyon enerjileri	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Dünya’da kaynaklara göre 2016 yılı brüt elektrik üretimi	4
Şekil 2.2. Türkiye’de kaynaklara göre, 2018 yılı elektrik üretimi	5
Şekil 2.3. Hidrojenin izotopları	7
Şekil 2.4. Birincil enerji kaynaklarından hidrojen üretim yöntemleri	11
Şekil 2.5. Çeşitli hidrojen depolama yöntemleri	15
Şekil 2.6. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	21
Şekil 2.7. Katalizör sentezinde temel işlemler	26
Şekil 2.8. CO ₂ ’nin faz diyagramı.....	30
Şekil 2.9. Nano partiküllerin yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinin şematik gösterimi	33
Şekil 2.10. Kristal kafes düzlemlerinde kırınım için geometrik durum	37
Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan çalışmalar.....	54
Şekil 3.2. Birlikte emdirme yöntemiyle katalizör sentez basamakları	56
Şekil 3.3. Sol-jel yöntemiyle katalizör sentez basamakları	57
Şekil 3.4. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktörü.....	58
Şekil 3.5. Hidrojen üretimi için deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	66
Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO ₂ katalizörünün XRD deseni	67
Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün XRD deseni	68
Şekil 4.4. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni.....	69
Şekil 4.5. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	70
Şekil 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün FT-IR spektrumu. 74	
Şekil 4.7. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 4.8. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün FT-IR spektrumu ..	74
Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları.....	77
Şekil 4.10. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları.....	77

Şekil 4.11. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları.....	77
Şekil 4.12. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO ₂ katalizörlerinin TGA ve DTG sonuçları.....	78
Şekil 4.13. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün SEM görüntüleri .	79
Şekil 4.14. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün EDS sonuçları.....	80
Şekil 4.15. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün SEM görüntüleri....	81
Şekil 4.16. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörünün EDS sonuçları	82
Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi	84
Şekil 4.18. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO ₂ ve Ni-Cu/TiO ₂ katalizörlerinin hidrojen verimine etkisi	85
Şekil 4.19. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi	86
Şekil 4.20. SK-CO ₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO ₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi	88
Şekil 4.21. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi	89
Şekil 4.22. %5 Ni/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi	90
Şekil 4.23. %5 Pd/TiO ₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi	91
Şekil 4.24. Katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi	93
Şekil 4.25. NaOH başlangıç derişiminin hidrojen verimine etkisi	94
Şekil 4.26. NaBH ₄ başlangıç miktarının hidrojen verimine etkisi	95
Şekil 4.27. %5 Ru/C katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi	97
Şekil 4.28. Ru/C katalizörü ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi	98
Şekil 4.29. %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	99
Şekil 4.30. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki sıfırıncı dereceden kinetik model grafikleri	101
Şekil 4.31. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden kinetik model grafikleri	102
Şekil 4.32. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ikinci dereceden kinetik model grafikleri.....	103

Şekil 4.33. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki n. dereceden kinetik model grafikleri.....	105
Şekil 4.34. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO ₂ katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği.....	107
Şekil 4.35. %5 Pd/TiO ₂ katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği.....	108
Şekil 4.36. Ru/C katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği.....	109
Şekil 4.37. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO ₂ katalizörüne ait Arhenius eşitliği.....	110
Şekil 4.38. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO ₂ katalizörünün Arhenius eşitliği.....	111
Şekil 4.39. Ru/C katalizörünün Arhenius eşitliği	111
Şekil 4.40. Pd/TiO ₂ katalizörünün Arhenius eşitliği	111
Şekil 4.41. Katalizör miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi	114
Şekil 4.42. NaOH başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi	114
Şekil 4.43. NaBH ₄ başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

β	: Pik genişliği
λ	: X-ışınının dalga boyu
θ	: Yansıma açısı
ΔH	: Entalpi
a/a	: Kütlece
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
BH₄⁻	: Borhidrür
C_A	: A maddesinin derişimi
C_{A0}	: A maddesinin başlangıç derişimi
d	: İki kafes arası boşluk
D	: Kristal boyutu
dk	: Dakika
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
E_a	: Aktivasyon enerjisi
EDS	: Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g_{kat}	: Gram katalizör
HHV	: Üst ısıl değer
k	: Reaksiyon hız sabiti
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
LHV	: Alt ısıl değer
M	: Metal
m³	: Metreküp
mg	: Miligram
MJ	: Megajoule
mL	: Mililitre
MPa	: Megapascal
NaBH₄	: Sodyum borhidrür
NaOH	: Sodyum hidroksit

n:	: Reaksiyon derecesi
nm	: Nanometre
P_c	: Kritik basınç
R	: İdeal gaz sabiti
r	: Reaksiyon hızı
R²	: Regresyon katsayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SKA	: Süperkritik akışkan
SK-CO₂	: Süperkritik karbondioksit
t	: Süre
T	: Sıcaklık
T_c	: Kritik sıcaklık
T_d	: Desorpsiyon sıcaklığı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TTIP	: Titanyum tetraizopropoksit
V_{H2}	: Hidrojen verimi
V_{H2max}	: Maksimum hidrojen verimi
XRD	: X-Işınları difraktometresi
XRF	: X-Işınları floresans spektrometresi

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji tüketimi, yirminci ve yirmi birinci yüzyılın başlarında, nüfustaki hızlı büyüme ve yaşam standartlarına bağlı olarak artış göstermiştir. Artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla fosil yakıtlara dayanan mevcut enerji sistemi, küresel iklim değişikliğinin ve hava kirliliğinin ana nedeni olarak görülmektedir. Kaynakların tükenmesi ve sera gazı emisyonlarının artması, çevre dostu ve kaynak bakımından sınırsız sayılan alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini hızlandırmıştır. Alternatif enerji sistemleri arasında, hidrojene dayalı teknolojilere ilgi artmaktadır (Acar ve Dinçer 2014).

Hidrojen yenilenebilir ve fosil kaynaklardan üretilebildiği için, temiz ve neredeyse sınırsız bir enerji sisteminin temelini oluşturma potansiyeline sahiptir. Hidrojen, evrendeki tüm kimyasal elementlerin en hafif, en basit ve en bol olanıdır. Hidrojen birincil bir enerji kaynağı değildir. Ancak, bir enerji kaynağı kullanılarak, diğer elementlerden elde edildiğinden dolayı bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir. Hidrojen 142 MJ/kg enerji yoğunluğuna sahip bir enerji taşıyıcısı olarak yüksek potansiyele sahiptir (Muir ve Yao, 2011). Hidrojenin araç yakıtı olarak araştırmaları 1800 yılına dayanmasına rağmen, 1970'lerde yaşanan petrol krizleriyle ve 1980'lerde artan teknolojik gelişmelerle birlikte hız kazanmıştır (Niaz, Manzoor ve Pandith, 2015).

Enerji üretmek için hidrojen kullanan yakıt hücrelerinin, önemli çevresel avantajları vardır. Ancak hidrojenin depolanması ve taşınımı açısından teknolojik zorluğa sahiptir. Saf hidrojeni depolamak için sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı, karbon malzemelerde depolama, metal hidrür ve kimyasal hidrürlerde depolama sistemleri geliştirilmiştir. Özellikle metal hidrürler, hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılması için umut verici depolama malzemeleri olarak öne çıkmaktadır (Retnamma, Novais ve Rangel, 2011). Yüksek gravimetrik hidrojen depolama yoğunluklarına sahip olan metal hidrürler, su ile reaksiyona girerek hidrojen açığa çıkarmaktadır. Ayrıca reaksiyonlar, su oranı, pH ve katalizör kullanımı gibi parametreler ile kontrol edilebildiğinden, diğer depolama yöntemlerine göre taşınabilir uygulamalarda kullanımı daha kolaydır (Brack, Dann ve Wijayantha, 2015).

Taşıma ve kullanılabilirlik açısından, hidrojenin metal hidrürlerde depolanması, saf hidrojen için en önemli yöntemlerden biri olmuştur. Metal hidrürler arasında sodyum borhidrür (NaBH_4), yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %10,8) ve potansiyel olarak güvenli çalışması nedeniyle tercih edilmektedir. NaBH_4 'de bulunan hidrojenin serbest kalması, homojen veya heterojen katalizörlerin varlığında suyla hidroliz

reaksiyonu sırasında gerçekleştirilir. NaBH_4 'ün hidrolizi sırasında, oluşan dört mol hidrojenin, yarısı sudan gelmektedir. Reaksiyonun yan ürünü olan sodyum metaborat (NaBO_2) çevre açısından zararsızdır ve NaBH_4 sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Baydaroğlu, Özdemir ve Haşimoğlu, 2014).

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunu etkileyen ana faktörler, katalizörün performansı, reaksiyon sıcaklığı, NaBH_4 derişimi, NaOH derişimi ve reaksiyon çözeltilisinin hacmidir. Soy metaller arasında özellikle de Ru ve Pt gibi katalizörlerin, NaBH_4 çözeltilerinden hızlı hidrojen üretilmesinde özellikle etkili oldukları gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu tür metallerin doğada bulunulabilirlikleri ve maliyeti göz önüne alındığında, alternatif bir seçenek olarak Ni ve Co bazlı katalizörler üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Baydaroğlu, Özdemir ve Haşimoğlu, 2014).

Bu çalışma kapsamında, sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi ile hidrojen üretmek amacıyla katalizörler geliştirilmiştir. Ni/TiO₂, Cu/TiO₂, Ni-Cu/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörleri sentezlenerek, X-Işınları difraktometresi (XRD), X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer, Emmett ve Teller (BET), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) ve Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi deneylerinde belirlenmiştir. Katalizör sentez yöntemi (emdirme, sol-jel, SK-CO₂), aktif metal yükleme oranı (%20-40), katalizör miktarı (75-200 mg), reaksiyon sıcaklığı (20-60°C), NaBH_4 miktarı (75-125 mg), sodyum hidroksit derişimi (0,25-1 M) gibi parametrelerin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ticari olarak sağlanan Ru/C katalizörü ile kıyaslanmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile katalizörlerin aktivasyon enerjileri belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde literatürden elde edilen temel bilgiler verilmektedir.

2.1. Enerji

Max Planck'a göre, enerji bir sistemin eyleme sebep olma kabiliyeti olarak tanımlanır ve elektrik, kimyasal, potansiyel, kinetik, ışık, ses, termal ve nükleer enerji olmak üzere farklı türlere ayrılır. Enerji kaynakları ise, oluşum sürelerine bağlı olarak genelde yenilenemez (fosil yakıtlar ve nükleer enerji) ve yenilenebilir (güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, biyokütle, gelgit, dalga enerjisi) kaynaklar olmak üzere iki kategori altında toplanır (Kaltschmitt, Streicher ve Wiese, 2007).

2.1.1. Fosil yakıtlar ve nükleer enerji

Kullanılan fakat kısa zaman aralığında yeniden oluşamayan enerji kaynaklarına yenilenemez enerji kaynakları adı verilmektedir. Petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlara ek olarak nükleer yakıtlar da yenilenemez enerji kaynaklarındandır. Fosil yakıtlar, biyolojik maddelerin ayrışmasıyla milyonlarca yıl süren bir işlemde oluşan karmaşık hidrokarbon bileşikleridir. Karbon ve hidrojen ana bileşenlerdir, ancak kükürt, azot, oksijen ve metaller gibi diğer elementlerden de az miktarlarda bulunur. Normal sıcaklık ve basınçta, bu bileşikler moleküllerinin karmaşıklığına bağlı olarak katı, sıvı veya gaz halde bulunabilmektedir (Züttel, Borgschulte ve Schlapbach, 2008).

2.1.2. Yenilenebilir enerji

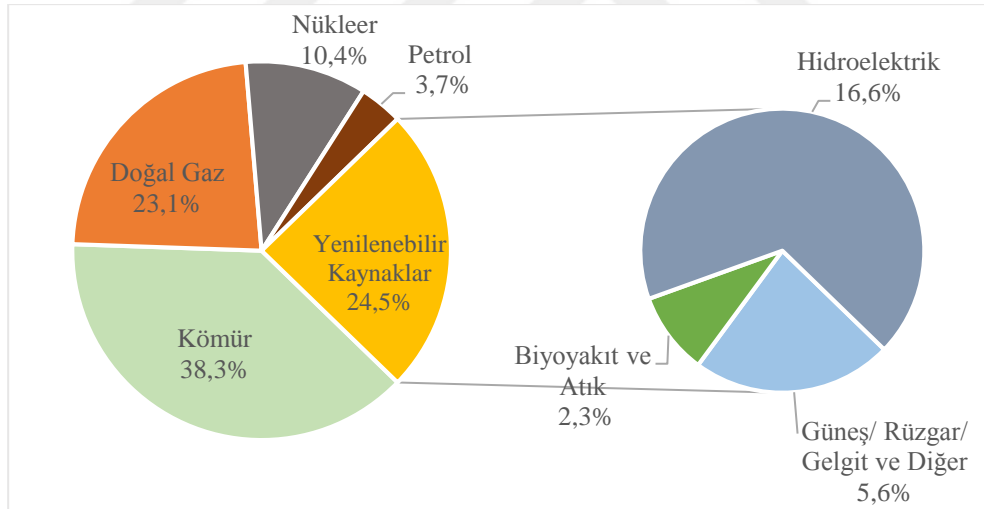
Yenilenebilir enerji, tükenmeyen, sürekli ve tekrar tekrar kullanılabilen kaynaklardan elde edilen enerji olarak tanımlanmaktadır. Yenilenebilir enerji, güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, biyokütle, gelgit, dalga enerjisi ve hidrojeni içerir. Jeotermal hariç çoğu yenilenebilir enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisi doğrudan güneş tarafından verilen termal enerjiden oluşur. Rüzgâr enerjisi, Dünya yüzeyinin güneş tarafından ısıtılmasıyla oluşan rüzgâr dalgaları sonucu ortaya çıkar. Gelgitler, ay ve güneşin çekim kuvvetine bağlı olarak, deniz veya okyanus kıyısında suların alçalması ve yükselmesiyle meydana gelir. Biyokütle fotosentez işlemi ile güneş enerjisinden dönüştürülmüş bitkilerde depolanan kimyasal enerjidir. Hidrojen enerji amaçlı kullanımı oldukça yeni olmasına rağmen, uzun bir süredir tartışılan ve araştırılan bir konudur.

Teknik olarak, hidrojen bir enerji kaynağı değil, elektrik gibi bir enerji taşıyıcısıdır. Ancak hidrojen fosil yakıtlar, nükleer veya yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak, sürdürülebilir bir şekilde üretilmektedir (Smith ve Taylor, 2008).

2.1.3. Mevcut enerji durumu

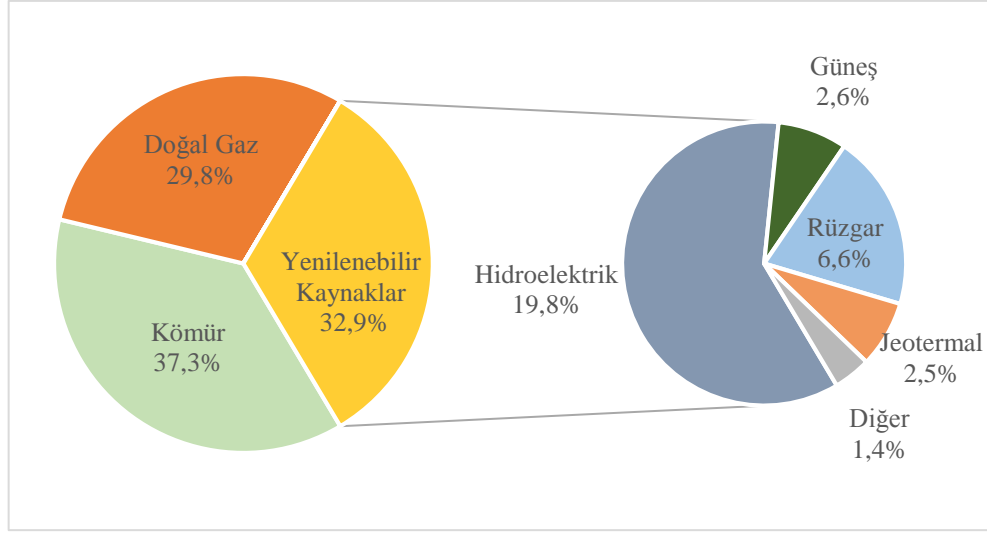
Enerji ihtiyacı sanayideki gelişmeler, hızlı nüfus artışı, teknolojik araç ve gereçlerin insan yaşamında yoğun bir şekilde yer alması gibi sebeplerle sürekli artış göstermektedir. Elektrik üretimi, enerji kullanımının en büyük payını oluşturmaktadır. Dünya’da elektrik enerjisi talebinin yaklaşık %65 gibi büyük bir kısmı, yaygın kullanılabilirlikleri nedeniyle fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Dünya’daki fosil yakıt tüketiminin yakında zirve değerlere ulaşması ve ardından düşüşe geçmesi beklenmektedir (Veziroğlu, 2007).

2016 yılında Dünya’da kaynaklara göre elektrik üretimi (Şekil 2.1), Uluslararası Enerji Ajansı’ndan alınan verilere göre %65,1 petrol, doğal gaz ve kömürden, %10,4 nükleer enerjiden ve geri kalan %24,5 yenilenebilir kaynaklardan sağlanmıştır.



Şekil 2.1. Dünya’da kaynaklara göre 2016 yılı brüt elektrik üretimi (http-1)

Türkiye’de ise T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’ndan alınan verilere göre (Şekil 2.2), 2018 yılında elektrik üretiminin, %67,1’i kömür ve doğal gazdan, %32,9’u yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır.



Şekil 2.2. Türkiye'de kaynaklara göre, 2018 yılı elektrik üretimi (<http-2>)

Günümüzde, aşırı fosil yakıt tüketiminin, fosil yakıt rezervlerinin azalmasına neden olmasının yanı sıra, çevre üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu, sağlık risklerini artırdığı ve küresel iklim değişikliği tehdidi ile sonuçlandığı uzun zamandır bilinmektedir. Fosil yakıtlardan alternatif enerji kaynaklarına geçmek, dünya çapında birçok sorunu ve olumsuz sonuçlarını ortadan kaldıracaktır. Daha sürdürülebilir üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, atıkların en aza indirilmesi, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğinin azaltılması, doğal ormanların korunması ve sera gazı emisyonlarının azaltılması amacıyla yenilenebilir temiz enerjinin teşvik edilmesi gerekmektedir (Panwar, Kaushik ve Kothari, 2011). Özellikle karayolu taşımacılığında kaynaklanan yerel hava kirliliği, dünyanın mega kentlerinde kentsel hava kalitesi için önemli bir sorun haline gelmektedir (Singh vd. 2015). Bu nedenlerden dolayı, son yıllarda hidrojen yakıtına dayalı teknolojilere ilgi artmaktadır. Hidrojen ümit verici bir enerji taşıyıcısıdır, çünkü enerjiyi kullanılabilir biçimde saklama ve verme yeteneğine sahiptir. Hidrojenin birim kütlesi başına enerji yoğunluğu, 120 MJ/kg (LHV) ile 142 MJ/kg (HHV) arasındadır; bu değer petrolün enerji yoğunluğundan yaklaşık üç kat daha yüksektir. Hidrojen yenilenebilir, bol miktarda bulunur ve daha da önemlisi, yanma sırasında çevreye yalnızca su buharı veren temiz bir yakıttır. Ayrıca, hidrojen taşınabilir sistemlerde depolanabilir. Bu özellik hidrojeni motorlu taşıtlar için alternatif enerji kaynağı haline getirmektedir.

Hidrojen enerji sistemlerinin gelişimi; hidrojenin üretilmesi, depolanması ve kullanılması olmak üzere üç ana adımdan oluşur. Hidrojen yakıtlı araçların gelecekte kullanılabilir hale getirilmesi için, araç içi uygulamalarda uygun maliyetli, güvenli,

verimli ve pratik hidrojen depolama sistemlerinin tasarlanması ve geliştirilmesi gerekmektedir (Rusman ve Dahari, 2016).

2.2. Hidrojen

1766 yılında İngiliz bilim adamı Henry Cavendish tarafından, çinko ve hidroklorik asit arasındaki reaksiyonun sonucu olarak hidrojen gazı ürettikten sonra ayrı bir element olarak tanımlanmıştır. Hidrojenin yanması sonucu su oluşmasıyla, suyun bir element olduğu inancına son verilmiştir. Oluşan gaza hidrojen adı, 1788 yılında Fransız kimyacı Antoine Lavoisier tarafından, Yunanca su ve doğuş anlamına gelen hidro ve gen sözcüklerinden türetilerek verilmiştir (Zohuri, 2019). 1839 yılında William Robert Grove, modern yakıt hücrelerinin öncüsü olan bir fikir ortaya atmıştır. Deneyini, elektrik akımı göndererek, suyu oluşturan hidrojen ve oksijene ayırdığı gerçeğine dayandırmıştır. Suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiş ve ilk yakıt hücresini geliştirmiştir (Züttel, Borgschulte ve Schlapbach, 2008).

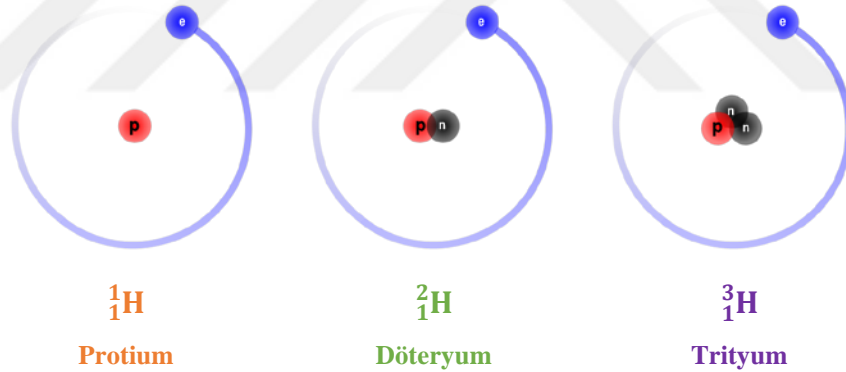
Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, enerji taşıyıcısı denir. Enerji taşıyıcıları, enerjiyi kolayca kullanılabilir biçimde taşımak, depolamak ve iletmek için kullanılır. Elektrik, enerji taşıyıcısının en iyi bilinen örneğidir. Hidrojen birincil enerji kaynağı değildir, ancak elektrik gibi bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen yenilenebilir kaynaklardan güvenli şekilde üretilebildiğinden ve neredeyse hiç kirletici olmadığından, elektriğe önemli bir enerji taşıyıcısı olarak katılması beklenmektedir (Zohuri, 2019). Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, fosil yakıtlar (doğal gaz, kömür ve petrol), yenilenebilir kaynaklar (biyokütle, rüzgâr, güneş ve jeotermal) veya nükleer enerji gibi diğer birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak birkaç farklı enerji dönüşüm süreci ile üretilebilen sentetik bir yakıttır (Godula-Jopek, Jehle ve Wellnitz, 2012).

Diğer alternatif enerjilerle karşılaştırıldığında, hidrojen çok sayıda avantaja sahiptir. Bu nedenle emisyonları ve ithal edilen enerji bağımlılığını azaltmak için kullanılabilir. Hidrojen, evrendeki tüm kimyasal elementlerin en hafif ve en bol olanıdır. Bununla birlikte, diğer elementlerle, özellikle sudaki oksijenle, canlı materyallerde ve fosil yakıtlardaki karbon, azot ve oksijenle bileşik halinde bulunabilir. Yakıt hücrelerinde oksijen ile birleşerek elektrik üretilir. Petrol ithalatını azaltarak dışa bağımlılığın azalmasını, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak sürdürülebilirlik, gelecekteki küresel enerji piyasalarını potansiyel olarak değerlendirerek ekonomik uygulanabilirlik

sağlamaktadır. Kullanım aşamasında karbon, hidrokarbon, sera gazı ve NO_x emisyonlarının sıfıra yakın üretilmesiyle, kentsel hava kalitesini artırır (Acar ve Dinçer, 2014). Aynı zamanda hidrojen, elektrik iletiminin zor olduğu yerlerde dağıtım, ısıtma ve elektrik üretimi için kullanılabilir yüksek verimli, düşük kirletici bir yakıt olarak kabul edilmektedir (Zohuri, 2019).

2.2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojen, sadece bir proton ve bir elektrondan oluşan en basit elementtir. Doğal olarak meydana gelen, protium (1H), döteryum (2H) ve trityum (3H) olarak adlandırılan üç izotopa sahiptir (Şekil 2.3). Protium, hidrojen elementinin en yaygın izotopudur ve çekirdeğinde yalnızca bir proton içerir. Döteryum, çekirdeğinde bir proton ve bir nötron içerir. Döteryum radyoaktif değildir, önemli bir zehirlenme tehlikesi oluşturmaz ve ticari nükleer füzyon için potansiyel bir yakıttır. Trityum, çekirdeğinde bir proton ve iki nötron içerir.



Şekil 2.3. Hidrojenin izotopları (Zohuri, 2019)

Hidrojen, atom numarası 1 ve ortalama atomik kütlesi 1,00794 olan en hafif kimyasal elementtir. Doğada saf hidrojen, H₂ molekülü olarak bulunur ve içerdiği H – H bağının entalpisi 436 kJ/mol'dür.



Eşitlik 2.1, hidrojenin enerji üretimi için önemli bir materyal olduğunu göstermektedir. İlk olarak, hidrojenin yanmasıyla 572 kJ/mol değere sahip büyük miktarda enerji açığa çıkar. İkincisi, reaksiyon yan ürünü çevre dostu olan sudur.

Hidrojen, yaygın olarak kullanılan yakıtlara kıyasla birim ağırlık başına en yüksek yanma enerjisine sahiptir (Gavrilyuk, 2013). Hidrojenin enerji içeriği, alt ısı değeri 120 MJ/kg ve üst ısı değeri 142 MJ/kg'dır. Aradaki fark, suyun buharlaşmasının molar entalpisidir. Üst ısı değeri, su buharı hidrojenin yanması sonucu üretildiğinde elde edilirken, üretilen buhar tekrar sıvıya yoğunlaştırıldığında alt ısı değeri elde edilir (Godula-Jopek, Jehle ve Wellnitz, 2012). Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1 ile verilmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin bazı özellikleri (Goswami ve Kreith, 2015)

Özellik	Birim	Değer
Molekül ağırlığı	kg/mol	2,016
Yoğunluk	kg/m ³	0,0838
Üst ısı değeri	MJ/kg	142
Alt ısı değeri	MJ/kg	120
Kaynama sıcaklığı	°C	- 252,85
Kritik sıcaklık	°C	- 240,21
Kritik basınç	atm	12,8
Kritik yoğunluk	kg/m ³	31,4

Hidrojen evrendeki en bol bulunan elementtir. Hidrojen, çoğu metalik olmayan elementlerle kovalent bileşikler kolaylıkla oluşturduğundan, Dünya üzerindeki hidrojenin çoğu su veya organik bileşikler gibi moleküler formlarda bulunur. Hidrojen oksijenle birleştiğinde su (H₂O), karbon ile birleştiğinde metan (CH₄), kömür ve petrol gibi organik bileşikler oluşturur. Standart sıcaklık ve basınçta, moleküler formül olarak H₂'ye sahip renksiz, kokusuz, tatsız, toksik olmayan, yüksek derecede yanıcı bir diatomik gazdır (Zohuri, 2019).

2.2.2. Hidrojenin kullanım alanları

Kimya endüstrisinde kullanılan önemli başlangıç malzemelerinden biri olan hidrojen, amonyak ve diğer azotlu gübrelerin sentezinde, metanol, etanol, dimetil eter, hidroklorik asit gibi kimyasalların sentezinde, kaynak işlemlerinde, yağların, petrolün ve tehlikeli atıkların hidrojenlenmesinde, hidrodealkilasyon ve hidrokraking işleminde,

Fischer-Tropsch sentezi ile alternatif yakıt sentezinde ve daha az miktarda nikel, tungsten, molibden, bakır, çinko, uranyum ve kurşun gibi metal rafinerisinde kullanılır. Ayrıca, roket, içten yanmalı motor ve yüksek sıcaklık endüstriyel fırın yakıtı olarak kullanılabilir. Birinci sınıf benzin elde etme işlemlerinden biri olan petrolün rafine edilmesinde ve arabalara takılan katalitik dönüştürücüleri zehirlememesi için petrolden kükürt bileşiklerinin giderilmesinde de hidrojen kullanılır.

Yakın tarihli literatürün büyük bir kısmı, endüstriyel veya evsel mekanlar dahil sosyal yaşamın her bölümünde hidrojen uygulamalarına odaklanmaktadır. Gelecekte, fosil yakıtların günümüzde kullanıldığı hemen hemen tüm uygulamalarda hidrojenin yakıt olarak kullanılması mümkündür. Özellikle ulaşım için hidrojen kullanıldığında, kirliliğin azalması ve daha temiz çevre açısından birçok fayda sağlaması beklenmektedir.

Hidrojen, Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) tarafından uzay programında yakıt olarak kullanılmaktadır. 1970'lerden bu yana uzay mekiği ve diğer roketlerde itki kuvveti sıvı hidrojen ile sağlanırken, hidrojenin kullanıldığı yakıt hücreleri mekiğin elektrik sistemlerine güç sağlar. Hidrojen yakıt hücresi, ayrıca mekik mürettebatı için saf su üretmek için kullanılır (Sharma ve Ghoshal, 2015, Zohuri, 2019).

2.2.3. Hidrojenin avantajları ve dezavantajları

Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojen, gelecekteki enerji ihtiyacının çoğunu karşılayabilecek neredeyse tükenmez, çevreye zarar vermeyen bir enerji taşıyıcısıdır. Çok yönlüdür ve elektrikten daha fazla kullanım alanı vardır. Bu kullanımlar arasında işletmelere, fabrikalara, elektrik kuruluşlarına, evlere, taşıtlara ve uçaklara enerji sağlanması sayılabilir. Hidrojen aynı zamanda yurtiçinde üretilen ve yabancı petrole olan bağımlılığı azaltmaya yardımcı olabilecek bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen şu anda geleneksel enerji kaynaklarından daha pahalıdır. Ancak hidrojen üretmek için kullanılan enerji veya hammadde miktarı iyileştirilmeli, hidrojeni verimli bir şekilde taşımak ve dağıtmak için bir altyapı geliştirilmelidir (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Hidrojen, ideal bir enerji taşıyıcısı olarak önemli özelliklere sahiptir.

- Yenilenebilir enerji taşıyıcısıdır ve kaynak bakımından sınırsızdır.
- Büyük ve küçük miktarlarda, her yerde üretilebilir.
- Hidrojen enerjisi zehirli değildir. İnsan sağlığına zararlı veya tahrip edici değildir.
- Hidrojen, benzin ve fosil bazlı diğer yakıt kaynaklarından üç kat daha verimlidir.

- Büyük ölçekli depolama için gaz halinde, hava ve uzay taşımacılığı için sıvı halde, taşıtlar için metal hidrür formunda depolanabilir.
- Uzak mesafelere boru hatları veya tankerlerle taşınabilir.
- Uzay gemilerine ve hidrojenle çalışan arabalara güç sağlamak için kullanılabilir.
- Üretimi, depolanması, taşınması ve son kullanımı sırasında herhangi bir kirlenici madde, sera gazı veya çevre üzerinde diğer zararlı etkiler üretmemesi nedeniyle çevresel olarak uyumludur.
- Hidrojen yakıt hücreleri, doğrudan hidrojen içindeki kimyasal enerjiyi elektriğe, yan ürünler olarak sadece saf su ve ısıya dönüştürür. Hidrojen yakıt hücreleri yalnızca kirlilikten arındırılmış değildir, aynı zamanda geleneksel yanma teknolojilerine kıyasla verimlilikte iki-üç kat artış sağlayabilir (Sherif vd., 2014, Zohuri, 2019).

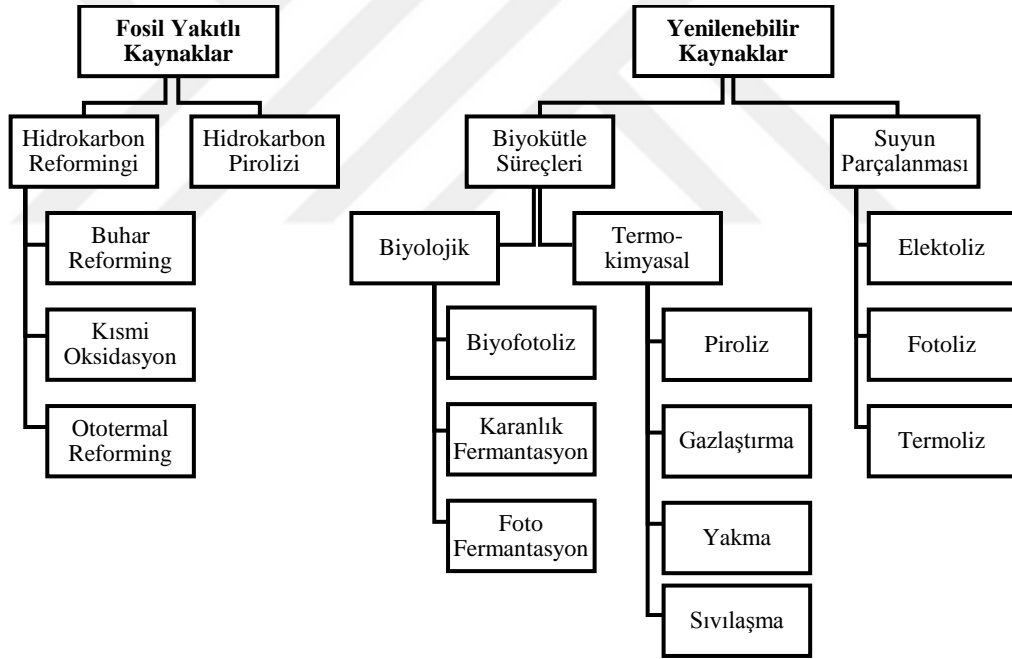
Hidrojenin, temiz ve ucuz enerji kaynağı olması gibi avantajlarına rağmen, devlet ve şirketler tarafından tercih edilebilmesi için bu avantajlar yeterli değildir.

- Gaz halinde, oldukça değişkendir ve bu değişkenlik çalışma riskini arttırmaktadır.
- Düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı hidrojenin depolanması zordur.
- Pahalı enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen üretiminin iki ana işlemi olan elektroliz ve buhar reforming oldukça pahalıdır. Bu enerji türünden faydalanmanın ucuz ve sürdürülebilir yollarını keşfetmek için birçok araştırma ve yenilik gereklidir.
- Hidrojen oldukça yanıcıdır. Hidrojenin kokusuz bir gaz olması sızıntı tespitini neredeyse imkânsız hale getirir. Sızıntıları tespit etmek için sensör kurulmalıdır.
- Kullanımı için altyapı eksikliği vardır. Hidrojen şu anda ucuz hale gelse bile, taşıtların ve istasyonların hidrojen gereksinimlerine uyması için özelleştirilmeleri gerektiğinden, yaygın kullanılan enerji kaynağı olması yıllar alacaktır. Bu, büyük sermaye harcaması demektir ve bu altyapı maliyeti kullanımını sınırlamaktadır.

Avantaj ve dezavantajlar göz önüne alındığında, hidrojeni üretmek ve daha verimli bir şekilde depolamak için ileri teknolojiye ihtiyaç duyulmasına rağmen, hidrojen enerjisinin dezavantajlarından daha fazla avantajı vardır. Hidrojen, petrol gibi ithal edilen enerji kaynaklarına bağımlılığı azaltmanın bir yolu olarak büyük potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, hidrojenin daha büyük bir enerji rolü oynaması ve benzine bir alternatif haline gelmesinden önce, birçok yeni sistemin inşa edilmesi gerekmektedir (Zohuri, 2019).

2.2.4. Hidrojen üretim yöntemleri

Fosil yakıtlar, elektrik, nükleer, biyokütle ve diğer yenilenebilir kaynaklar, hidrojen üretimi için çok çeşitli şekillerde kullanılan potansiyel kaynaklardır. Mevcut hidrojen üretim teknolojileri, hala CO₂ salınımını artırdığı bilinen fosil yakıtlara bağlıdır. Nükleer teknolojiler gelecekteki hidrojen ekonomisi için uygun bir seçenek olarak düşünülmektedir. Ancak çalışma prensibi ve güvenliği hakkında çok fazla çalışma yapılmalıdır (Godula-Jopek, Jehle ve Wellnitz, 2012). Bununla birlikte, nükleer teknoloji kesinlikle yenilenebilir değildir, atık yönetiminin politik ve ekonomik olarak çözülmemiş olması çeşitli çevresel problemleri beraberinde getirir. Bu nedenle, artan kirlilik ve fosil yakıt bağımlılığının azaltılması için diğer üretim yollarından yararlanılmalıdır (Züttel, Borgschulte ve Schlapbach, 2008). Hidrojen üretimi için çeşitli yollar Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

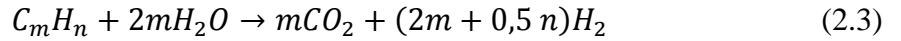
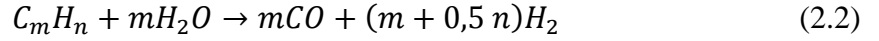


Şekil 2.4. Birincil enerji kaynaklarından hidrojen üretim yöntemleri (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017, Acar ve Dinçer, 2014)

Hidrojen üretim teknolojilerinin çoğu teknik ve ticari olarak geliştirilmiştir, ancak bazıları mevcut enerji teknolojileriyle bir dereceye kadar rekabet etmektedir. Buhar reforming, kısmi oksidasyon ve ototermal reforming, hidrojenin fosil kaynaklardan üretmek için üç ana teknolojidir.

2.2.4.1. Buhar reforming

Buhar reforming, en yaygın ve aynı zamanda en ucuz işlemlerden biridir. Yüksek verimliliğe sahip olması, düşük işletme ve üretim maliyetinin olması önemli avantajlarıdır. En sık kullanılan hammaddeler doğal gaz ve daha hafif hidrokarbonlar, metanol, etanol ve diğer oksijenli hidrokarbonlardır. Hammadde olarak kullanılan hidrokarbonlar için reforming reaksiyonları Eşitlik 2.2-2.4 ile verilmektedir.



Tüm süreç iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, karbon içeren hammadde buharla karıştırılır ve katalitik bir reaktöre beslenir. Bu işlem sırasında, Eşitlik 2.2 ve 2.3'te görüldüğü gibi, CO₂ içeriği düşük olan sentez gazı (H₂/CO gaz karışımı) üretilir. İkinci aşamada, gaz karışımı, buhar ile katalitik konvertöre beslenir ve Eşitlik 2.4'te görüldüğü gibi CO, büyük ölçüde CO₂ ve hidrojene dönüştürülür (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

Günümüzdeki hidrojen, çoğunlukla buhar, oksijen ve hava ile doğal gaz reforminginden üretilir. Bu işlem Eşitlik 2.5 ile gösterilmektedir.



Doğal gazdan hidrojen üretimi, diğer fosil yakıt kaynaklarında olduğu gibi, kaynakların tükenmesini hızlandırması ve prosesin ana bir yan ürününün CO₂ olması gibi dezavantajlara sahiptir (Züttel, Borgschulte ve Schlapbach, 2008).

2.2.4.2. Kısmi oksidasyon

Hammaddenin oksijen varlığında, 1300-1500°C sıcaklık ve 3-8 MPa basınç aralığında gazlaştırıldığı katalitik olmayan bir prosestir. Temel olarak buhar, oksijen ve hidrokarbonların, hidrojen ve karbon oksitlere dönüşümünü içerir. Buhar reforming ile karşılaştırıldığında, daha fazla CO üretilir. Bu nedenle proses, CO'nun buharla H₂ ve CO₂'ye dönüştürülmesiyle tamamlanır. Kısmi oksidasyon yoluyla oluşan gaz karışımı, CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, H₂S ve karbonil sülfid içerir.

2.2.4.3. Ototermal reforming

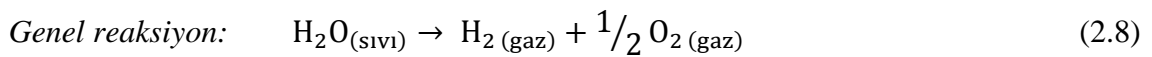
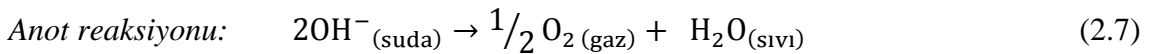
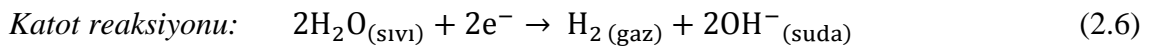
Ototermal reforming, hem buhar reforming (endotermik) hem de kısmi oksidasyon (ekzotermik) reaksiyonlarının birleşimidir. Bu yöntemde, katalitik kısmi oksidasyon işlemine buhar eklenir. Bu teknoloji, dışardan ısı gerektirmeme ve buhar reforming yönteminden daha basit ve maliyetinin daha düşük olması avantajlarına sahiptir.

Yöntem seçiminde ana hedef, düşük karbon monoksit içeriğine sahip yüksek hidrojen verimidir. Buhar reforming ile maksimum hidrojen verimi ve düşük karbon monoksit içeriği mümkündür. Ancak, buhar reforming endotermik bir işlemdir ve bu nedenle gerekli enerji sisteme dışarıdan aktarılmalıdır (Kalamaras ve Efstathiou, 2013).

Fosil yakıtlar, şu anda hidrojen üretimi için kullanılan ana hammaddelerdir. Fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak ve sera etkisini kontrol altında tutmak için, biyokütle ve su gibi yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretim teknolojileri geliştirilmektedir. En sık kullanılan pahalı bir yöntem elektrolizdir. Elektrik enerjisi olarak yenilenebilir kaynaklardan sağlanan enerji kullanılarak maliyeti düşürülebilir.

2.2.4.4. Elektroliz

Elektroliz, günümüze kadar geliştirilen ve fosil yakıtlara karşı kullanılabilen güçlü bir yöntemdir. Suyun elektroliziyle hidrojen üretimi temelde basit bir işleme dayalı, çok verimli bir tekniktir. Bununla birlikte, reaksiyon endotermiktir, dolayısıyla gerekli enerji elektrik tarafından sağlanır. Suyun elektrolizi, uygun bir elektrolitle (sulu KOH, NaOH veya NaCl çözeltisi) doldurulmuş elektroliz hücresinde, katot ve anotta elektronların hareketi ile oluşur. Elektrik akımı uygulandığında su iyonlarına ayrılır ve katot tarafında hidrojen, anot tarafında oksijen aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla oluşmaktadır (Goswami ve Kreith, 2015).



Elektroliz yoluyla sudan kolayca saf hidrojen üretilirse de elektrolizörlerin yüksek elektrik tüketiminin maliyeti, diğer büyük ölçekli teknolojilerle rekabet etmesini önler. Bununla birlikte, elektrik enerjisi hidro, rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklardan sağlanarak bu sorun ortadan kaldırılabilir (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

2.2.4.5. Biyokütleden hidrojen üretimi

Biyokütle, bitki ve hayvan materyallerinden elde edilen yenilenebilir birincil enerji kaynağıdır. Genel olarak biyokütle kaynakları, enerji bitkileri, tarımsal artıklar ve atıklar, orman artıkları ve atıkları, endüstriyel ve evsel atıklar olmak üzere dört ana türde tanımlanmıştır (Godula-Jopek, Jehle ve Wellnitz, 2012).

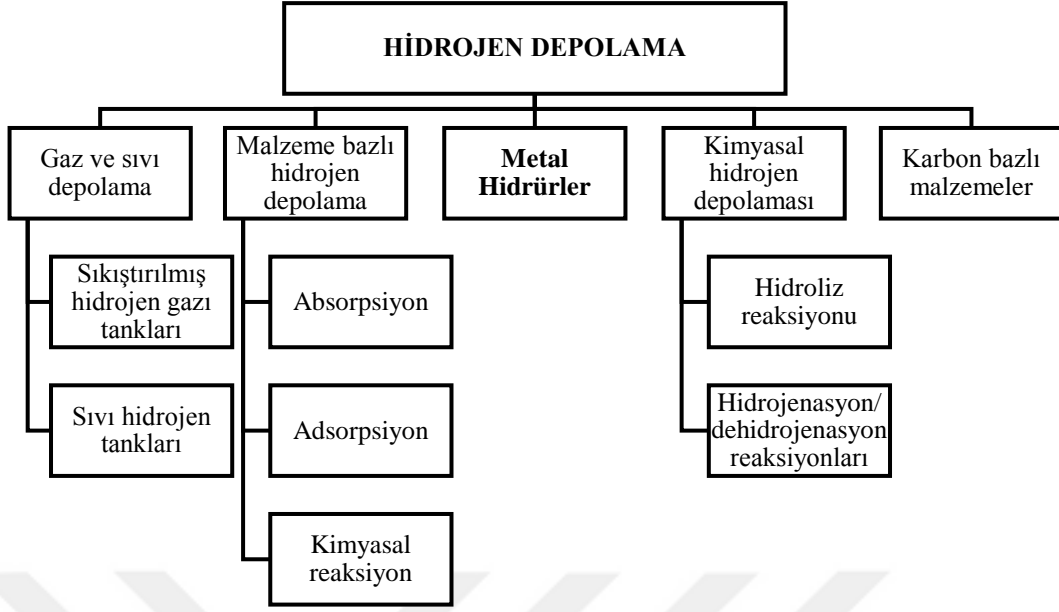
Biyokütleden hidrojen üretimi, termokimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere iki çeşittir. Biyolojik süreçler daha çevreseldir ve daha az enerji harcanır, ancak daha düşük hidrojen verimi elde edilir. Termokimyasal işlemler çok daha hızlıdır ve yüksek stokiometrik hidrojen verimi sağlar. Termokimyasal işlemler, biyokütlenin hidrojen ve hidrojen bakımından zengin gazlara dönüştürülebildiği bir tekniktir ve temel olarak piroliz ve gazlaştırmayı içerir. Bu tekniklere ek olarak yanma ve sıvılaştırma yöntemleri, daha düşük hidrojen ürettiğinden dolayı daha az tercih edilen iki yöntemdir.

Piroliz, biyokütleyi 0,1-0,5 MPa'da ve 550°C'ye kadar sıcaklıkta ısıtmak suretiyle sıvı yağ, katı kömür ve gaz halindeki bileşiklerin üretilmesinin termokimyasal işlemidir. Gazlaştırma, biyokütlenin hava, oksijen veya buhar gibi bir gazlaştırma ortamında sentez gazı halindeki bir yakıtı termokimyasal dönüşümüdür. Tesis ölçeğine bağlı olarak atmosfer basıncından 33 bara kadar çalışma basıncıyla ve 500-1400°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

2.2.5. Hidrojen depolama yöntemleri

Hidrojen depolanması, teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir bir hidrojen yakıt sistemi kurulmadan önce çözülmesi gereken en kritik problemlerden biri olarak kabul edilir. Hidrojeni bir taşıma yakıtı olarak kullanmanın ana dezavantajı, aşırı düşük hidrojen yoğunluğundan dolayı büyük depolama tanklarının gerekli olmasıdır. Araç içi enerji depolanması için, mevcut araçların küçük, hafif, güvenli ve uygun fiyatlı bir sisteme ihtiyacı vardır (Singh vd., 2015).

Şekil 2.5 çeşitli hidrojen depolama yöntemlerini göstermektedir.



Şekil 2.5. Çeşitli hidrojen depolama yöntemleri (Sharma ve Ghoshal, 2015)

Hidrojenin maddelere tutunması ve salınımı, moleküler adsorpsiyon, difüzyon, kimyasal bağ ve Van der Waals'in çekimini ve ayrışmasını içerir. Hidrojen ayrıca, yüzey yapısını ve bağlanma mukavemetini kontrol etmek için basınç, sıcaklık ve elektrokimyasal potansiyel kullanılarak uygun yüzeylerde moleküler ya da iyonik formda adsorbe edilebilir (Niaz, Manzoor ve Pandith, 2015).

Sıkıştırılmış hidrojen gazı, yüksek basınçlı tanklar gerektirir ve bu tankları imal etmek için kullanılan malzemelerin, taşıt çarpışmalarında patlamalara karşı dayanıklı, güçlü ve hafif olması gerekir. Ek olarak, sıkıştırılmış hidrojen gazı sistemleri düşük hacimsel hidrojen depolama yoğunluklarına sahiptir.

Sıvılaştırma yöntemi hacimsel hidrojen depolama yoğunluğunu artırır, ancak hidrojenin -253°C sıcaklığa soğutulmasını gerektirir. Ayrıca, hidrojenin sıvı halde kalmasını sağlamak için hidrojen depolama sisteminin -253°C 'nin altındaki sıcaklıklarda muhafaza edilmesi gerekir. Bu sebeplerden dolayı, araç içi uygulamalar için hem sıkıştırılmış hidrojen gazı hem de kriyojenik sıvı hidrojen teknolojileri pratik değildir (Rusman ve Dahari, 2016).

Aktif karbonlar, karbon nano tüpler ve karbon nano elyaflar gibi karbon malzemeleri yoğun araştırmalara konu olmuştur. Karbon malzemeleri için hidrojen depolama kapasitesi ağırlık olarak %0,2 ile 10 arasındadır. İyi bir tersinirlik özelliğine sahip olmalarına rağmen, karbon nano yapıları, otomotiv uygulamaları için gereken hidrojen miktarını depolayamamaktadır.

Hidrojen, orta dereceli sıcaklık ve basınç altında katı halde depolamayı sağlayan bazı metaller ve alaşımlarla metal hidrürler oluşturur ve bu, gaz ve sıvı depolama yöntemlerine kıyasla önemli güvenlik avantajı sağlar. Metal hidrürler, hidrojen gazı veya sıvı hidrojenden daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle, metal hidrür depolaması araç içi uygulamalar için güvenli ve hacim açısından elverişli bir saklama yöntemidir. Metal hidrür olarak hidrojen depolanması yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi hafif metaller, çok çeşitli metal-hidrojen bileşikleri oluşturur (Sakintuna, Lamari-Darkrim ve Hirscher, 2007).

2.3. Kompleks Hidrürler

Hidrür terimi, hidrojen ve bir metalin ikili kombinasyonunu tanımlamak için kullanılır. Kompleks kimyasal hidrürler, hidrojenin katı halde çevre sıcaklıklarında ve basınçlarda depolanması için bir araçtır (Marrero-Alfonso vd., 2009). Alanatlar $[AlH_4]^-$, amidler $[NH_2]^-$ ve borhidrürler $[BH_4]^-$ ile grup I ve II tuzları potansiyel hidrojen depolama malzemeleri olarak son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bu materyallerin tümüne kompleks hidrürler denilmektedir, Alanatlar, amidler ve borhidrürlerin kompleks hidrürlerinde, hidrojen merkezi atomlara kovalent olarak bağlanır. Kompleks hidrürlerin çoğu, su ile temas ettiklerinde depolanan hidrojenin serbest kalmasından dolayı hidrojen depolama sistemlerinde 'one pass' olarak bilinmektedir (Orimo vd., 2007).

Rekabetçi ve mevcut teknolojiye göre depolama ortamı olarak metal hidrürlerin üstünlüğünün arkasındaki en büyük neden, büyük yoğunluklarda ve büyük miktarlarda hidrojen depolayabilmeleridir. Ayrıca, depolanan hidrojeni geri kazanmak için basınç, bazı hidrürler için atmosfer basıncına yakındır ve bu da taşınabilir sistemler için daha uygun hale gelmesinin nedenidir (Bhuiya, Kumar ve Kim, 2015).

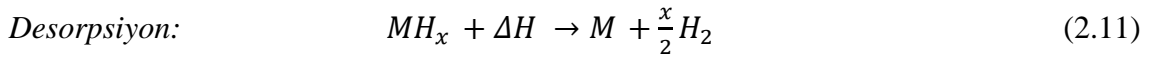
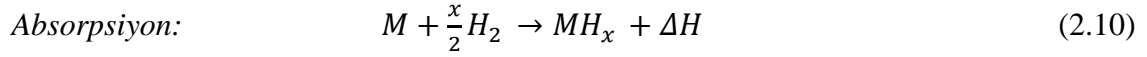
Saf bir alkali metal borhidrürün (tetrahidroborat) ilk raporu, 1940 yılında, etil lityumun diboranla (B_2H_6) reaksiyonu ile lityum borhidrür ($LiBH_4$) sentezleyen Schlesinger ve Brown tarafından ortaya çıkmıştır. Daha sonra dietil eter mevcudiyetinde lityum hidrür ve diboranın reaksiyonu ile $LiBH_4$ elde edilmiştir. İlgili metal hidrürün doğrudan diboran ile reaksiyonu Eşitlik 2.9 ile verilmektedir.



Ayrıca uygun koşullar altında borhidrürler eter çözücülerinde yüksek verimle üretilmektedir (Orimo vd., 2007).

2.3.1. Metal hidrür temelleri

Metal hidrürler sayısız uygulama alanı bulmuşlardır fakat bazı metal hidrürler ticarileştirilmiş, diğerleri ise hala araştırma-geliştirme aşamasındadır. Periyodik cetvelde hidrojeni depolayabilen en az elli metal element olmasına rağmen, bunların sadece bir kısmı orta dereceli sıcaklık ve basınçlarda depolanması için uygundur. İşlem geri dönüşümlüdür. Eşitlik 2.10 hidrojenin absorpsiyon işlemini, Eşitlik 2.11 hidrojenini desorpsiyon işlemini ifade eder.



M ve H sırasıyla metal ve hidrojen atomlarını, ΔH reaksiyon entalpisini temsil etmektedir. Sorpsiyon işlemi, hidrojen absorbe edildiğinde ekzotermiktir ve hidrojen alışımdan desorbe edildiğinde endotermiktir (Bhuiya, Kumar ve Kim, 2015).

Hidrürler yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir ve hafif metal hidrürler taşıma için iyi adaylardır. Taşımacılık sektörü, sadece ucuz, güvenli ve güvenilir bir depolama yolu değil, aynı zamanda yüksek depolama kapasitesi, hızlı kinetik ve uygun termodinamik gerektirir. Bir hidrojen depolama maddesi hidrojeni düşük sıcaklıkta salmalıdır; yüksek hacimsel yoğunluğa, hızlı hidrojenleme ve dehidrojenasyon hızlarına, dekrepitasyon ve oksidasyona karşı yüksek dirence, düşük maliyete, iyi geri dönüşüm karakteristiğine, hızlı reaktiviteye ve sürdürülebilirliğe sahip olmalıdır. Hidrürler hem otomobillerde kullanım için hem de şarj edilebilir piller, yakıt hücreleri, buzdolabı, ısı depoları, nükleer endüstri, sensörler ve hidrojen saflaştırma gibi diğer birçok alanda kullanım için önemli malzemelerdir.

Alkali ve toprak alkali metal hidrürler, iyi bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Alkali metal hidrürler yüksek derecede iyonik doğaya ve dolayısıyla yüksek ayrışma sıcaklıklarına sahiptir. Alkali metal ve toprak alkali metal hidrürlerin ikili metal hidrürleri, ortalama 120°C'nin altındaki sıcaklıklarda hidrojen depolama şartını yerine getirmemektedir. Potansiyel olarak geliştirilmiş termodinamik elde etmek için alkali veya toprak alkali metal hidrürlere Al, B vb. ilave edilerek kompleks hidrürler oluşturmak gerekir. Kompleks metal hidrürler son zamanlarda yüksek hidrojen depolama kapasiteleri, taşınabilir güç çözümleri ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle umut verici bir malzeme olarak dikkat çekmektedir. Genel olarak, borhidrürler alanatlardan daha

kararlıdır. Kompleks hidrürler için, hidrojen depolama kapasiteleri ve desorpsiyon sıcaklıkları Çizelge 2.2’de listelenmiştir (George ve Saxena, 2010).

Çizelge 2.2. Kompleks hidrürlerin bazı fiziksel özellikleri (Züttel vd., 2003, George ve Saxena, 2010)

Hidrür	Molekül ağırlığı (g/mol)	Hidrojen içeriği (Ağırlıkça %)	T_d (°C)
LiAlH₄	37,95	10,55	125
NaAlH₄	53,97	7,41	210
KAlH₄	70,08	5,71	300
Be(AlH₄)₂	71,04	11,35	-
Mg(AlH₄)₂	86,3	9,27	110-200
Ca(AlH₄)₂	102,04	7,84	200
LiBH₄	21,75	18,39	380
NaBH₄	37,81	10,58	400
KBH₄	53,90	7,42	500
Be(BH₄)₂	38,69	20,84	-
Mg(BH₄)₂	53,93	14,84	290
Ca(BH₄)₂	69,70	11,48	347-497

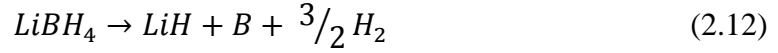
Lityum (Li) ve sodyum (Na) gibi hafif elementlerden oluşan kompleks hidrürler, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri, yüksek hidrojen depolama yoğunlukları ve ayrıca düşük dehidrojenasyon basınçları ve sıcaklıkları nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için potansiyel adaylar olarak ortaya çıkmaktadır (Rusman ve Dahari, 2016).

2.3.2. Borhidrür

Tetrahidroboratlar olarak da bilinen borhidrürler, hidrojen depolama malzemeleri arasında en yüksek hidrojen içeriğine sahip bileşiklerdir. Borhidrürler, kararlılıkları nedeniyle suda herhangi bir tehlike olmadan çözülebilen nadir metal hidrürler arasındadır. LiBH₄, NaBH₄, Mg(BH₄)₂ ve Ca(BH₄)₂, metal borhidrürleri, yüksek

gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama yoğunlukları ile bütün kompleks metal hidrürler arasında, avantajlı bir konumda yer almaktadır (Rusman ve Dahari, 2016).

Lityum borhidrür: Lityum borhidrür (LiBH_4), oda sıcaklığında ağırlıkça %18,5 hidrojen depolama kapasitesine sahip olan bir bileşiktir ve ilk olarak 1940 yılında etil lityum ve diboranın (B_2H_6) reaksiyonu ile sentezlenmiştir. LiBH_4 'ün termal ayrışması Eşitlik 2.12 ile verilmiştir.

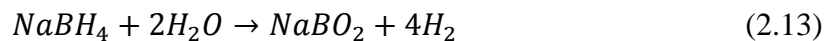


Genel olarak, LiBH_4 'ün hidrojenlenmesi, güçlü B-H etkileşimlerinden kaynaklanan malzemelerin yüksek termodinamik kararlılığı nedeniyle zor bir işlemdir. Hidrojeni LiBH_4 'ten ayırmak için, yüksek bir aktivasyon enerjisine (180-200 kJ/mol), yüksek bir ayrışma entalpisine (-67 kJ/mol) sahiptir ve yüksek ayrışma sıcaklığı gereklidir. LiBH_4 , 593 K'nın üzerindeki sıcaklıklarda hidrojeni serbest bırakmaya başlar ve genel ayrışma işlemi, 673-873 K sıcaklık aralığında gerçekleşir. Dolayısıyla, LiBH_4 sabit hidrojen depolama uygulamaları için uygun değildir, çünkü ayrışma sıcaklığı çok yüksektir. Bununla birlikte, bileşiklerin termodinamik özellikleri ve ayrışma koşulları, bir katalizör ilavesiyle değiştirilebilir (Rusman ve Dahari, 2016).

Sodyum borhidrür: Sodyum tetrahidroborat olarak da bilinen sodyum borhidrür, NaBH_4 kimyasal formülüne sahiptir. 778 K ve 10 atm H_2 'de eriyen, genellikle toz halinde elde edilebilen, kokusuz renksiz beyaz bir katıdır. NaBH_4 hidroskopik yapısı dolayısıyla havadaki nem ile temas ettiğinde, 673 K'nın üzerindeki sıcaklıklarda yavaşça sodyum metaborat ve hidrojene ayrışır. NaBH_4 , ara ürün ve ince kimyasalların üretiminde kullanılan özel bir indirgeme maddesidir (Santos ve Sequeira, 2011).

Sodyum borhidrürler (NaBH_4), oda sıcaklığında ağırlıkça %10,8 hidrojen depolama kapasitesine sahip kompleks metal borhidrürlerdir. Hidrojen, NaBH_4 'ten hidroliz yoluyla serbest bırakılabilir. Bir katalizör veya katkı maddesinin yokluğunda, NaBH_4 'ün termodinamik özellikleri hidrojen depolama uygulamaları için uygun değildir, çünkü ayrışma sıcaklığı aşırı derecede yüksektir. NaBH_4 alkali sulu çözeltilerde kararlı olmasına rağmen, katalitik olarak ayrışabilir. NaBH_4 'ün çözeltileri, ağırlıkça %1-10 oranında sodyum hidroksit (NaOH) ilavesiyle kararlı hale getirilebilir (Rusman ve Dahari, 2016).

Eşitlik 2.13'te görüldüğü gibi bir hidroliz reaksiyonu ile NaBH_4 'te depolanan hidrojenin iki katı kadar hidrojen açığa çıkabilir.



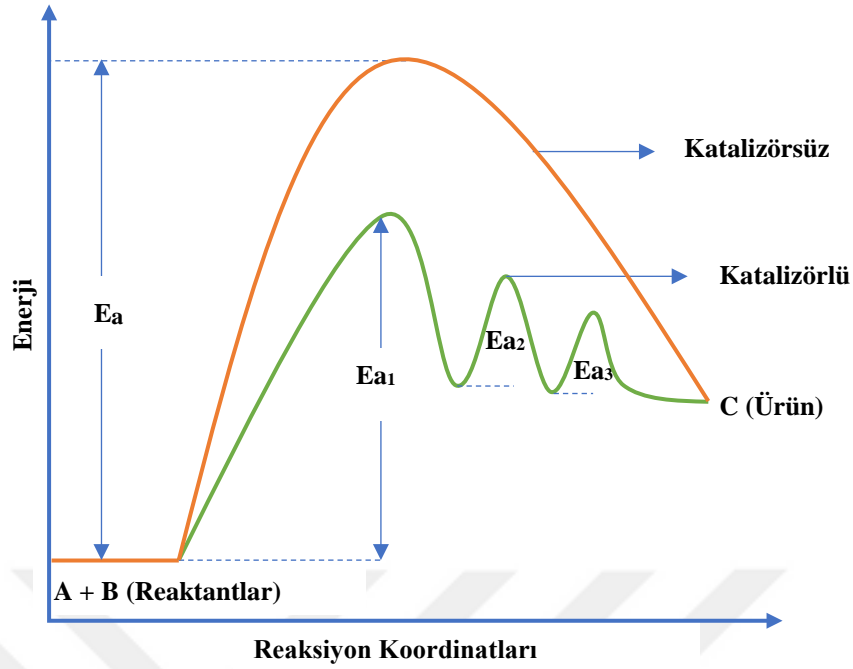
Borhidrür hidroliz reaksiyonu tek yönlü bir reaksiyondur, hidrojenin yarısının sudan gelmesi avantajına sahiptir. Reaksiyon ürünü olan sodyum metaborat (NaBO_2) çevre açısından temizdir ve NaBH_4 'e geri dönüştürülebilir (Cho ve Kwon, 2007).

1954'te Schlesinger ve arkadaşları, NaBH_4 'ün molü başına dört mol hidrojen serbest bırakmak için oda sıcaklığında su ile yavaş reaksiyona girdiğini bildirmiştir. Reaksiyon, sıcaklık yükseltilerek veya asit ya da katalizör ilave edilerek hızlandırılabilir. O zamana kadar Schlesinger grubu, 20'den fazla asidin ve bazı metal tuzlarının katalitik etkilerini test etmiştir. Tarihsel olarak, gözlemleri çok önemlidir, çünkü bugün temel teşkil eden iki özelliği ortaya koymuşlardır: NaBH_4 , hidrojen üretir ve bu hidrojen üretimi katalitik olarak hızlandırılabilir (Santos ve Sequeira, 2011). Alkali NaBH_4 çözeltisinden hidrojen üretilmesi için, NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunu oda sıcaklığında gerçekleştirmek için Ru ve Pt gibi uygun katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu tür soy metal katalizörlerin maliyeti çok pahalı olduğu için, mükemmel bir hidrojen üretim verimine sahip ekonomik alternatif katalizörler geliştirmek gereklidir (Cho ve Kwon, 2007).

2.4. Katalizör

Kataliz terimi, çeşitli ayrışma ve dönüşüm reaksiyonlarını açıklamak için Jöns Jakob Berzelius tarafından 1836 yılında adlandırılmıştır. Bugün hala geçerli olan bir tanım ise 1895 yılında Wilhelm Ostwald tarafından "Bir katalizör dengenin konumunu etkilemeden kimyasal bir reaksiyonu hızlandırır." şeklinde yapılmıştır (Hagen, 2006). Bu tanımdan yola çıkarak katalizör, kimyasal bir reaksiyonun, reaksiyona kalıcı olarak dahil olmadan dengeye yaklaşma hızını artıran bir madde olarak tanımlanmaktadır (Richardson, 1992).

Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için, reaktantların ürünlere dönüşme sürecinde gereken enerjiye, aktivasyon enerjisi (E_a) denir. Aktivasyon enerjisi reaksiyon hızıyla ters orantılıdır. Belirli reaksiyonlar için, aktivasyon enerjisi çok yüksektir ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı çok düşüktür. Katalizör, bu tip reaksiyonlar için farklı mekanizmalar geliştirerek reaksiyon hızlarını değiştirir. Katalizör, reaksiyonda tüketilmemesine rağmen, kimyasal reaksiyonda yer alır, ancak genel reaksiyonda gözlenmemektedir. Katalizörler molekülleri aktive eder ve reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisini azaltır (Suresh ve Sundaramoorthy, 2014).



Şekil 2.6. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi (Suresh ve Sundaramoorthy, 2014)

Aşağıda belirtilen noktalar, katalizörün doğasını ve kavramını özetlemektedir:

1. Katalizör, reaksiyon için gerekli enerji gereksinimini azaltarak reaksiyon hızını artırır. Daha kolay yol genellikle daha düşük aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir.
2. Katalizör, reaksiyon mekanizmasında doğrudan veya dolaylı olarak yer alır fakat reaksiyonda stokiometrik olarak reaktant veya ürün değildir.
3. Katalizörün miktarı reaksiyon sonucunda değişmez.
4. Katalizörler, istenen reaksiyon hızını diğerlerinden çok daha fazla hızlandırarak reaksiyon seçiciliğini kontrol eder. Farklı katalizörler kullanılarak belirli bir başlangıç malzemesinden farklı ürünler elde edilebilir.
5. Katalizörler denge durumunu değiştirmez, sadece denge durumuna ulaşma hızını artırır. İleri ve geri tepkimelerin hızları dengeye ulaşıldığında eşit olması gerektiğinden, bir katalizör her iki yöndeki tepkimelerin hızlarını aynı oranda değiştirir (Suresh ve Sundaramoorthy, 2014).

Katalizörün reaksiyon sırasında değişmeden kaldığı varsayılırken, artık katalitik işlem sırasında reaktantlarla kimyasal bağlanmada yer aldığı bilinmektedir. Bu nedenle kataliz, dönüşümlü bir işlemdir. Reaktanlar katalizör ile bağ kurar, reaksiyon gerçekleşir ve katalizör oluşan ürünlerden ayrılarak ilk halini yeniden oluşturur (Hagen, 2006).

2.4.1. Katalizör terimleri ve katalizör bileşenleri

Bir katalizörün endüstriyel bir işlem için uygunluğu temel olarak aktivite, seçicilik ve kararlılık olmak üzere üç özelliğe bağlıdır.

Aktivite: Bir veya daha fazla reaksiyonun katalizör varlığında ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Reaksiyon hızı, reaksiyon hacmine veya katalizör kütlelerine göre, zamanla giren madde miktarının değişim oranı olarak hesaplanır (Hagen, 2006).

Seçicilik: Birden çok ürün oluşan reaksiyonda, istenen ürünün çok yüksek oranda elde edilebilmesi ve istenen ürünün, tüketilen reaktanta oranı olarak tanımlanır. Seçicilik genellikle basınç, sıcaklık, katalizörün doğası, reaktant bileşimi ve dönüşümün derecesine göre değişir (Satterfield, 1991).

Kararlılık: Katalizörün, zehirlenmeye, sinterlenmeye, mekanik mukavemet ve ısı gibi çeşitli özelliklere veya deaktivasyon gerçekleştikten sonra yeniden üretilebilme koşullarına karşı kararlılığını kapsamaktadır (Regalbuto, 2006).

Bu fonksiyonlardan hangisinin en önemli olduğu sorusunun cevaplanması genellikle zordur, çünkü katalizör her işlem için farklı özellik sergilemektedir. Çeşitli ürünler mümkün ise, seçicilik genellikle daha önemlidir. Aktivite genellikle sıcaklık yükseltilebilir, ancak artan sıcaklık, genellikle katalizörün ömrünü kısaltır veya istenmeyen reaksiyonları artırır (Satterfield, 1991). Yüksek aktivite, hızlı reaksiyon hızlarına, kısa reaksiyon sürelerine ve maksimum verime yol açar. Seçicilik, maksimum verim eldesi, yan ürünlerin ortadan kaldırılması ve saflaştırma maliyetlerinin düşürülmesi gibi avantajlar sunmaktadır (Hagen, 2006). Yüksek aktivite ve seçicilik, doğru kimyasal bileşenlerin seçilmesi, gerekli yüzey alanına ulaşmak için doğru hazırlık yöntemlerinin kullanılması ile sağlanır (Richardson, 1992).

Katalizörlerin ana bileşenlerinin yanı sıra katalizörlerin aktivite, kararlılık ve seçicilik gibi özelliklerini değiştiren inhibitörler ve promotörler vardır.

Promotör: Promotörler, katalitik olarak aktif olmayan fakat katalizörlerin aktivitesini artıran maddelerdir ve endüstriyel katalizörlerin aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığı üzerinde dikkate değer etkilerinden dolayı katalizör geliştirmede kullanılmaktadır.

İnhibitör: Kimyasal reaksiyona olan etkisi, katalizörlerin aksine aktivasyon enerjisini artırarak reaksiyon hızını azaltan maddelere inhibitör denir. İnhibitör, genellikle

katalizöre kimyasal olarak bağlanma sonucu katalitik reaksiyon hızını azaltan bir maddedir (Hagen, 2006).

Deaktivasyon, Zehirlenme ve Sinterleme: Katalizörün, zehirlenme, kirlenme, sinterleme ile aktif alanının azalması ve aktif türlerin kaybı gibi çeşitli nedenlerden dolayı aktivitesini veya seçiciliğini kaybetmesi deaktivasyon olarak adlandırılır (Satterfield, 1991). Bir katalizörün aktif bölgeleri, besleme akımındaki safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu zehirlenebilir. Yüzeyin kirlenmesi ve gözeneklerin bazı hidrokarbonların parçalanması sonucu oluşan karbonlu artıklar tarafından tıkanması aktivite kaybına neden olur. Ayrıca katalizörler kristal büyümesi ve topaklaşması ile sinterleme meydana gelir. Sinterleme yüzey alanının azalmasına neden olur ve katalizörün aktivitesindeki düşüşe katkıda bulunabilir (Thomas ve Thomas, 2014).

Yenilenebilirlik: Katalizör faaliyetinin mümkün olduğu kadar uzun süre korunması, endüstride büyük ekonomik öneme sahiptir. Bu nedenle, endüstriyel işlemlerde katalizör deaktivasyonundan kaçınmak veya deaktivasyonlu katalizörü yeniden oluşturmak için büyük çaba sarf edilmektedir. Katalizör yenilenmesi toplu olarak veya tercihen proses çalışırken sürekli olarak gerçekleştirilebilir. Katalizörün yenileme adımları ekonomik olarak uygun değil ise, katalizör tamamen değiştirilmelidir (Hagen, 2006).

Aktif Faz: Aktif faz, genellikle metaller, metal oksitler ve metal sülfürler kullanılarak, destek gözeneklerine dağılır; bu kristallerin yüzeyleri, çeşitli reaksiyonları katalize etmek için aktif alanlar içerir. Destek terimi, iyi dağılmış katalitik fazların hazırlanmasını kolaylaştıran ve bu fazların uzun süre boyunca termal kararlılığını geliştiren yüksek yüzey alanlı taşıyıcıları belirtir. Yaygın olarak kullanılan aktif fazlar;

Metaller: Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au

Oksitler: V, Mn, Fe, Cu, Mo, Al, Si, Sn, Pb, Bi oksitleri

Sülfürler: Co, Mo, W, Ni sülfürleri

Karbürler: Fe, Mo, W karbürleri

Destek Faz: Katalizör destekleri, reaksiyon sırasında kararlı, iyi dağılmış aktif fazların hazırlanması ve korunması için gözenek hacmi ve kapasitesi önemli olan gözenekli, yüksek yüzey alanlı metal oksitler veya karbonlardır. Daha yaygın olarak kullanılan bazı katalizör destekleri, titanyum dioksit, alüminyum oksit, silika jel, zeolit, aktif karbon ve aktif kildir (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

2.4.2. Kataliz ve katalizör sınıflandırılması

Endüstride kullanılan katalizörler, gözenekli katı formdaki heterojen katalizörlerden, sıvı reaksiyon karışımında çözülmüş homojen katalizörlere ve enzim formundaki biyolojik katalizörlere kadar birçok farklı formda bulunur. Birçok sınıflandırma sistemi olan kataliz, iki ana grupta sınıflandırılabilir.

Katalitik aktiviteden sorumlu türlerin doğasına göre sınıflandırılabilir.

Moleküler kataliz: Katalizör ile reaksiyona giren kimyasal bileşiğin molekül yapısının benzer olduğu sistemlerdir ve çoğunlukla homojen katalitik sistemlerde görülmektedir.

Yüzey katalizi: Adından da anlaşılacağı gibi, yüzey katalizi, uzatılmış bir katının yüzey atomlarında meydana gelir. Genellikle, farklı yapı ve özellikteki yüzey atomlarını ve dolayısıyla farklı katalitik alan türlerini içerir. Katalizör katı olduğu için, yüzey katalizörü doğası gereği heterojendir.

Enzim katalizi: Enzimler, canlı organizmalardaki reaksiyonları katalize eden, biyokimyasal ve biyolojik reaksiyonlar olan proteinler, amino asit polimerleridir. İlgili sistemler, koloidal, yani homojen ve heterojen arasında olabilir.

Otokataliz: Ürünlerden birinin katalizör görevi gördüğü bir reaksiyon türüdür. Tepkime hızının deneysel olarak tepkime maddesi kullanıldıkça arttığı ve en üst seviyeye çıktığı gözlemlenir. Bazı biyokimyasal reaksiyonlar otokatalitiktir.

Katalitik sistemde bulunan faz sayısına göre sınıflandırılabilir.

Tek fazlı homojen ve çok fazlı heterojen kataliz sistemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Bu ayrım, reaktant, ürünler ve katalizörün reaksiyonun gerçekleştiği faz ile aynı fazda ya da farklı fazda olmasıyla bağlantılıdır.

Homojen Kataliz: Homojen katalizde, reaktantlar ve katalizör aynı fazdadır. Homojen kataliz, kimya endüstrisindeki ticari katalitik reaksiyonların yaklaşık %20'sinden sorumludur.

Heterojen Kataliz: Heterojen katalizde, katalizör ve reaktantlar farklı fazlardadır. Heterojen katalizörler, moleküler katalizörler veya yüzey katalizörleridir. Ticari katalitik reaksiyonların yaklaşık %80'i heterojen kataliz içerir. Katalizörlerin homojen sistemden ayrılmasının ilave maliyeti, heterojen katalizörlerin daha yaygın şekilde kullanılmasını sağlamaktadır.

Heterojen katalizörler ayrıca gözenekli, gözeneksiz ve destekli katalizörler olarak sınıflandırılır. Gözeneklerden kaynaklanan geniş bir yüzey alanına sahip olan katalizöre

gözenekli katalizör denir. Katı-sıvı etkileşimi için mevcut olan bu geniş yüzey alanı, önemli bir reaksiyon hızına ulaşmada faydalıdır. Gözenekli olmayan katalizörler monolitik katalizörlerdir. Bu katalizörler, ısı uzaklaştırmanın çok önemli olduğu işlemlerde kullanılır, çünkü ekstra katalizör yüzeyi reaksiyon hızını artırabilir ve ısı uzaklaştırması zor olabilir. Bir aktif malzemenin parçacıkları, katalitik bir etki üretmek için destek madde üzerine dağıtıldığında, bu katalizörlere destekli katalizörler denir. Aktif malzeme genellikle saf metal veya metal alaşımıdır (Suresh ve Sundaramoorthy, 2014). Destekli metal oksit katalizörleri, bir destek yüzeyine dağılmış ve en az bir aktif metal oksit bileşeninden oluşur. Birçok katalizörün aktif bileşeni, nikel, platin veya krom gibi desteklenmiş bir metaldir. Ayrıca reaksiyonu katalize etmek için, metal yüzey alanını artırmak avantajlıdır. Bu nedenle, genellikle alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), titanya (TiO_2) veya carbon (C) gibi termal olarak kararlı, yüksek yüzey alanlı bir destek ile yaklaşık 1-10 nm'den daha küçük olan metal kristalitlerin sentezlenmesi istenir. Kontrol edilebilir nano ölçekli boyutları ve şekilleri olan nano parçacıkların sentezlenmesi en önemli zorluklardır. Destekli katalizörlerin hazırlama yöntemi, etkinliklerini, seçiciliğini, ömrünü ve partikül boyutunu önemli ölçüde etkiler (Mehrabadi vd., 2017).

2.4.3. Nano katalizörler

Nano teknoloji, 1-100 nm partikül boyutuna sahip malzemeleri, kontrollü bir şekilde tasarlamak ve sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir (Kung ve Kung, 2004). Nano ölçekli malzemeler, en az bir boyutun yaklaşık 100 nanometreden az olduğu bir dizi kimyasal madde olarak tanımlanmaktadır. Bir nanometre milimetrenin milyonda biridir ve insan saçı çapından yaklaşık 100.000 kat daha küçüktür. Nano malzemeler ilgi çekicidir, çünkü bu ölçekte benzersiz optik, manyetik, elektriksel ve diğer özellikler ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu özellikler elektronik, tıp ve diğer alanlardaki büyük gelişmeler için önemli bir potansiyele sahiptir (Alagarasi, 2011).

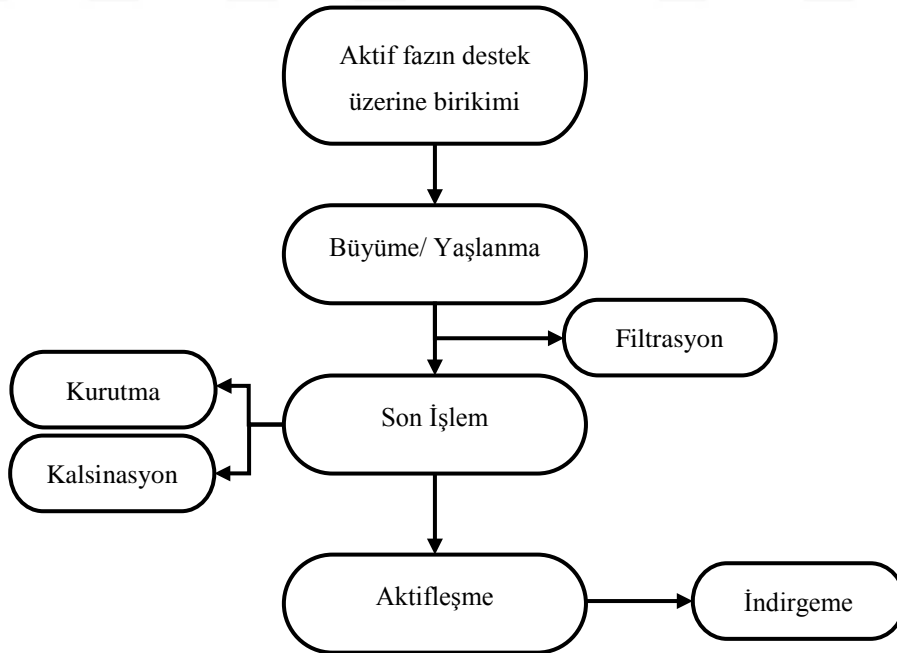
Nano partiküller, yüksek yüzey alanlı heterojen katalizörler ve katalizör destekleri olarak geleneksel malzemelere sürdürülebilir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Nano boyutlu partiküller, katalizörün aktif bileşeninin açıkta kalan yüzey alanını artırır, böylece reaktantlar ve katalizör arasındaki teması artırarak homojen katalizör gibi davranır. Bununla birlikte, reaksiyon ortamında çözünmemelerinden dolayı, heterojen katalizörler gibi reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir (Polshettiwar ve Varma, 2010). Nano yapıları katalizörlerin kullanımları sırasında, yüksek aktivite, yüksek seçicilik,

mükemmel kararlılık ve ayırım kolaylığı gibi potansiyel faydalarından dolayı son zamanlarda önemli akademik ve endüstriyel araştırmalara konu olmuştur (Singh ve Tandon, 2014).

Nano parçacıkların katalitik süreçlerdeki rolü, etkinlik, seçicilik, dayanıklılık ve geri kazanım gibi ilgili özelliklerinden dolayı çevresel, sosyal, teknolojik ve bilimsel bakış açısından önemlidir (Banković–Ilić vd., 2017). Çoğu katalizör, yüksek yüzey alanlı bir destek üzerine dağılmış nanometre boyutlu parçacıklardan oluşur. Bir katalizörün performansı parçacık büyüklüğü ile yakından ilgilidir, çünkü yüzey yapısı ve elektrolitik özellikleri parçacık büyüklüğü değişikçe değişir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, yüzey alanını ve aktivitesini artırır (Bell, 2003).

2.4.4. Katalizör sentez yöntemleri

Destekli katalizörlerin endüstrideki temel işlemleri veya laboratuvar ölçeğinde hazırlık aşamaları aktif faz biriktirme, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon basamağını kapsayan son işlem ve aktifleşme basamaklarını içerir. Tüm bu adımlar, Şekil 2.7’de özetlenmiştir (Carrier, Royer ve Marceau, 2018).



Şekil 2.7. Katalizör sentezinde temel işlemler (Carrier, Royer ve Marceau, 2018)

Destek ve aktif öncülünün hazırlanması ve teması, öncüllerin kalsinasyon yoluyla oksit formlarına dönüşmesi tüm sentez yöntemlerinin ortak adımlarıdır (Regalbuto, 2006). Destekli katalizörlerin sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler sırasıyla açıklanmıştır.

2.4.4.1. Emdirme yöntemi

Emdirme, aktif faz öncülünü içeren belirli bir çözelti hacminin, katı bir destek ile temas ettirildiği ve sonraki adımda, çözücünün uzaklaştırılması için kurutulduğu yöntemdir. Çözücü dışında, öncül maddeden gelen safsızlıkların da uzaklaştırılması istenildiğinde, kurutma işleminden sonra numune toz haline getirilir. Kalsinasyon veya indirgeme gibi ısı işlemlere tabi tutularak istenen katalizör elde edilir.

Çözelti hacmine bağlı olarak ıslak ve kuru emdirme olarak ikiye ayrılır. Islak emdirme işleminde, desteğin gözenek hacmine göre fazla miktarda çözelti kullanılır. Sistem karıştırılır, belli bir süre bekletilir, süzülür ve fazla çözücü kurutma ile uzaklaştırılır. Kuru emdirmede ise, uygun derişimdeki çözeltinin hacmi, desteğin gözenek hacmine eşit ya da biraz daha düşüktür. Ayrıca, iki veya daha fazla metal öncülün aynı anda yüklenmesi birlikte emdirme, art arda yüklenmesi ardışık emdirme olarak adlandırılır. Maksimum metal yükleme, öncülün çözelti içindeki çözünürlüğü ile sınırlıdır. Emdirilen metal öncüllerin derişim profili, emdirme ve kurutma sırasında gözeneklerin içindeki kütle transfer koşullarına bağlıdır.

Emdirme yönteminin ana zayıflığı, gözenekli destek maddenin, aktif metal yüklemesinde boyut kontrolünün yapılamamasıdır. Parçacık boyutlarının nanometreden mikron ölçeğine doğru geçmesi yaygın olarak görülmektedir (Campanati, Fornasari, Vaccari, 2003, Mehrabadi vd., 2017).

2.4.4.2. Çöktürme yöntemi

Yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip destekli katalizörler üretmek için uzun zamandan beri kullanılan, sıcaklık, pH veya buharlaşma gibi koşullara bağlı olan yaygın bir yöntemdir. Çöktürme yönteminde, çözülmüş metal nitrat, klorür veya sülfür çözeltisi, alkali karbonatlar veya hidrosit gibi baz ilavesiyle pH ayarlaması yapılır, gözenek veya destek yüzeyinde metal karbonatlar veya hidrosit formunda çökeler. Bu bileşiklerin düşük çözünürlüğü, öncül maddenin çökmesine neden olur. Elde edilen son çözelti süzülür ve istenmeyen iyonları uzaklaştırmak için yıkanır, kurutulur ve son olarak kalsine

edilir. Kalsinasyonun ardından, oksitler yerine desteklenmiş metaller veya sülfürler istenildiğinde katalizöre H₂ veya H₂S/H₂'de indirgeme işleme uygulanır.

Çöktürme yönteminin bir diğer uygulaması olan birlikte çöktürme yönteminde, aktif metal ve desteğin tuzları ile çözelti hazırlanır ve karıştırılır. Bu durumda aktif metal ve desteğin öncülünün çekirdeklenmesi ve büyümesi tek bir adımda elde edilir.

Çöktürme yöntemi, emdirme yöntemi ile karşılaştırıldığında oldukça homojen bir biçimde, ağırlıkça %50 ve daha yüksek metal yüklemesine sahip küçük partikül boyutlarında destekli katalizörler elde edilebilir. Ayrıca, sentez adımları dikkatli uygulandığında, aktif öncülün destek üzerine düzgün bir şekilde dağılmasını sağlar ve büyük bir kısmı destek yüzeyine kuvvetli bir şekilde tutunur. Olası bir dezavantaj, Ni/SiO₂ veya Ni/Al₂O₃ gibi çökeltme sırasında oluşan bazı metal katalizör öncü türlerinin, yüksek sıcaklık koşulları altında kalsine edilmesi veya indirgenmesidir. Fakat Ni/TiO₂ katalizörü için bu şartlar 400-450°C gibi sıcaklıkta indirgenmesi gibi bir avantaja sahiptir (Bartholomew ve Farrauto, 2011, Munnik, de Jongh, ve de Jong, 2015).

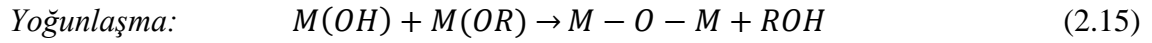
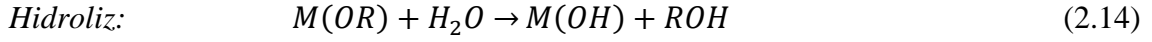
2.4.4.3. Sol-jel yöntemi

Sol, bir sıvının içindeki kolloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur. Jel, sıvı bir ortam boyunca stabil bir şekilde genişleyen ve sadece kabın büyüklüğü ile sınırlanan gözenekli, üç boyutlu olarak birbirine bağlı katı bir ağıdır. Sol-jel, kolloidal dispersiyondan veya metal alkoksitlerden, inorganik oksitlerin üretimi olarak tanımlanır. Sol halde bulunan homojen dispersiyon katılaştıkça bir jel oluşur. Jelleşme olarak adlandırılan bu işlem, malzeme içindeki homojenliği sağlar.

Sol-jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- (i) Öncül maddenin seçimi (metal alkoksitler, inorganik metal tuzları vb.)
- (ii) Alkoksitlerin hidroliz ve kısmi yoğunlaşmasıyla sol sentezi
- (iii) Metal-okso-metal veya metal-hidroksi-metal bağları oluşturmak için polikondensasyon yoluyla jelin oluşumu
- (iv) Jel ağı içerisinde yoğunlaşmanın devam ettiği, genellikle jelin küçüldüğü ve çözücünün uzaklaştırıldığı yaşlanma
- (v) Çözücünün uzaklaştırılması için jelin ortam koşullarında kurutulmasıyla xerojel, süperkritik koşullarda kurutulmasıyla aerojel oluşumu
- (vi) Yüzey M-OH gruplarının, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yoluyla uzaklaştırılması.

Sol-jel işleminin ilk adımı istenen malzemelerin öncüllerinin seçilmesidir. Solun oluşumu metal alkoksit öncüllerinin hidrolizi ve yoğunlaştırılması yoluyla meydana gelir. Sol-jel kimyasında yer alan ana reaksiyonlar, Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.15'te gösterilmektedir.



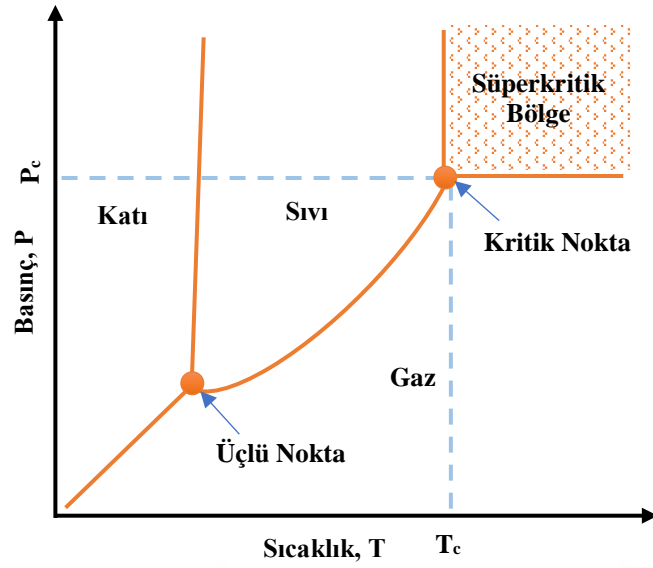
Burada; R, etil, i-propil, n-bütül gibi alkil grubunu, ROH, alkol grubunu, OR, alkoksit grubunu, M ise Ti, Si, Al gibi metali göstermektedir (Pierre, 2013).

Prosesin ilk aşamasından son aşamasına kadar öncül maddenin ve çözücünün seçimi, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının ilerlemesi, su/alkoksit mol oranı, sıcaklık, yaşlanma süresi, kurutma ve kalsinasyon koşulları gibi etkili olan birçok faktör vardır. Özellikle alkoksitlerden üretilen metal oksitlerin, yüzey özellikleri ve partikül boyutu su/alkoksit mol oranından kuvvetle etkilenir ve genellikle yüksek r değerlerinde alkoksitin hidrolizi daha hızlı gerçekleşmektedir.

Sol-jel katalizörler, kimyasal sensörler, membranlar, fiberler, optik sensörler için yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik, nükleer ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli yerlerde uygulama alanı bulmaktadır (Toygun, Köneçoğlu ve Kalpaklı, 2013).

2.4.4.4. Süperkritik akışkan yöntemi

Kimya bilimi, büyük ölçüde moleküllerin gaz, sıvı ve katı fazlardaki yapı ve davranışlarıyla ilgilenmektedir. Süperkritik akışkanlar (SKA), bu fazlarda görülmeyen bir dizi yeni kimyasal olayı keşfetmek için büyük bir avantaj sunmaktadır. Bir madde için kritik sıcaklık (T_c), herhangi bir basınç değerinde, o sıcaklığın üstünde maddenin sıvı fazda bulunamayacağı sıcaklık değeridir. Kritik basınç (P_c) ise, maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncıdır. Her kararlı bileşiğin üçlü ve kritik bir noktası vardır. Herhangi bir gaz halindeki bileşiğin, kritik sıcaklık (T_c) ve kritik basıncı (P_c), daha yüksek bir değere ulaştığı durumda katı, sıvı ve gaz fazları dışında yeni bir bölge oluşur ve bu bölge süperkritik bölge olarak adlandırılır. Örnek olarak Şekil 2.8'de CO₂'nin faz diyagramı verilmektedir (Noyori, 1999).



Şekil 2.8. CO₂'nin faz diyagramı (Zhang, Heinonen ve Levanen, 2014)

Süperkritik akışkanların özellikleri normal sıvı ve gazların özelliklerinden farklı olmakla birlikte, yoğunlukları, viskoziteleri ve difüzyon katsayıları, maddenin gaz ve sıvı fazındaki özellikleri arasında yer almaktadır. Özellikle, kritik noktaya yakın koşullarda yoğunluk ve viskozite büyük ölçüde değişmektedir. Süperkritik akışkanlar kromatografi, çeşitli ekstraksiyon ve ayırma işlemlerinde reaksiyon ortamı olarak kullanılabilmesi ve birçok proseste çözücü etkisi göstermesi gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Noyori, 1999). Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fizikokimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlıdır. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilir ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler.

Süperkritik akışkanların kullanıldığı bir diğer uygulama alanı ise destekli metal nano partiküllerin hazırlanmasıdır. SKA kullanılarak, Cu, Co, Ni, Mo, Pt, Pd, Ru, Ag, Au ve Rh gibi metaller, zirkonya, ceria, titanya, tantal, niyobyum ve bizmut oksit gibi metal oksitler, polimerler, karbon nano tüpler grafen, aerogeller, alümina, silika ve silikon gibi çok çeşitli destek üzerine biriktirilerek destekli nano partiküller elde edilmiştir. Metallerin ve metal oksitlerin destek üzerine biriktirilmesi için süperkritik akışkanların arasında özellikle süperkritik karbondioksit (SK-CO₂) kullanılmasının avantajları şöyle özetlenebilir:

- (i) Çözücü gücü basınç ve sıcaklık değişimleri ile ayarlanabilir,
- (ii) Sıvı atık oluşmaz,
- (iii) Destek üzerinde çözücü kalıntısı kalmaz,

(iv) Kütle transfer hızları, hızlı biriktirme sağlayabilen sıvılarla karşılaştırıldığında hızlıdır,

(v) Düşük yüzey gerilimine sahiptir (Bozbağ ve Erkey, 2015).

Çizelge 2.3, Bazı süperkritik akışkanların kritik özelliklerini vermektedir.

Çizelge 2.3. Bazı akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınçları (Zhang, Heinonen ve Levanen, 2014).

Akışkan	T _c (°C)	P _c (MPa)
Karbondioksit	31,1	7,4
Su	374,1	22,1
Etan	32,5	4,91
Propan	96,8	4,26
Metanol	240	7,95
Etanol	243,1	6,39
İzopropanol	235,6	5,37
Aseton	235	4,76

Su, doğada saf halde bulunan ve ucuz olmasına rağmen, süperkritik koşullarının 374°C'nin üzerindeki sıcaklıkta ve 22,1 MPa'nın üzerindeki basınçta ortaya çıkmasından dolayı kullanımı sınırlı olan bir akışkandır. Birçok sıvı ve gazın sıcaklığı ve basıncı düzenlenerek süperkritik akışkan haline getirilebilse de, süperkritik CO₂, kritik sıcaklığının 31,1°C ve kritik basıncının 73,8 bar olmasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca CO₂ inert bir gazdır, yanıcı değildir, zehirli değildir, ucuzdur ve birçok endüstriyel işlemin yan ürünlerinden kolayca temin edilmektedir. Bu nedenle süperkritik CO₂, malzemelerin işlenmesinde kullanılan karbon tetraklorür, benzen ve kloroflorokarbonlar gibi birçok çözücünün yerini alabilecek zehirli olmayan çevresel bir çözücü olarak kabul edilmiştir. Karbondioksitin bir sera gazı olmasına rağmen, süperkritik CO₂ işleminde kullanıldığında, herhangi bir ek CO₂ üretmez, kullanılan CO₂ geri dönüştürülebilir ve süperkritik CO₂ kullanımı çevreye yayılmadan önce endüstriyel emisyonları geri kazanmanın bir yolunu sunmaktadır. En önemlisi, süperkritik CO₂ işlemi orta derecede kritik sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden enerji açısından verimlidir (Zhang, Heinonen ve Levanen, 2014).

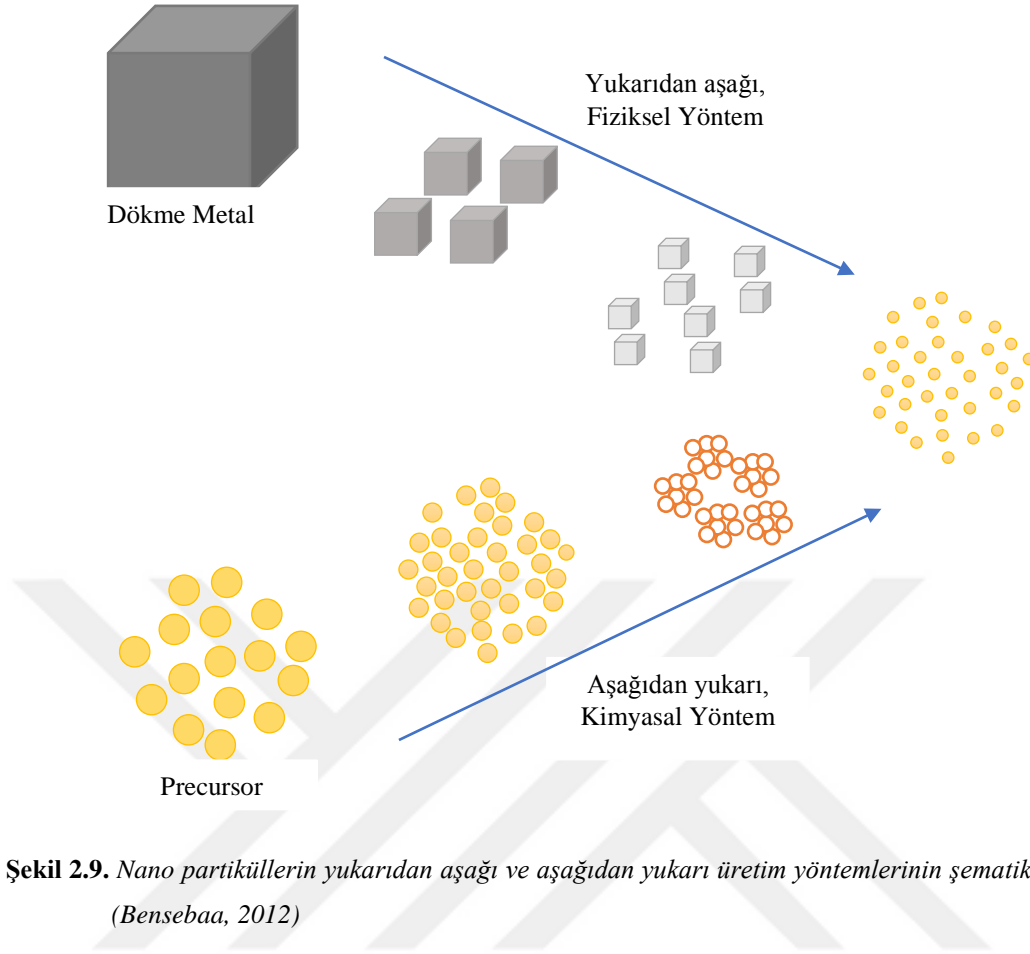
SK-CO₂ deneysel sistem: Sk-CO₂ işlemini gerçekleştirmek için literatürde gözlemlenen çok sayıda deneysel kurulum arasında otoklav ve sürekli akış modu en yaygın olanlardır. Otoklav, bir karıştırıcı, basınç ölçer, ısıtma sistemi ve güvenlik koruması için rupture disk ile birlikte monte edilmektedir. Çok basit bir tasarımda, farklı sıcaklıktaki farklı basınçlara ulaşmak için kuru buz otoklava yerleştirilir. Bu tasarım yüksek basınç pompası içermez, ancak kuru buz otoklavı tamamen sıkmadan önce hızlı bir şekilde buharlaştığı için basıncı kontrol etmek oldukça zordur. Daha karmaşık bir sistemde, otoklava yüksek basınçlı bir pompa baağlanmaktadır. Otoklav süperkritik duruma ulaştığında, CO₂ beslemesi durur ve reaktör kapalı bir sistem haline gelmektedir. Sürekli akış modunda, tipik olarak bir yüksek basınç pompası, yardımcı çözücü pompa, bir geri basınç regülatörü ile birlikte reaktöre bağlanmaktadır. Tüm sistem tamamen bilgisayar kontrollü olabilir ve CO₂ sürekli olarak akar, ancak geri basınç regülatörü sayesinde reaktördeki süperkritik durumu korunmaktadır (Zhang, Heinonen ve Levanen, 2014).

2.4.4.5. Nano katalizör sentez yöntemleri

Nano yapıları malzemelerin üretim yöntemleri, başlangıç malzemesine bağlı olarak genellikle iki ana kategoriye ayrılır. İlk kategori, yukarıdan aşağı yaklaşım, çoğunlukla vakum koşulları altında, katı madde ile başlar ve fiziksel süreçlerden oluşmaktadır. Bu yaklaşım, ölçeklenebilirlik ve tekrarlanabilirlik kolaylığı nedeniyle ticari kullanımda yaygındır. İkinci kategori, aşağıdan yukarı yaklaşım, genellikle kimyasal işlemleri kullanmaktadır. Tuz çözeltileri, atomlar, iyonlar, moleküller ile başlayan yöntem, yoğunlaşma ve buharlaşma aşamalarını içermektedir. Aşağıdan yukarı yaklaşım, basitliği, düşük sermaye maliyeti ve esnekliği göz önüne alındığında, bilimsel çalışmalarda tercih edilmektedir (Bensebaa, 2012).

Nano partiküllerin sentezinde kullanılan yukarıdan aşağı teknolojiler mekanik öğütme, metal buharlaştırma, termal parçalama, kimyasal parçalama yöntemleri, aşağıdan yukarı teknolojiler ise sol-jel, çöktürme, mikroemülsiyon, solvotermal ve hidrotermal, sonokimyasal ve elektrokimyasal, mikrodalga ışınlama yöntemleridir (Singh ve Tandon, 2014).

Şekil 2.9 ile nano partiküllerin yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.9. Nano partiküllerin yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinin şematik gösterimi (Bensebaa, 2012)

Mekanik öğütme: Kaba taneli yapıların, yapısal ayrışması ile hazırlanan yukarıdan aşağı yaklaşımın en bilinen örneğidir. Bu, basitliği, nispeten ucuz ekipman ve tüm malzeme sınıflarının sentezi için uygulanabilirliği nedeniyle nanokristal malzemeler yapmak için tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Genel olarak, yüksek enerjili çalkalayıcı, planet bilyalı veya tamburlu değirmenler kullanılarak gerçekleştirilir. Nano partiküller öğütme sırasındaki kesme hareketi ile üretilir (Alagarasi, 2011).

Solvotermal ve hidrotermal: Solvotermal, bir çözücü içinde yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta çözünen öncüllerin heterojen bir reaksiyon prosesidir. Bir dereceye kadar solvotermal, sonokimyasal işlemlere benzer, ancak önemli bir fark vardır. Sonokimyasal sentez durumunda, reaksiyon genellikle açık bir reaktörde, solvotermal sentez durumunda ise kapalı bir reaktörde gerçekleştirilir. Diğer bir fark, solvotermal işlem sıcaklığı ve basıncı ile ilgilidir. Solvotermal yöntemde sıcaklık ve basınç değerleri kritik noktanın altında olabilir.

Solvent olarak su kullanıldığında, solvotermal yönteme hidrotermal denir. Hidrotermal yöntem, hidroliz ve hidrojen bağı, polimerizasyon ve çöktürme olmak üzere üç ana adımdan oluşmaktadır. Düşük maliyetli ve çevresel etkinin düşük olması hidrotermal sürecinin önemli iki avantajıdır. Bununla birlikte, çözücü olarak su kullanılarak nano partiküllerin tekil dağılımını elde etmek çok zordur (Bensebaa, 2012).

Mikrodalga ısınlama: Mikrodalga sentezi, çeşitli nano yapılı malzemeleri boyutlandırmak için başarıyla kullanılmıştır. İnorganik maddelerin mikrodalga sentezi hızlıdır ve reaksiyon nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Ayrıca, bazı durumlarda, daha az miktarda yan ürün atığı ile mikrodalga sentezi daha verimlidir. Mikrodalga ısıtmaya dayalı sentez, birçok durumda özellikle sentez süresini kısaltarak, geleneksel ısıtmaya göre avantajlar sağlar. Metalik, yarı iletken ve metal oksit nano partiküllerini sentezlemek için mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılmıştır (Bensebaa, 2012).

Kimyasal buhar biriktirme: Destekli nano partiküllerin hazırlanmasında, yüksek oranda dağılmış metal katalizörleri kontrollü ve tekrarlanabilir bir şekilde üretmek için güçlü bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Aşırı stabilize edici organik çözücüler veya hidrojen gibi indirgeyici ajan varlığında metallerin buharlaşmasını ve nano partiküllerin yüksek vakum altında oluşmasını içermektedir. Bununla birlikte, yöntem genellikle öncülün buhar basıncı ile sınırlıdır (White vd., 2009).

2.4.5. Katalizör aktivasyonu: kalsinasyon ve indirgeme

Kalsinasyon: Tavlama, termoliz veya piroliz olarak da bilinen kalsinasyon, hazırlanan metal katalizörün, metal oksit ve metal sülfür formuna dönüşmesi için yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığı işleme denir. Kalsinasyon zel olarak sadece ısıl işlemden söz etmesine rağmen, katalizörün oksitlenmesi, indirgenmesi ve ısıtma hızı, ısıtma sıcaklığı ve süresi gibi fırınla ilişkili tüm işlem değişkenlerini belirtmek için yaygın olarak kullanılır (Regalbuto, 2006). Kalsinasyonun amacı, katalizörün destek ve yüzeyinin oksitlenmesi, kullanılan öncüllerde bulunan ve katalizörde istenmeyen hidroksit, nitrat veya karbonat gibi bileşenlerin termal olarak ayrışması ve uçucu hale getirilerek uzaklaştırılmasıdır. İstenmeyen bileşenlerin ayrışması için, kalsinasyon genel olarak hava ortamında 300-500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Destek materyali olarak karbon kullanılan katalizörler, karbonun yanabilirliği nedeniyle hava ortamında yaklaşık

200°C'nin altındaki sıcaklıklarda kurutulur ve kalsine edilir (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

İndirgeme: Metal katalizörlerin üretimindeki son adım olan indirgeme işleminin amacı, metal oksitleri, hidrojen, CO ve sentez gazı gibi diğer indirgeyici ortamlarda işleme tabi tutarak metale dönüştürmektir (Bartholomew ve Farrauto, 2011). Diğer ısı işlemlerde olduğu gibi, ısıtma hızı, sıcaklık ve indirgeme süresi, indirgeyici gazın derişimi ve akış hızı gibi değişkenler, metal tipine, katalizör sentez yöntemine ve gerçekleştirilecek reaksiyona bağlı olarak seçilmelidir. İndirgeme gazı veya karışımının kalitesi çok önemlidir ve su buharının mümkün olduğu kadar düşük olması gerekir (Pinna, 1998).

İndirgeme süreci ile ilgili olarak, literatüre yayınlanmış deneyimlere dayanan prensipler aşağıda vurgulanmaktadır.

1. İndirgeme gazı, katalizörü kirleten ya da su ve oksijen varlığında, indirgeme işlemini tersine çeviren oksijen, kükürt, su ve hidrokarbonlar gibi safsızlıklardan arındırılmalıdır.
2. İndirgeme işleminde en önemli değişken olan sıcaklık, desteklenen her metal sistem için dikkatlice optimize edilmelidir. Genel olarak, destekli soy metaller daha düşük sıcaklıklarda (250-350°C) ve kısa indirgeme sürelerinde (2-6 saat) indirgenirken, destekli metal katalizörler daha yüksek indirgeme sıcaklıkları (350-500°C) ve daha uzun indirgeme süreleri (12-50 saat) gerektirir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler, çöktürme veya iyon değişimi ile hazırlananlara göre daha kolay bir şekilde indirgenir.
3. Isıtma hızı indirgeme için önemli değişkendir. Daha düşük ısıtma hızları (1-5°C/dk), yüksek metal yüzey alanına sahip katalizörlerin indirgenmesinde tercih edilir.
4. Yüzey alanı ve aktivite gibi önemli katalizör özelliklerinin yukarıda belirtilen parametrelere duyarlılığı, indirgeme işlemi sırasında dikkatli bir kontrol ve tekrar üretilebilirlik gerektirir. Sıcaklık, ısıtma hızı ve indirgeme sırasındaki akış hızının bilgisayar destekli kontrolü ile sağlanması savunulmaktadır (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

2.4.6. Katalizör karakterizasyonu

Heterojen katalizörlerin karakterizasyonu, belirli bir reaksiyondaki performansından sorumlu olduğu varsayılan katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ölçümüdür. Daha spesifik olarak, bir katalizör;

- Katı maddenin kütesinin ve yüzeyinin kimyasal bileşimi,
- Kütle yapısı, kristal boyut ve boyut dağılımı, kristal morfolojisi, gözeneklilik (mikro, meso ve makro) ve yüzey alanı,
- Değerlik durumu, asitlik, farklı moleküllerle reaktivite, yüzey enerjisi ve yüzey elektronik durumları gibi yüzey kimyasal özellikleri,
- Partikül büyüklüğü, manyetik özellikler, yoğunluk, mekanik kuvvet ve yıpranma direnci gibi toplam özellikleri,
- Aktivite, seçicilik ve kararlılık

gibi katalizör özelliklerini içermektedir (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

En sık kullanılan karakterizasyon tekniklerinden bazıları sırasıyla tanımlanmıştır.

2.4.6.1. X-Işınları floresans (XRF)

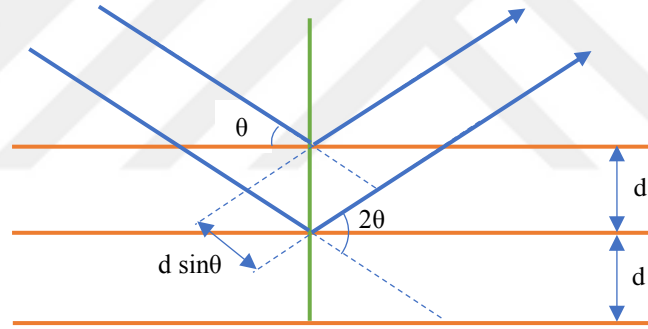
Malzemelerin kimyasal bileşimini belirlemek için XRF analizi kullanılır. Bu yöntem, X-ışını floresansı adı verilen ikincil radyasyonu ortaya çıkararak atomik uyarıma neden olan materyalin absorpsiyon prensibine dayanmaktadır. Atom, X-ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılır, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi ikincil X-ışınları şeklinde geri verirler. Elementlerin verdiği bu ışınların dalga boyu her element için karakteristiktir. Işımanın dalga boyunun belirlenmesiyle elementin cinsi nitel, belirlenen ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element oranı nicel olarak belirlenmektedir (dos Santos, 2009).

2.4.6.2. X-Işını difraktometresi (XRD)

1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilen X ışınları, tüm bilim dallarında önemli yeniliklere olanak sağlamıştır. X ışınları, dalga boyu 10^{-3} ile 10^1 nm arasında olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. X ışınlarının oluşumu genellikle kapalı tüplerin, dönen anotların veya senkrotron radyasyon kaynaklarının

kullanılmasıyla gerçekleştirilir. XRD yöntemleri, kristallerin, X-ışınlarını karakteristik bir şekilde dağıtma kabiliyetine dayanır ve kristal fazların yapısının hassas bir şekilde incelenmesini sağlar (Epp, 2016). Katalizör karakterizasyonunda, kırınım desenleri temel olarak katalizörde bulunan kristal fazları tanımlamak için kullanılır. Bir XRD deneyinden, numunenin kristal olup olmadığını, kaç tane ve hangi kristal fazının bulunduğunu öğrenebilir (Che ve Védrine, 2012).

Toz haline getirilmiş bir numunenin XRD deseni, sabit bir X-ışını kaynağı ve hareketli bir dedektör ile ölçülür. Toz örnekleri ile çalışılırken, toz parçacıklarının küçük bir kesimi, belli bir kristal düzleminin, yapıcı girişim için gelen ışının normal düzlem ile θ açısı oluşturacak şekilde yönlendirileceği için bir kırınım çizgileri görüntüsü oluşur (Niemantsverdriet, 2007). X-ışınlarının kırınımı ve geometrik yorumu W. Lawrence Bragg ve W. Henry Bragg tarafından keşfedilmiştir. Şekil 2.10 Bragg yasasının belirlenmesi ile ilgili detayları vermektedir.



Şekil 2.10. Kristal kafes düzlemlerinde kırınım için geometrik durum (Epp, 2016)

Dalga boyu, atomlar arası mesafe ve X-ışınının düzlemle yaptığı açı arasındaki ilişki, XRD' nin temel denklemi, Eşitlik 2.16 Bragg yasası ile verilir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16'da n, kırınım sırasıdır, λ nm cinsinden X ışınının dalga boyu, d nm cinsinden iki kafes arasındaki boşluğu ve θ derece cinsinden gelen X ışınlarının düzlem ile yaptığı açığı ifade etmektedir (Epp, 2016).

Eşitlik 2.17 Scherrer formülü, malzemenin kristal boyutunu pik genişliği ile ilişkilendirilmektedir.

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17’de, D nm cinsinden kristal boyutunu, λ nm cinsinden X ışınının dalga boyunu, β radyan cinsinden pik genişliğini, θ derece cinsinden X ışını ile düzlem arasındaki açığı K düzeltme faktörünü ifade eder (Niemantsverdriet, 2007).

2.4.6.3. *Brunauer, Emmett ve Teller (BET)*

Metal oksitler, destekli metal katalizörler ve zeolitler dahil olmak üzere çoğu heterojen katalizör, 1-1000 m²/g arasında değişen spesifik yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerdir. Gözenekli yapı, katının dış yüzeydekilere karşılık gelen yüzeyden çok daha yüksek bir toplam yüzey alanına sahip olmasını sağlar. Bu gözenekler oldukça karmaşık boyut dağılımları gösterebilir ve d ortalama gözenek çapını göstermek üzere, genel olarak üç türe ayrılabilir.

1. Makro gözenekler ($d < 2$ nm)
2. Mezo gözenekler ($2 < d < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler ($d > 50$ nm)

Bu gözenekli katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı, kataliz için mevcut aktif alanların sayısını, reaktiflerin ve bu gözeneklerin içindeki ve dışındaki ürünlerin difüzyon hızlarını ve kok birikmesini belirleyen önemli bir rol oynamaktadır. Katılarda gözeneklerle ilgili yapısal parametreleri karakterize etmek için yaygın olarak adsorpsiyon izotermi kullanılır. Adsorpsiyon verilerinin analizi için bir dizi model geliştirilmiştir. 1938’de Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller tarafından geliştirilen BET teorisi, yaygın tercih edilen bir yöntemdir ve genellikle toplam yüzey alanlarının ölçümü için kullanılır.

Adsorpsiyon, atomların veya gaz moleküllerinin bir yüzeye bağlanması olarak tanımlanır. Adsorbe edilen gaz miktarı, maruz kalan yüzeye bağlı olduğu kadar, sıcaklık, gaz basıncı ve gaz ile katı arasındaki etkileşimin gücüne de bağlıdır. BET yüzey alanı analizinde, yüksek saflıktaki kullanılabilirliği ve çoğu katı ile güçlü etkileşimi nedeniyle genellikle azot kullanılır. Gaz ve katı fazlar arasındaki etkileşim genellikle zayıf olduğundan, yüzey tespit edilebilir miktarlarda adsorpsiyon elde etmek için sıvı N₂ kullanılarak soğutulur. Bilinen azot gazı miktarları daha sonra numune hücrelerine kademeli olarak salınır. Kısmi vakum koşulları yaratılarak atmosferik basınçtan daha düşük olan nispi basınçlar elde edilir. Doyma basıncından sonra, basınçtaki herhangi bir artış, daha fazla adsorpsiyon meydana getirmez. Son derece hassas ve doğru basınç güç çeviricileri, adsorpsiyon işleminden kaynaklanan basınç değişikliklerini izler.

Adsorpsiyon katmanları oluşturulduktan sonra, numune azot atmosferinden çıkarılır ve adsorbe edilen azotun malzemeden salınması ve miktarının belirlenmesi için ısıtılır. Toplanan veriler, rölatif basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen gaz miktarını gösteren BET izotermi formunda görüntülenir.

BET adsorpsiyon izoterm denklemleri, Eşitlik 2.18 ile verilir ve numunenin yüzey alanını belirlemek için izotermden gelen bilgileri kullanır.

$$\frac{1}{X \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{X_m} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.18)$$

Burada X , verilen rölatif basınçta (P/P_0) adsorbe edilen azotun ağırlığıdır, X_m , standart sıcaklık ve basınçta adsorbe edilen gazın hacmi olan tek tabakalı bir kapasitedir ve C sabittir. Standart sıcaklık ve basınç 273 K ve 1 atm olarak tanımlanmıştır.

X_m belirlendikten sonra, toplam yüzey alanı S_{BET} , denklem Eşitlik 2.19 ile hesaplanabilmektedir.

$$S_{BET} = \frac{X_m L_{av} A_m}{M_v} \quad (2.19)$$

Burada L_{av} , Avogadro sayısıdır, A_m , adsorplanan gazın kesit alanıdır ve adsorplanan bir azot molekülü için $0,162 \text{ nm}^2$ değerine eşittir. M_v , molar hacimdir ve $22,41 \text{ L}$ değerine eşittir (Hwang ve Barron, 2011).

2.4.6.4. *Elektron mikroskobu*

Elektron mikroskobu (EM), katı katalizörlerin morfolojisi ve boyutunun belirlenmesinde yararlı olan basit bir tekniktir. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu gibi temelde iki farklı sınıfa ayrılır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek enerjili elektronlar ile numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. İkincil elektronların yapısı, birincil elektron ışınının pozisyonunun ve yüzeyin morfolojisini belirlemek için kullanılan sinyalin kontrastının bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Kullanılan dedektör ile numune elektronlar ile taranır ve yayılan ikincil elektronlara bağlı olarak yüzeyin topografisini veren görüntü elde edilir. Numune tarafından yayılan x-ışınlarının enerji dağıtıcı analizi (EDS) yoluyla SEM'e ilave element analizi eklenebilir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), iletilen ışının yoğunluğunun, numunenin yoğunluğunun veya kalınlığının iki boyutlu bir görüntüsünü sağladığı aydınlık alan modu

ve elektron kırınım deseninin kaydedildiği karanlık alan modu olmak üzere iki mod bulunur. Bu şekilde, parçacık büyüklüğü dağılımları dahil olmak üzere topografik ve kristalografik bilgilerin bir kombinasyonu elde edilebilir (Ma ve Zaera, 2006).

SEM ve TEM pahalıdır ancak katalizörün özellikle şekil, boyut, homojenlik, amorf ve kristalit bileşiklerin mevcut varlığı ve bunların dağılımları hakkında veri elde etmek için sıklıkla kullanılır (Leofanti vd., 1997). TEM, SEM'e göre (0,1 nm'ye kadar) daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğundan, genellikle metal oksit partikülleri, desteklenmiş metaller ve nano boyutlu katalizörler görüntülemek için kullanılır (Ma ve Zaera, 2006). Ancak SEM'in TEM'e göre birincil avantajı, zor numune hazırlıkları gerektirmemesidir. Bu nedenle SEM malzemelerin basit karakterizasyonu için tercih edilen elektron mikroskobu yöntemidir. Bununla birlikte, SEM numunelerinin iletken olması gerekir çünkü elektronlar numunede toplanabilir ve elektron ışını numune ile etkileşime girerek bulanıklığa neden olabilir. Bu nedenle iletken olmayan numuneler, genellikle altın veya alüminyumdan oluşan ince bir metal katmanıyla kaplanmalıdır (Atkins vd, 2010).

2.4.6.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, kontrollü bir atmosfer ve kontrollü bir sıcaklık programında, numunenin zamana veya sıcaklığa karşı kütle değişimlerinin ölçüldüğü, kütle kaybı (kurutma, desorpsiyon, indirgeme, aktif bir atmosferde bozunma) veya bir kütle kazancı (oksidasyon, adsorpsiyon) hakkında bilgi edinilmesi için faydalı bir tekniktir (Che ve Védrine, 2012). Katalizör hazırlığı sırasında kalsinasyon sıcaklıklarının öngörülmesinin yanı sıra, katalizörün yaşlanma ve deaktivasyon mekanizmalarını karakterize etmek için termal ayrışma ve indirgeme sırasındaki ağırlık değişikliklerine ve termal davranışa dayalı katalizörlerin bileşimini belirlemek için termal analiz kullanılır (Ma ve Zaera, 2006)

Cihaz temel olarak ağırlık değişimlerini ölçmek için hassas bir terazi ve numunenin ısınma hızını kontrol etmek için programlanabilir bir fırından oluşur. Terazinin fırının üstünde bulunur ve ısıdan termal olarak izole edilir. Sıcaklık programı ayarlandıktan sonra numune ısıtılır, kütle değişimi zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir (Ebnesajjad, 2011).

Termogravimetrik sinyalin türevi, diferansiyel termogravimetri analizi olarak adlandırılır, numunenin kütle değişimlerini daha doğru tanımlamasını sağlar ve

gerçekleşen olayın kinetiği hakkında bilgi verir (Che ve Védrine, 2012). Sıcaklık farkının bir grafiği, numunede meydana gelebilecek ekzotermik ve endotermik reaksiyonları gösterir. Faz geçişleri, erime noktaları, kristalleşme sıcaklıkları ve diğerleri gibi termal olaylar için sıcaklık bu yöntemle belirlenebilir (Ebnesajjad, 2011). Genellikle kristalleşme, oksidasyon ve bazı ayrışma reaksiyonları ekzotermik etkiler oluştururken, faz geçişleri, indirgeme ve diğer ayrışma reaksiyonları endotermik etkiler oluşturur (dos Santos, 2009).

2.4.6.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi ışık (IR), Herschel tarafından 1800’de keşfedilmiş, 1960’lardan bu yana toz halindeki heterojen katalizörleri incelemek için IR spektroskopisi kullanılmıştır. 1980’lerde FT-IR spektroskopisinin kullanıma sunulmasıyla, tekniğin duyarlılığı ve spektrumun kalitesi büyük ölçüde artmıştır. Günümüzde FT-IR, heterojen katalizörlerin karakterizasyonu için temel tekniklerden biridir (Che ve Védrine, 2012).

Bilinen spektrometreler bir interferometreye dayanır ve en yaygın olanı Michelson interferometresidir. İnterferometreyi kontrol etmek, veri toplamak ve depolamak için bir bilgisayar kullanılır. Ayrıca, bilgisayar spektral sunum, çözünürlük geliştirme, kalibrasyon ve korelasyon denklemlerinin hesaplanması gibi işlemleri gerçekleştirir. Bir interferometrede, ışık kaynağı numuneye ulaşmadan önce bir ışın demeti üzerinde ikiye ayrılır. İki ışın iki ayna tarafından yeniden birleştirilir ve numuneye gönderilir. Aynalardan biri hareketlidir ve numuneye giderken daha uzun veya daha kısa bir yol oluşturabilir. IR sinyali, Fourier dönüşümü için sayısal verileri elde etmek üzere dijitalleştirilir. Dedektöre gelen analog sinyaller, bir analog-dijital dönüştürücü ile dijitalleştirilir ve bilgisayarda depolanır. Analog-dijital dönüştürücü, hareketli aynanın hareketi ile çok hassas bir şekilde senkronize edilmeli ve bu aynanın konumu sürekli doğruluğu bilinmelidir (Faix, 1992, Che ve Védrine, 2012).

2.5. Metal Borhidrür Hidrolizinin Reaksiyon Kinetiği ve Modelleri

Hidroliz reaksiyonunun kinetik çalışmaları, reaktiflerin rolü ve katalizör davranışı hakkında gerekli bilgileri sağladıkları için, reaktör tasarımı için önemlidir. Metal borhidrürün katalizör ile hidrolizinin, genellikle zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojenin hacmi şeklinde elde edilen deneysel verileri için kullanılacak çeşitli kinetik modeller

vardır. Bugüne kadar, Langmuir-Hinshelwood modeli, Michaelis-Menten modeli, n. dereceden reaksiyon kinetiği, güç yasası gibi farklı modeller üzerine çalışılmıştır.

2.5.1. Langmuir-Hinshelwood modeli

Metal borhidrür hidrolizinin deneysel verileri, deneysel bir yaklaşım olarak bilinen bir kinetik model kullanılarak tanımlanabilir. Langmuir-Hinshelwood modeli, bimoleküler reaksiyonlara uygulanır. Bu model için hız ifadesi Eşitlik 2.20 ile verilmektedir.

$$r = k \frac{K_a[BH_4^-]}{1 + K_a[BH_4^-]} \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte; k ve K_a , sırasıyla hız sabiti ve adsorpsiyon sabitidir. Model aynı anda düşük sıcaklıklarda ve düşük dönüşümlerde meydana geldiğinde sıfır dereceli kinetiği ve daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinde birinci dereceli kinetiği tanımlamaktadır.

2.5.2. Michaelis-Menten modeli

Michaelis-Menten modeli yaygın olarak kullanılan kinetik modeldir ve genellikle enzim kinetiğinde kullanılır. Bu model için hız ifadesi Eşitlik 2.21 ile verilmektedir.

$$r = \frac{k[M]_0[BH_4^-]}{K_M + [BH_4^-]} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte; k, MBH_4 'ün hidrolizinin hızı sabitidir ve K_M , Michaelis sabitidir. Reaksiyon derecesi yüksek BH_4^- derişiminde 0, düşük BH_4^- derişiminde 1 olmaktadır.

Langmuir-Hinshelwood ve Michaelis-Menten mekanizmalarının, sulu bir alkalın sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinin kinetiğini belirlemek için kabul edilebilir olduğu gösterilmiştir (Demirci ve Miele, 2014).

2.5.3. n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli

Kimyasal bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddelerin derişiminin, zamana bağlı derişimi olarak tanımlanabilir. r reaksiyon hızı, k reaksiyon hız sabitidir ve yalnızca sıcaklığa bağlıdır, C_A giren maddenin molar derişimidir. Sıfırncı, birinci ve ikinci dereceden, daha yüksek veya ara değerler için n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli sırasıyla verilecektir.

2.5.3.1. Sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiği

Sıfıncı derece tepkimelerle daha çok heterojen sistemlerde karşılaşılır. Tepkimenin hızı tepkimeye giren maddelerin derişimlerine bağılı değildir. Sıfıncı dereceden reaksiyon modeli Eşitlik 2.22’de gösterilmiştir.

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (2.22)$$

Eşitlik integre edilirse;

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = \int_0^t k dt \quad (2.23)$$

$$C_{A0} - C_A = kt \quad (2.24)$$

Zamana karşı, $C_{A0} - C_A$ verileri ile çizilen grafiğin eğimi, sıfıncı dereceden reaksiyon için k hız sabitini vermektedir.

2.5.3.2. Birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Birinci dereceden kinetiğe dayalı reaksiyon hızı Eşitlik 2.25 ile tanımlanmaktadır.

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kC_A \quad (2.25)$$

Eşitlik integre edilirse ve düzenlenirse;

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt \quad (2.26)$$

$$\ln \left[\frac{C_{A0}}{C_A} \right] = kt \quad (2.27)$$

Zamana karşı, $\ln (C_{A0}/C_A)$ verileri ile çizilen grafiğin eğimi, birinci dereceden reaksiyon için k hız sabitini vermektedir.

2.5.3.3. İkinci dereceden reaksiyon kinetiği

İkinci dereceden kinetiğe dayalı reaksiyon hızı Eşitlik 2.28 ile tanımlanmaktadır.

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kC_A^2 \quad (2.28)$$

Eşitlik integre edilir ve düzenlenirse Eşitlik 2.30 elde edilir.

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k dt \quad (2.29)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2.30)$$

Zamana karşı, $(1/C_A - 1/C_{A0})$ verileri ile çizilen grafiğin eğimi, ikinci dereceden reaksiyon için k hız sabitini vermektedir.

Zamana karşı derişimin uygun fonksiyonu $(C_A, \ln (C_{A0}/C_A))$ veya $(1/C_A - 1/C_{A0})$ çizildiğinde, grafiklerin doğrusal olması, reaksiyonların sırasıyla sıfıncı, birinci veya ikinci derece olduğunu gösterir (Fogler, 2016).

2.5.3.4. n. dereceden reaksiyon kinetiği

Bir kesikli reaktör için, n. dereceden kinetikler Eşitlik 2.31 ile tanımlanır:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (2.31)$$

Eşitliğin integrali alınır.

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t k dt \quad (2.32)$$

Eşitlik 2.32 düzenlenerek, Eşitlik 2.33 şeklinde ifade edilir.

$$(C_A^{1-n}) = (n-1)kt + C_{A0}^{1-n} \quad (n \neq 1) \quad (2.33)$$

Zamana karşı, (C_A^{1-n}) verileri ile çizilen grafiğin eğimi, n. dereceden reaksiyon için k hız sabitini vermektedir (Saka vd., 2015).

Çizelge 2.4. n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli, hız ifadelerinin özeti

Reaksiyon Derecesi	Hız Yasası	İntegre edilmiş hız yasası	Grafiksel yöntem	Eğim
0. derece	$r = -\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = kt$	$t - (C_{A0} - C_A)$	k
1. derece	$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\ln \left[\frac{C_{A0}}{C_A} \right] = kt$	$t - \ln (C_{A0}/C_A)$	k
2. derece	$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$	$t - (1/C_A - 1/C_{A0})$	k
n. derece	$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$	$C_A^{1-n} = (n-1)kt + C_{A0}^{1-n}$ ($n \neq 1$)	$t - C_A^{1-n}$	$(n-1)k$

2.5.4. Güç yasası modeli

Herhangi bir kimyasal reaksiyon için, α reaksiyon derecesini göstermek üzere, hız eşitliği güç yasası tarafından Eşitlik 2.34 ile verilmektedir.

$$r = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] [\text{reaktantlar}]^\alpha \quad (2.34)$$

Alkali MBH₄ çözeltilisinin katalitik hidrolizinde hidrojen üretim hızı, sıcaklık, katalizör miktarı, MBH₄ ve MOH derişimi gibi birçok faktöre bağlıdır. MBH₄'ün hidrolizinde rol oynayan faktörler göz önüne alındığında Eşitlik 2.35 elde edilir.

$$r = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] [MBH_4]^x [MOH]^y [katalizör]^z \quad (2.35)$$

Eşitlikteki, r, hidrojen üretim hızıdır ve birimi mL/g.dk cinsinden verilir. x, y ve z ise sırasıyla MBH₄'e, MOH'a, katalizör miktarına göre reaksiyon derecesidir (Zhang vd., 2007a).

2.5.5. Reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi ve Arrhenius eşitliği

1889 yılında Arrhenius tarafından keşfedilen ve hala geçerliliğini koruyan, tepkime hız sabitinin sıcaklıkla değişimini ifade eden bağıntı Eşitlik 2.36 ile verilir.

$$k = A e^{E_a/RT} \quad (2.36)$$

Eşitlikteki k: reaksiyon hız sabitidir ve birimi mol/g.dk olarak verilir, A, frekans faktörü, ön üstel terim veya Arrhenius sabiti olarak bilinir, E_a, ise aktivasyon enerjisidir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji miktarını gösterir birimi J/mol olarak verilir. R, 8,314 J/mol.K değere sahip ideal gaz sabitidir ve T, K cinsinden reaksiyon sıcaklığıdır. Bu eşitlik pek çok kinetik sonuçları açıklamaya yeterlidir ve genelde logaritmik haliyle yazılır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.37)$$

Eşitliğe göre 1/T'ye karşı lnk değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğiminden E_a aktivasyon enerjisi bulunabilir (Saçak, 1993).

2.6. Metal Borhidrürden Hidrojen Üretimi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Metal borohidrürlerin alkali çözelti içerisinde hidrolizi ile hidrojen oluşumu, sıcaklık ve katalizörler kullanımı ile hızlandırılabilir. 1953 yılında Schlesinger ve çalışma arkadaşları, ilk olarak asit katalizörlerin, çözeltinin pH'ını etkileyerek hidroliz reaksiyonunu hızlandırabileceğinden bahsetmişlerdir. Ayrıca Fe, Mn, Co, Ni, Cu klorürlerinin etkisini inceleyerek, en yüksek katalitik etkinin Ni ve Co katalizörleri ile sağlandığını bildirmişlerdir (Schlesinger vd., 1953). Günümüzde Ru, Co, Pt, Ni, Pd gibi katalizörlerin kullanımı ve sentezi yaygınlaşmıştır. Ru, yüksek aktivitesi nedeniyle uygulamalar içinde en uygun sistem olarak kabul görmesine rağmen, Ni ve Co, soy metallerden daha düşük maliyet nedeniyle metal hidrürlerin hidrolizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Shang ve çalışma arkadaşları, sıcaklığın ve NaBH_4 , NaBO_2 ve NaOH derişimlerinin, %3 Ru içeren Ru/C katalizörünün NaBH_4 hidroliz hızı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. %3 Ru/C kullanılarak NaBH_4 'ün hidrolizinin, su yeterli olduğunda NaBH_4 derişimine sıfıncı dereceden bağlı olduğu gösterilmiştir. Reaksiyon hızı, alkali derişimine ve reaksiyon sıcaklığına kuvvetle bağlıdır. %3 Ru/C katalizörü ile NaBH_4 hidrolizinin aktivasyon enerjisini 64,85 kJ/mol olarak bulmuşlardır (Shang, Chen ve Jiang, 2008).

Kojima ve çalışma arkadaşları, hidrojen üretimi için katalizör sentezini süperkritik yöntem ve emdirme yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Önce SK- CO_2 koşullarda TiO_2 desteği üzerine aktif madde olarak Fe, Ni, Pd, Ru, Rh ve Pt yüklemişlerdir. İkinci bir yöntem olarak emdirme yöntemi ile Pt, Pt- TiO_2 , Pt-CoO ve Pt-LiCoO₂ gibi metal-metal oksit katalizörleri hazırlamışlardır. Hidrojen üretim hızının, katalizör boyutlarının azalması ve miktarının artmasıyla arttığı görülmüştür. Pt ve LiCoO₂ kullanılarak hidrojen üretim hızlarının daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 20-23°C'de su ile reaksiyona giren NaBH_4 'ün katalizör kullanmadan H_2 üretim hızının zamanla arttığı, daha sonra %7'lik sabit dönüşüm değerine ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca iki farklı yöntemle üretilen katalizörler kullanılarak yapılan dönüşümlerde özellikle SK- CO_2 yönteminin kullanılmasının üstün bir katalizör üretme yöntemi olduğu görülmüştür (Kojima vd., 2002).

Patel ve çalışma arkadaşları, Pd/C katalizörünün, alkali NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizinde etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, ticari, atımlı lazer biriktirme (Pulsed Laser Deposition) yöntemi ile ince filmler halinde sentezlenen saf Pd ve Pd/C

formundaki katalizörler kullanılmıştır. Aynı miktarda katalizör kullanıldığında sentezlenen Pd/C filmi, ticari Pd/C katalizörüne kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. H₂ oluşumu, alkalın 0,005 M NaBH₄ ve 87,3 mg Pd/C katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda ölçülerek, H₂ üretim hızının sıcaklıkla arttığı hatta oda sıcaklığında altında bile üretildiği sonucuna varmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, aktivasyon enerjisi 28 kJ/mol olarak elde edilmiştir (Patel vd., 2008).

Crisafulli ve çalışma arkadaşları, Farklı destekler üzerine sentezlenen Ru katalizörlerini, NaBH₄ hidrolizi incelenmiştir. Katalizörlerin aktiflik sıralamasını; Ru/C > Ru/CeO₂ > Ru/TiO₂ > Ru/ γ -Al₂O₃ şeklinde bulmuşlardır. Ru/C katalizöründe yapılan çalışmalarda, Ru içeriğinin ve sıcaklığın artmasıyla aktivitenin arttığını ve aktivasyon enerjisini 54,5-64,1 kJ/mol aralığında rapor etmişlerdir. 45°C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %10 NaBH₄, %4 NaOH ve 0,15 g katalizör ile 1840 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızına ulaşmışlardır (Crisafulli vd., 2011).

Xu ve çalışma arkadaşları, aktif karbon, Vulcan XC-72 ve alümina destekleri üzerine platin katalizörlerini %2 Pt içerecek şekilde emdirme yöntemi ile sentezleyerek NaBH₄ hidrolizinde aktivitelerini incelemiştir. Pt/C katalizörü, aktif karbon desteğinin geniş BET yüzey alanı nedeniyle yüksek katalitik aktivite gösterdiğini, ayrıca Pt yüklemesi ve kalsinasyon sıcaklığının Pt/C katalizörünün performansı üzerindeki olumlu etki gösterdiğini rapor etmişlerdir. Katalizör 5 çevrim boyunca yeniden kullanılarak aktivitesinin düşmediğini gözlemlemişlerdir. %2 Pt/C katalizörü ile 8500 mL/g_{kat}.dk maksimum hidrojen üretim hızına ulaşmışlardır (Xu, Zhang ve Ye, 2007).

Zhang ve çalışma arkadaşları, farklı sıcaklıklarda Ni destekli bimetallik katalizör geliştirerek, NaBH₄ hidrolizi üzerinde kinetik incelemesini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon hız sabitleri, farklı sıcaklıklarda belirlenerek, 1/T'ye karşı geçirilmesiyle aktivasyon enerjisi 52 kJ/mol olarak bildirmişlerdir. Güç yasasının uygulanması ile hız ifadesini; $r = 11579,1 \exp \left[\frac{52}{RT} \right] [NaBH_4]^{-0,41} [NaOH]^{0,13} [H_2O]^{0,68}$ olarak bulmuşlardır (Zhang vd., 2007a).

Şahin ve çalışma arkadaşları, KBH₄'ün sıcaklık, pH ve elektrik alanı gibi farklı koşullardaki hidroliz davranışlarını inceleme için yaptığı çalışmalarında; KBH₄'ün katalizör kullanmadan meydana gelen hidroliziyle üretilen hidrojen verimi, sıcaklık arttıkça artmakta ve 60°C'de 300 dakika sonunda %53,9 verim elde etmişlerdir. KBH₄'ün sulu çözeltideki hidroliz reaksiyon derecesi yaklaşık 0,7-0,8 bulunur ve hidroliz için aktivasyon enerjisi 14,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca KBH₄ molü başına elektrik

alanı bulunmadığında 4 mol hidrojen üretilirken, elektrik alan varlığında 6 mol hidrojen üretildiğini rapor etmişlerdir (Şahin vd., 2007).

Walter ve çalışma arkadaşları, metal tuzundan (NiCl_2 , CoCl_2 , RuCl_3) indirgeme yöntemi ile elde ettikleri katalizörlerin aktiviteleri, 60°C reaksiyon sıcaklığında NaBH_4 'ü hidrolizinde test edilmiştir. Her bir katalizör bir dizi NaOH ve NaBH_4 derişimi üzerinde test edilmiştir. Ni_3B , Co_3B ve Ru katalizörlerinin maksimum hidrojen üretim hızı sırasıyla 1,3, 6,0 ve 18,6 $\text{L/g}_{\text{kat}}.\text{dk}$ olarak bulunmuştur (Walter vd., 2008).

Simagina ve çalışma arkadaşları, destek ve katalizör aktif bileşenin, NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün katalitik hidrolizi ile H_2 üretim hızına etkisini incelemişlerdir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 ve karbon desteklerinin yüzeyinde oluşan benzer boyutlardaki rodyum parçacıklarına rağmen, aktivitesinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. %1 Rh içeren Rh/TiO_2 katalizörünün, NaBH_4 'ün hidrolizinde en aktif katalizör olduğunu bildirmişlerdir (Simagina vd., 2008).

Liu ve çalışma arkadaşları, hidrojen üretimi için NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak amacıyla yaptıkları çalışmada, ince metal tozu, metal tuzu, metal borid ve Raney metal olmak üzere 4 biçimde Ni ve Co katalizörleri geliştirmişlerdir. Katalizörlerin hidroliz reaksiyonunda test edilmesi sonucunda, reaksiyonunun sıfırıncı dereceden bir reaksiyon olduğunu tespit etmişlerdir. Kobalt katalizörleri, Ni katalizörlerden daha yüksek katalitik aktivite gösterirken, Raney Ni, Raney Co katalizörü ile aynı etkiyi göstermiştir. Her durumda Raney formdaki katalizörler daha yüksek aktivite sergilemiştir. Toz nikel kullanıldığında hidrojen üretim hızı 19,5 $\text{mL/g}_{\text{kat}}.\text{dk}$, aktivasyon enerjisi 62,7 kJ/mol iken, Raney nikel ile hidrojen üretim hızı 267,5 $\text{mL/g}_{\text{kat}}.\text{dk}$ 'ya artmakta, aktivasyon enerjisi 53,7 kJ/mol 'e düşmektedir (Liu, Li ve Suda, 2006).

Lu ve çalışma arkadaşları, destek maddelerinin NaBH_4 çözeltisinin hidrolizi üzerinde etkisini incelemek amacıyla emdirme yöntemi ile CoB , CoB/TiO_2 , $\text{CoB/Al}_2\text{O}_3$ ve CoB/CeO_2 katalizörleri sentezlemişlerdir. Katalizörler 100°C 'de kurutulduktan sonra oda sıcaklığında sulu bir sodyum borhidrür çözeltisi ile indirgenmiştir. Destekli CoB katalizörlerinin aktiviteleri, destekli olmayan katalizörün aktivitelerden daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Katalizörlerinin reaksiyon hızlarını, sırasıyla $\text{CoB/TiO}_2 > \text{CoB/Al}_2\text{O}_3 > \text{CoB/CeO}_2 > \text{CoB}$ olarak bulmuşlardır. Destekli CoB katalizörlerinin hidrojen üretim hacimleri, reaksiyon süresi ile lineer olarak artmış ve NaBH_4 derişimine göre ikinci mertebe reaksiyonu göstermiştir. Sodyum borohidridin hidrolizi üzerine desteklenen farklı CoB katalizörleri için aktivasyon enerjisi

incelendiğinde, CoB/TiO₂'nin düşük aktivasyon enerjisi, yüksek aktivitesine neden olduğu görülmüştür. CoB/TiO₂, CoB/Al₂O₃ ve CoB/CeO₂ katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla, 51, 56,8 ve 55,3 kJ/mol olarak bulunmuştur (Lu, Chen ve Chen, 2012).

Demirci ve Garin 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, ZrO₂ – SO₄²⁻ desteğinin üzerine sol-jel yöntemi ile ağırlıkça %1 Ru yükleyerek NaBH₄'ün katalitik hidrolizinde aktivitesini test etmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığını 8-24°C aralığında değiştirerek, hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 76 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Güç yasası ile hız ifadesini; $r = A \exp \left[\frac{76}{RT} \right] [NaBH_4]^{0,23} [NaOH]^{-0,35} [Ru]^{1,27}$ olarak bildirmişlerdir (Demirci ve Garin, 2008).

Ingersoll ve çalışma arkadaşları, kimyasal indirgeme yöntemi ile Ni-Co-B katalizörünü sentezlemiş ve aktivitesine NaBH₄ çözeltisinin hidrolizinde test etmişlerdir. NaBH₄, NaOH ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin, hidroliz üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan denemelerde, NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim hızı üzerinde etkisi olmadığını, NaOH derişiminin ise ağırlıkça %15 NaOH kullanımında maksimum hidrojen üretim hızına ulaştıktan sonra azaldığını bildirmişlerdir. 28°C reaksiyon sıcaklığında, %15 NaOH derişiminde hidrojen üretim hızı 2608 mL/g_{kat}.dk olarak bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla reaksiyon süresi kısalmış ve hidrojen üretim hızı artmıştır. Ni-Co-B katalizörünün aktivasyon enerjisi, 62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Ingersoll vd., 2007).

Jeong ve çalışma arkadaşları, Ru, Co, Ni, Mn ve Cu tuzları ile indirgeme yöntemi ile katalizörler sentezlemişlerdir. Sodyum borhidrür hidrolizinde aktivitesine bakılan katalizörlerden, Mn, Fe ve Cu tuzlarının başarılı olmadığı sonucuna varılmıştır. Ru tuzu ile sentezlenen katalizör en iyi aktivite gösterirken, Co tuzu ile sentezlenen katalizör ikinci sırada aktivite göstermiştir. 20°C reaksiyon sıcaklığında, hidrojen üretim hızı, Co katalizörü için 875 mL/g_{kat}.dk, Ru katalizörü için 1637 mL/g_{kat}.dk olarak hesaplanmıştır. Artan reaksiyon sıcaklığı ile hidrojen üretim hızının arttığını ve Co katalizörü ile NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 68,87 kJ/mol olarak bildirmişlerdir (Jeong vd., 2005).

Hua ve çalışma arkadaşları, nikel tuzlarının borhidrür çözeltisi ile kimyasal indirgeme yöntemi ile NiB katalizörü sentezlemişlerdir. Ni(II)Cl₂'nin sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile oluşan katalizörlerin katalitik aktivitelerinin, uygulanan ısıl işleme bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığında

gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda, Arrhenius eşitliğine bağlı olarak aktivasyon enerjisini 38 kJ/mol olarak hesaplamışlardır (Hua vd., 2003).

Wei ve çalışma arkadaşları, Ru/TiO₂ katalizörünü herhangi bir kimyasal indirgeme kullanmadan fotokatalitik indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. %5 NaBH₄, %2 NaOH çözeltisi kullanarak, 30°C reaksiyon sıcaklığında, hidrojen üretim hızını 30 L/g_{kat}.dk, hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini 55,9 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Reaksiyon sıcaklığını 15-35°C değiştirerek yapılan denemelerde, sıcaklık arttıkça hidrojen üretim hızının 12,5-38,6 L/g_{kat}.dk aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. NaBH₄ derişiminin ağırlıkça %2,5 , 5, 10 ve 15 belirleyerek yapılan denemelerde, hidrojen üretim hızları sırasıyla 28,7, 29,6, 27,5 ve 20,2 L/g_{kat}.dk olarak elde etmişlerdir. NaBH₄ derişiminin artırılması, Ru/TiO₂ katalizöründeki tüm aktif alanların kullanılmasını sağlayarak hidrojen üretim hızını arttırabildiği, ancak daha çok artması çözelti viskozitesini de arttıracığından yan ürün ve reaktiflerin difüzyonunu engelleyerek hidrojen üretim hızını düşürmektedir. Ayrıca sentezlenen Ru/TiO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği üzerine yaptıkları çalışmada, 30°C reaksiyon sıcaklığında, %5 NaBH₄, %2 NaOH katalizörün 5. kullanımından sonra başlangıç seviyesinde 38,6 L/g_{kat}.dk olan hidrojen üretim hızınının, 35,4 L/g_{kat}.dk olarak kalmıştır (Wei vd., 2018).

Şahin ve çalışma arkadaşları, Ni katalizörünü plazma varlığında ve NaBH₄ varlığında hazırlayarak, NaBH₄'ün, hidrolizi üzerinde etkilerini incelemişlerdir. Hidroliz işlemi, plazma ortamında indirgenmiş nikel katalizörü ile 35 dakikada tamamlandığı, diğer yöntemle üretilen nikel katalizörü ile 80 dakikada tamamlanmıştır. Ayrıca plazma varlığında ağırlıkça %3,2, 5 ve 10 NaBH₄ çözeltisinden üretilen hidrojen verimi, 35 dakika sonunda, sırasıyla %97,20, 96,45 ve %67,33'tür. NaBH₄'ün plazma ortamında sentezlenen Ni katalizörü varlığında hidroliz kinetiği, 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığında incelenerek, reaksiyonun sıfırıncı dereceden kinetik modele uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 51,35 kJ/mol bulunduğu rapor edilmiştir (Şahin vd., 2013).

Cheng ve çalışma arkadaşları, kimyasal indirgeme yöntemi ile Co-B-TiO₂ katalizörünü sentezleyerek, NaBH₄'ün hidrolizinde aktivitesini test etmişlerdir. Ağırlıkça %5 NaOH ve %1,5 NaBH₄ içeren çözelti ile 30°C reaksiyon sıcaklığında, hidrojen üretim hızı 1980 mL/g_{kat}.dk bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 25-55°C aralığında değiştirilerek aktivasyon enerjisi, 30,93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Cheng vd., 2015).

Tamboli ve çalışma arkadaşları, sol-jel yöntemi ile elde edilen çözeltiye elektrospinning işlemi uygulayarak NiO/TiO₂, CeO₂/TiO₂ ve CeO₂-NiO/TiO₂ katalizörleri sentezlemişlerdir. Deneysel sonuçlar, Ni ile Ce ilavesinin katalitik etkinliği önemli ölçüde arttırdığını, ancak Ce yüklemesinin %2'nin üzerine çıkmasıyla NaBH₄'ün hidrolizi üzerinde olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre aktivite sıralaması, CeO₂ – NiO/TiO₂ > NiO/TiO₂ > CeO₂/TiO₂ > TiO₂ şeklindedir. CeO₂ NiO/TiO₂ ve NiO/TiO₂ katalizörleri için aktivasyon enerjisi, sırasıyla, 16,28 ve 22,43 kJ/mol bulunmuştur. Ayrıca, katalizörün tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla yapılan denemelerde, CeO₂ – NiO/TiO₂ katalizörünün ilk 3 kullanımda benzer aktiviteyi gösterirken, 4. kullanımdan sonra aktivitesinde azalma görüldüğünü rapor etmişlerdir (Tamboli vd., 2015).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, cihazlar ve deneysel çalışmaların yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi bir ön işlem görmeden kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

<i>Kimyasal Adı</i>	<i>Formül</i>	<i>Saflık (%)</i>	<i>Marka</i>
Nikel (II) nitrat heksahidrat	$N_2NiO_6 \cdot H_2O$	97	Sigma Aldrich
Bakır (II) klorür dihidrat	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	99	Sigma Aldrich
Titanyum dioksit	TiO_2	99	Sigma Aldrich
Paladyum (II) nitrat dihidrat	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	40	Merck
Titanyum tetra izopropoksit	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	98	Sigma Aldrich
Nitrik asit	HNO_3	68	VWR Chemicals
Rutenyum/Aktif karbon	Ru/C	5	Alfa Aesar
Sodyum hidroksit	$NaOH$	98,8	VWR Chemicals
Potasyum hidroksit	KOH	85	Merck
Sodyum borhidrür	$NaBH_4$	98	Sigma Aldrich
Potasyum borhidrür	KBH_4	98	Sigma Aldrich
Karbondioksit	CO_2	-	Habaş
Kuru hava		Yüksek Saflıkta	Habaş
Hidrojen/Azot gazı	H_2/N_2	%20 H_2 (Hacimce)	Habaş

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan cihazlar marka ve modelleri ile birlikte Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

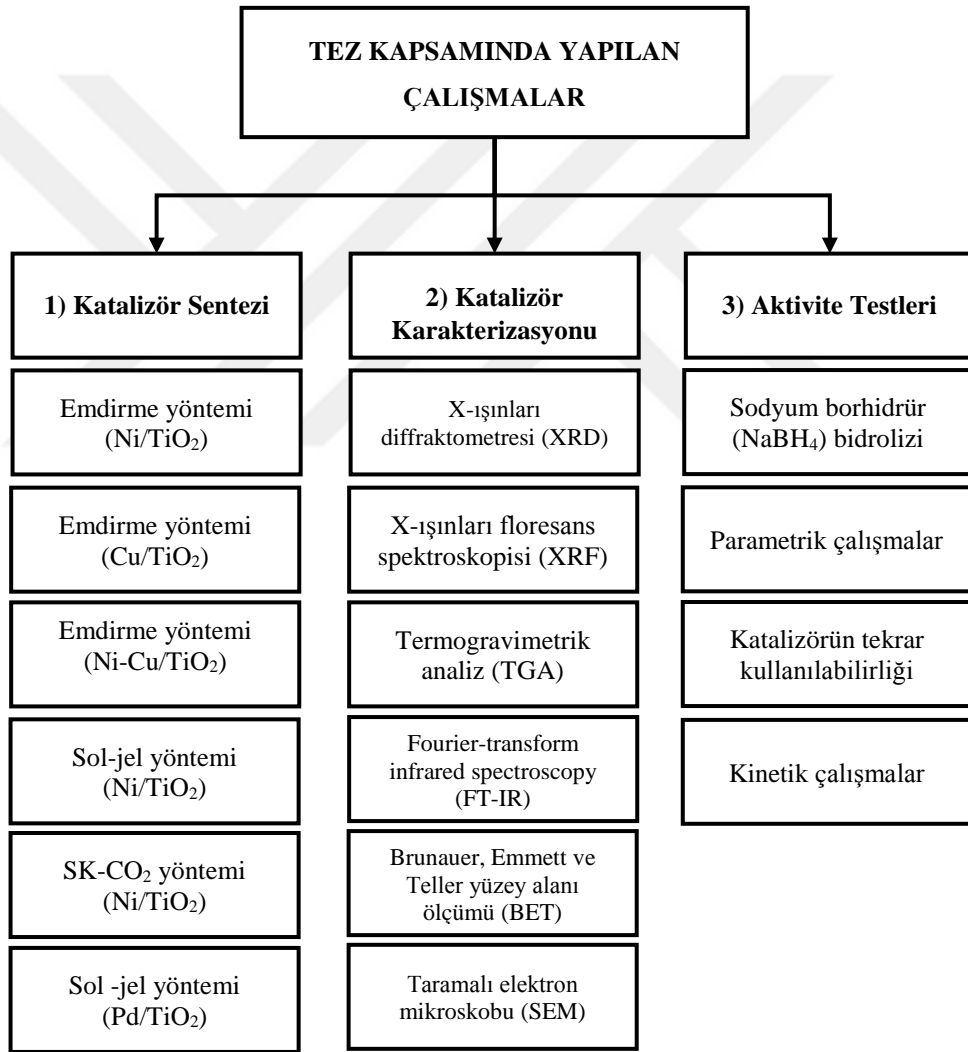
<i>Cihaz</i>	<i>Marka ve Modeli</i>
Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı	Stuart
Manyetik karıştırıcılı su banyosu	Jeio Tech BW – 10 H
Ultrasonik su banyosu	Bandelin Sonorex
Hassas terazi	Mettler Toledo – ME204
Etüv	MMM Group – Ecocell
Tüp fırın	PARR – 4853
Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık reaktörü	MTI Corporation – OTF 1200X
X-Işınları difraktometresi	Rigaku – Rint 2200
X-Işınları floresans spektroskopisi	Rigaku – ZSX Primus
Termogravimetrik analiz cihazı	Perkin Elmer – STA 6000
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	Thermo Scientific – Nicolet IS10
BET analiz cihazı	Micromeritics – ASAP 2020
Taramalı elektron mikroskobu	Zeiss – Supra 50VP

3.2. Deneysel Yöntem

Bu bölümde çalışmada kullanılan yöntemler verilmiştir. Deneysel çalışmalar;

1. Katalizör sentezi
2. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu
3. Katalizörlerin aktiviteleri sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonuyla belirlenmesi ve kinetik incelemesi

olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Yapılan çalışmaların akış şeması Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan çalışmalar

3.2.1. Katalizör sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, emdirme yöntemi ile Ni/TiO₂, Cu/TiO₂, Ni-Cu/TiO₂, sol-jel yöntemiyle Ni/TiO₂, süperkritik CO₂ depozisyon (SK-CO₂) yöntemiyle Ni/TiO₂ katalizörü farklı yükleme oranlarında sentezlenmiştir.

Nikel katalizörlerin H₂ üretiminde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. TiO₂ birçok alanda kullanılmasını sağlayan fotokatalitik özelliğe sahiptir. Emdirme yöntemi en çok kullanılan sentez yöntemidir ve katalizörlerin özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Sol-jel yöntemi katalizörün yüzey alanını artırması ile aktivitesini etkiler. SK-CO₂ yönteminde katalizör CO₂ ortamında sentezlendiği için destek maddesinin gözeneklerinin daha iyi açılıp, aktif maddelerin destek yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlamaktadır.

Bu çalışma kapsamında farklı katalizör sentez yöntemleri kullanarak hidroliz üzerindeki aktivitelerine bakılmıştır.

3.2.1.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Aktif metal yükleme miktarı kütlece %20-40 aralığında değişen Cu/TiO₂ ve Ni/TiO₂ katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktif metal olarak nikel (II) nitrat heksahidrat, bakır nitrat heksahidrat, destek materyali olarak titanyum dioksit kullanılmıştır.

Kütlece yükleme miktarına göre tartılan aktif metal tuzu, 1:5 katalizör: su oranı (a/a) olacak şekilde saf suda çözülmüştür. Elde edilen bu karışım, destek materyali üzerine eklenerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70°C'de 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra katalizör 1 gece yaşlandırılmış ve 105°C'deki etüvde bir gece kurutulduktan sonra parçacık boyutu küçültülerek tüp fırında 550°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Ayrıca sentezlenen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 30 dk süreyle H₂/N₂ (hacimce %20 H₂) 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

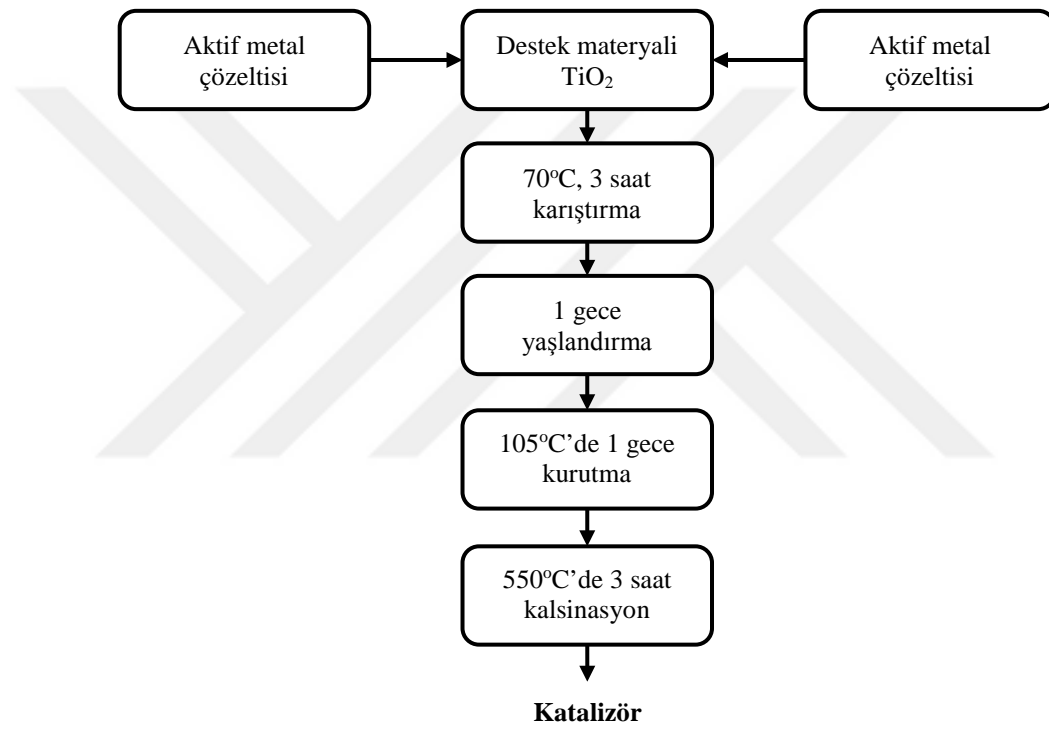
3.2.1.2. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Aktif metal yükleme oranı %40 Ni ve %20 Cu olan Ni-Cu/TiO₂ katalizörü birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir.

Nikel (II) nitrat hekza hidrat ve Bakır nitrat hekza hidrat tuzları 1:5 katalizör:su oranı (a/a) olacak şekilde saf suda çözülmüş ve TiO₂ destek materyali üzerine eklenerek

70°C'deki manyetik karıştırıcı su banyosunda 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen katalizör 105°C'deki etüvde bir gece kurutulduktan sonra parçacık boyutu küçültülerek tüp fırında 550°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 300 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Ni-Cu/TiO₂ katalizörleri, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce 30 dk boyunca H₂/N₂ (hacimce %20 H₂) gazı ile 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

Birlikte emdirme yöntemiyle katalizör sentez adımları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Birlikte emdirme yöntemiyle katalizör sentez basamakları

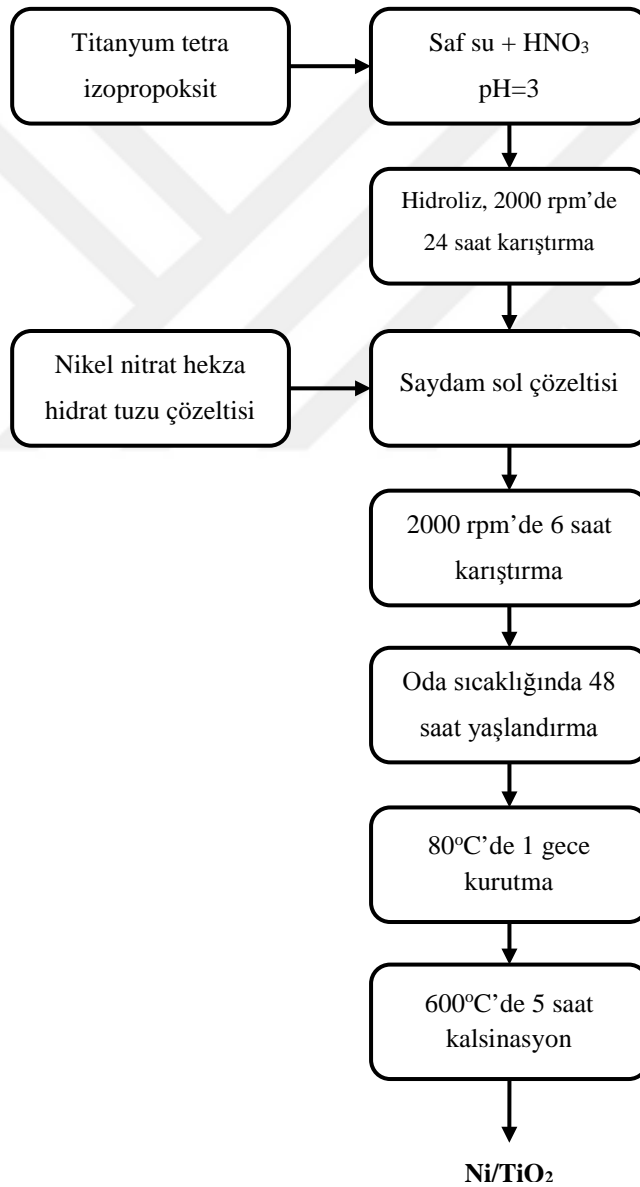
3.2.1.3. Sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi

Aktif metal yükleme miktarı kütlece %20-40 aralığında değişen Ni/TiO₂ katalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktif metal öncüsü olarak nikel (II) nitrat heksahidrat, destek materyali olarak titanyum tetra izopropoksit (TTIP) kullanılmıştır.

Molce oranı H₂O/TTIP değeri 200'e eşit olacak şekilde çözelti hazırlamak için öncelikle saf suyun pH değeri 3 olana kadar kütlece %65'lik HNO₃ damla damla ilave edilmiştir. Ardından, kuvvetli mekanik karıştırma ile çözeltiye damla damla TTIP eklenmiştir. TTIP eklendikten sonra, çözelti 24 saat karıştırılarak saydam bir çözelti elde

edilmiştir. Daha sonra, yükleme miktarına göre tartılan nikel nitrat hekza hidrat tuzu, 10 mL saf su içinde çözdürüldükten sonra titanya çözeltilisine ilave edilmiştir. Elde edilen açık yeşil sol çözelti 6 saat karıştırılmış ve oda sıcaklığında 48 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılan yoğun sol daha sonra 80°C’de kurutulmuştur. Kurutulan numune partikül boyutu küçültülerek 300 mL/dk kuru hava akışında 5 saat boyunca 600°C’de kalsine edilmiştir. Sentezlenen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 90 dakika süreyle H₂/N₂ 150 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

Sol-jel yöntemiyle katalizör sentez adımları Şekil 3.3’te gösterilmektedir.

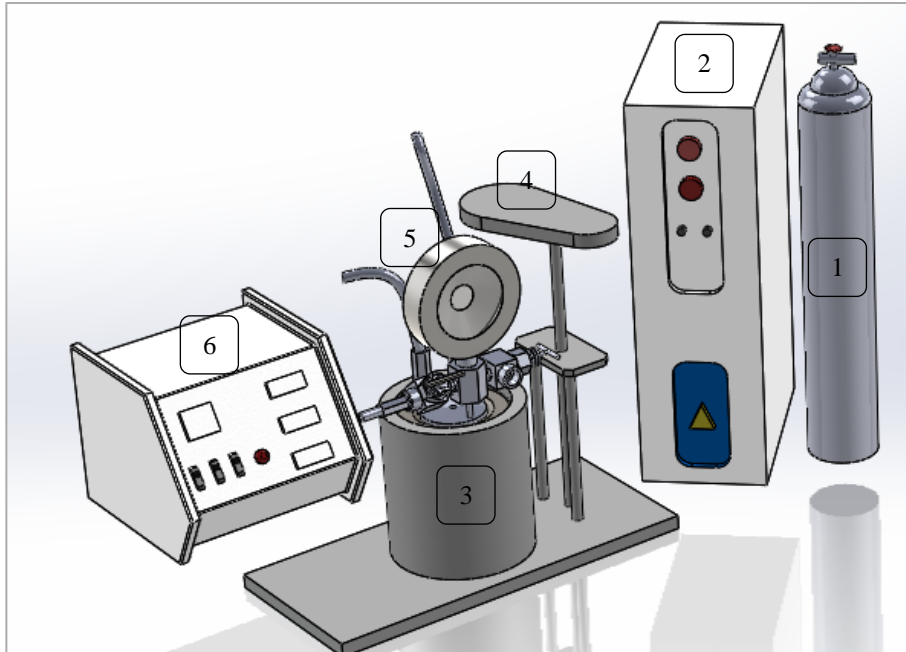


Şekil 3.3. Sol-jel yöntemiyle katalizör sentez basamakları

3.2.1.4. Süperkritik CO₂ yöntemi ile katalizör sentezi

Ni/TiO₂ katalizörünü sentezlemek için SK-CO₂ yöntemi kullanılmıştır. Süperkritik koşulların elde edilmesi için PARR 4575 model yüksek sıcaklık, yüksek basınç reaktörü (max. 500°C-350 bar) kullanılmıştır. Reaktör paslanmaz çelikten üretilmiş ve hacmi 500 ml'dir. Sistem bir karıştırıcı, conta, basınç ölçer, ısıtma sistemi ve güvenlik koruması için rupture diskten oluşmaktadır. Reaktörün basınçlanması için CO₂ pompa ile beslenmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve karıştırıcı hızı PARR 4843 kontrol ünitesi ile ayarlanmıştır.

Aktif metal öncüsü olarak kullanılan Nikel (II) nitrat heksahidrat 100 mL saf su içinde çözündürülmüş ve destek maddesi ile reaktöre eklenmiştir. Reaktör sıkıca kapatılmış ve 10 bar kuru hava kaçak testi yapılmak amacıyla beslenerek 15 dk beklenmiştir. Daha sonra başlangıç olarak 40 bar olacak şekilde CO₂ pompa yardımıyla reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı önce 150°C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 2 saat reaksiyon sürdürülmüştür. Bu durumda basınç 70 bar olarak sabit kalmıştır. Daha sonra sıcaklık 100°C'ye düşürülmüş ve reaksiyon 1 saat devam ettirilmiştir. Bu sürelerin sonunda ısıtma sistemi kapatılarak sıcaklığın ortam sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Elde edilen katalizör 105°C etüvde 1 gece kurutulmuştur. Partikül boyutu küçültülerek, 4°C/dk ısıtma hızı ile 550°C'de 400 mL/dk kuru hava akışında 5 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 3.4. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktörü (1-CO₂, 2- pompa; 3-reaktör, 4-karıştırıcı, 5-basınç göstergesi, 6- kontrol ünitesi)

3.2.2. Katalizör karakterizasyonu

Kalsinasyonu yapılan katalizörlerin kristal yapısı X-Işınları difraktometresi (XRD), yüzey alan morfolojisi, parçacık boyut dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analizi X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), yüzey alanı analizleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET), sıcaklığa bağlı kütle kayıpları termogravimetrik analiz (TGA) ve fonksiyonel grupları tanımlamak için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) teknikleri kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri

Sentez yöntemi	Katalizör	Aktif metal yükleme miktarı (%)	XRD	XRF	TGA	FT-IR	BET	SEM
Emdirme	Ni/TiO ₂	20	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	30	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	40	+	+	+	+	+	-
Emdirme	Cu/TiO ₂	20	+	+	-	-	-	-
	Cu/TiO ₂	30	+	+	-	-	-	-
	Cu/TiO ₂	40	+	+	-	-	-	-
Sol-jel	Ni/TiO ₂	20	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	30	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	40	+	+	+	+	+	+
SK-CO ₂	Ni/TiO ₂	20	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	30	+	+	-	+	-	-
	Ni/TiO ₂	40	+	+	+	+	+	+
Sol-jel	Pd/TiO ₂	5	+	-	+	-	+	-

3.2.2.1. XRD analizleri

Deneysel çalışmalarda elde edilen katalizörlerin kristal özellikler, 40 kV voltaj ve 30 mA akım ile çalışan Rigaku Rint 2200 marka XRD cihazıyla incelenmiştir. X-ışını kaynağı olarak Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Toz haldeki numuneler kuvars numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır.

0,02° tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında 15-85° tarama açısıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 2.18’de verilen Debye Scherrer eşitliği kullanılarak katalizörlerin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır.

3.2.2.2. XRF analizleri

Deneysel çalışmalarda elde edilen katalizörlerin elementel analizi Rigaku ZSX model bir XRF cihazı marka X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) cihazı ile yapılmıştır. XRF analizi sonucunda katalizörlerin ağırlıkça bileşen oranları elde edilmiştir.

3.2.2.3. BET analizleri

Bir diğer karakterizasyon yöntemlerinden biri Brunauer Emmett Teller (BET) yöntemidir. BET cihazında fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile yüzey alanı ölçümlerinin yanı sıra mikro, mezo ve makro gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı yapılmaktadır. BET analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır. BET analizleri azot adsorpsiyonu ile Micromeritics marka-ASAP 2020 model analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnekler ölçüm öncesi 300°C’de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulup yüzey alanı sonuçları BET yöntemi ile belirlenmiştir.

3.2.2.4. TG analizleri

Katalizörlerin termal analizlerinde Perkin Elmer STA 6000 marka TG analiz cihazı kullanılmıştır. Analizler 30-850°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.5. SEM analizleri

Katalizörlerin mikro yapıları Zeiss Supra 50VP marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Katalizör numunesi, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve analiz için hazır hale gelmiştir. Katalizörün kimyasal bileşimi ve dağılımı EDS analizi belirlenmiştir.

3.2.2.6. FT-IR analizleri

Katalizörlerin kimyasal fonksiyonel grupların tespit edilebilmesi için Thermo Science Nicolet IS10 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Analizler 64 tarama hızında ve 4 cm^{-1} çözünürlükle $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Aktivite testleri

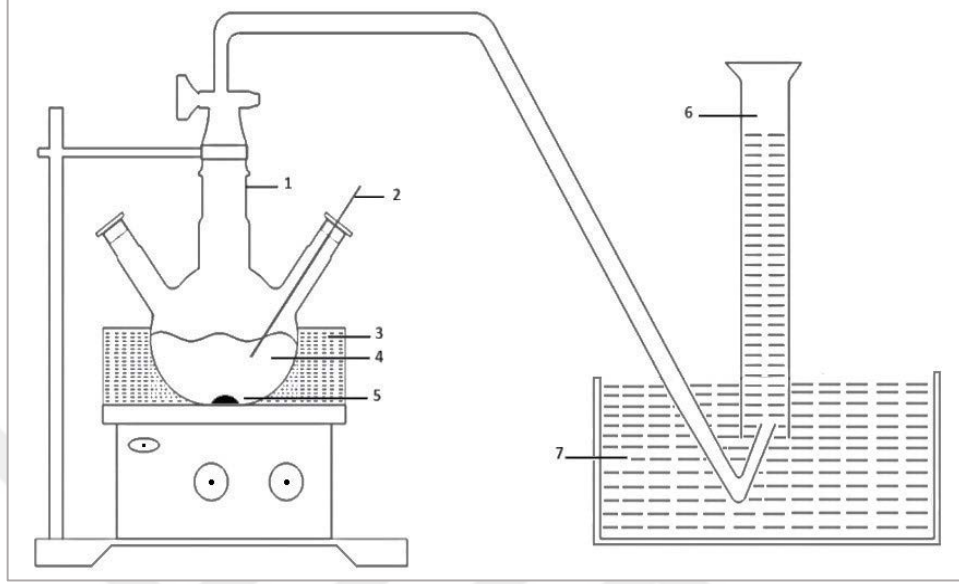
NaBH_4 'ün yapısındaki hidrojenin ayrılması amacıyla çeşitli sentez yöntemleriyle farklı katalizörler geliştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin ve ticari %5 Ru/C katalizörünün katalitik aktiviteleri, NaBH_4 alkali çözeltisinin hidrolizi üzerinde test edilmiştir.

3.2.3.1. Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi

Hidroliz çalışmaları NaBH_4 kullanılarak yürütülmüştür. NaBH_4 alkali çözeltide iyi kararlılık göstermesi ve hidrojen üretim hızı kolay kontrol edilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılan metal borhidrürlerin başında gelmektedir. Katalizör yokluğunda NaBH_4 , oda sıcaklığında çok yavaş hidroliz olmaktadır. Katalizör kullanarak hidroliz hızı artırılabilir.

Geliştirilen katalizörlerin etkinliğinin belirlenmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Hidroliz reaksiyonu, bir su banyosu ve manyetik bir karıştırıcı kullanılarak 250 mL'lik üç boyunlu cam balon içinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, katalizör cam balona yerleştirilmiştir. Daha sonra reaksiyonda ani gaz çıkışının engellenmesi için, NaOH ile NaBH_4 çözeltisi alkali hale getirilmiş, katalizör üzerine eklenerek kapağı kapatılmıştır. Reaksiyonda üretilen hidrojen gazı miktarı, cam balon çıkışma bağlanan bağlantı yardımıyla, su banyosu içine yerleştirilen su dolu mezürde toplanmıştır. Üretilen hidrojen, hacim değiştirme yöntemiyle mezürdeki su seviyesini düşürmüştür ve zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Birim zamanda ölçülen hidrojen

gazının hacmi, kullanılan katalizörün 1 gramı için 1 dakikada üretilebilecek hidrojen gazının hacmine (mL/g_{kat}.dk) dönüştürülmüştür.



Şekil 3.5. Hidrojen üretimi için deney düzeneğinin şematik gösterimi (1- Üç boyunlu cam balon, 2- Termometre, 3- karıştırılmalı ısıtıcı, 4- NaBH₄ + NaOH çözeltisi, 5- Katalizör, 6- Mezür, 7- Su kabı)

Sistemde gerçekleşen olası reaksiyon Eşitlik 2.13 ile verilmektedir. Deneylerde literatür çalışmasına bağlı olarak 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 ml 0,25 M NaOH kullanılmıştır.

Verim üretilen hidrojenin, tepkime stokiyometrisine göre üretilmesi gereken hidrojen miktarına oranı olarak Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Hidrojen Verimi} = \frac{\text{Üretilen hidrojen hacmi}}{\text{Teorik hidrojen hacmi}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.3.2. Parametrik çalışmalar

Metal borhidrür hidrolizinin uygun reaksiyon koşullarını belirlemek için metal borhidrür kaynağı olarak NaBH₄, katalizör olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/TiO₂ katalizörü kullanılmıştır. Farklı parametrelerin hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen parametrik çalışmalar Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Hidroliz reaksiyonunun çalışma parametreleri

Reaksiyona etki eden parametreler	Çalışma koşulları	Sabit koşullar
Katalizör çeşidi	Ni/TiO ₂ (Emdirme, Sol-jel, SK-CO ₂) Cu/TiO ₂ (Emdirme) Pd/TiO ₂ (Sol-jel)	Sıcaklık: 60°C Katalizör miktarı: 100 mg NaBH ₄ başlangıç miktarı: 100 mg NaOH başlangıç derişimi: 0,25 M
Sıcaklık (°C)	20, 30, 40, 50 ve 60	Katalizör: Ni/TiO ₂ (sol-jel) Katalizör miktarı: 100 mg NaBH ₄ başlangıç miktarı: 100 mg NaOH başlangıç derişimi: 0,25 M
Katalizör miktarı (mg)	75, 100, 150 ve 200	Katalizör: Ni/TiO ₂ (sol-jel) Sıcaklık: 60°C NaBH ₄ başlangıç miktarı: 100 mg NaOH başlangıç derişimi: 0,25 M
NaBH ₄ başlangıç miktarı (mg)	75, 100 ve 125	Katalizör: Ni/TiO ₂ (sol-jel) Sıcaklık: 60°C Katalizör miktarı: 100 mg NaOH başlangıç derişimi: 0,25 M
NaOH başlangıç derişimi (M)	0,25, 0,5, 0,75 ve 1	Katalizör: Ni/TiO ₂ (sol-jel) Sıcaklık: 60°C Katalizör miktarı: 100 mg NaBH ₄ başlangıç miktarı: 100 mg

3.2.3.3. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

NaBH₄'ün hidrolizi için sentezlenen katalizörlerin bir değere sahip olabilmesi için katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği sonucunda deaktivasyona uğramaması gerekmektedir.

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla, ilk hidroliz reaksiyonu tamamlandıktan sonra katalizörler saf su ile yıkanmış ve 1 gece kurutulmuştur. Katalizörlerin performansı reaksiyon sonucu üretilen hidrojen veriminin, kullanım sayısına karşı grafiğe geçirilmesi ile sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörü kullanılmıştır. Deneyler 60°C'de, 100 mg katalizör, 100 mg NaBH₄ ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4. Kinetik çalışmalar

Çalışma kapsamında yapılan deneylerde, zamana karşı hidrojen üretim miktarı mL cinsinden belirlenmiştir. Verilerin analizinde ve hidroliz reaksiyonunun derecesinin bulunmasında integral yöntem kullanılmıştır. Kinetik modelleme için, farklı koşullarda yapılan deneylerde elde edilen hidrojen miktarları, zamanın bir fonksiyonu olarak NaBH_4 derişimine (C_A) dönüştürülmelidir. NaBH_4 'ün her deneyin sonunda tamamen tüketildiği varsayımı altında, başlangıçtaki derişime (C_{A0}), oluşan hidrojene (V_{H_2}) ve teorik hidrojene (V_{H_2max}) dayalı olarak her bir zaman noktasında C_A , Eşitlik 3.2 ile hesaplanır (Zhang vd., 2007b).

$$C_A = C_{A0} \left(1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_2max}} \right) \quad (3.2)$$

Deney sonuçlarından elde edilen hız değerlerinin yorumlanabilmesi için kesikli sistemde elde edilen verilerin uyduğu kinetik model (sıfırıncı dereceden, birinci dereceden, n. dereceden reaksiyon vb.) belirlenmiştir.

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen veriler incelenerek hidrojen veriminin ve hidrojen üretim hızının yüksek olduğu %40 Ni/TiO₂ katalizörü kullanılarak reaksiyona ait kinetik özellikler incelenmiştir.

Daha sonra, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂, %40 Ni/TiO₂, %5 Pd/TiO₂, emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ve ticari olarak sağlanan %5 Ru/C katalizörlerinin aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için reaksiyon hızı, katalizör miktarının, NaOH ve NaBH_4 başlangıç derişimlerinin, reaksiyona giren su miktarının kuvvetine bağlı olarak yazılabilir. Eşitlik 2.34 ve 2.35'te verilen eşitlikler uygulanarak sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için hız denklemi Eşitlik 3.3 ile verilmektedir.

$$r = A_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] [\text{katalizör}]^x [\text{NaBH}_4]^y [\text{NaOH}]^z \quad (3.3)$$

Eşitlikte, r hidrojen üretim hızıdır ve birimi mL/g_{kat}.dk'dır. x, y ve z, sırasıyla katalizör miktarına, NaBH_4 'e, NaOH'a, göre reaksiyon derecesini ifade etmektedir (Zhang vd., 2007a).

Hidroliz reaksiyonunun katalizör miktarına göre kaçınıcı dereceden olduğunu belirlemek için, reaksiyon 60°C, 5 mL 0,25 M NaOH ve 100 mg NaBH_4 koşullarında, katalizör miktarları 75-200 mg aralığında değiştirilerek 4 parametre denenmiştir.

Hidroliz reaksiyonunun NaOH başlangıç derişimine göre kaçınıcı dereceden olduğunu belirlemek için, reaksiyon sıcaklığı 60°C, 100 mg katalizör ve 100 mg NaBH₄ koşullarında, NaOH başlangıç derişimi 0,25-1 M aralığında değiştirilerek 4 parametre denenmiştir.

Hidroliz reaksiyonunun NaBH₄ başlangıç derişimine göre kaçınıcı dereceden olduğunu belirlemek için, reaksiyon sıcaklığı 60°C, 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH koşullarında, NaBH₄ miktarı 75-125 mg aralığında değiştirilerek 3 parametre denenmiştir.



4. SONUÇLAR

Bu bölümde sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu ve aktivite testlerine ait sonuçlar paylaşılmaktadır. Aktivite testlerinde, katalizör çeşidi, katalizör sentez yöntemi, katalizör miktarı, sıcaklık, NaBH_4 ve NaOH başlangıç derişimi gibi parametrelerin sodyum borhidrür hidrolizi üzerine etkileri verilmektedir.

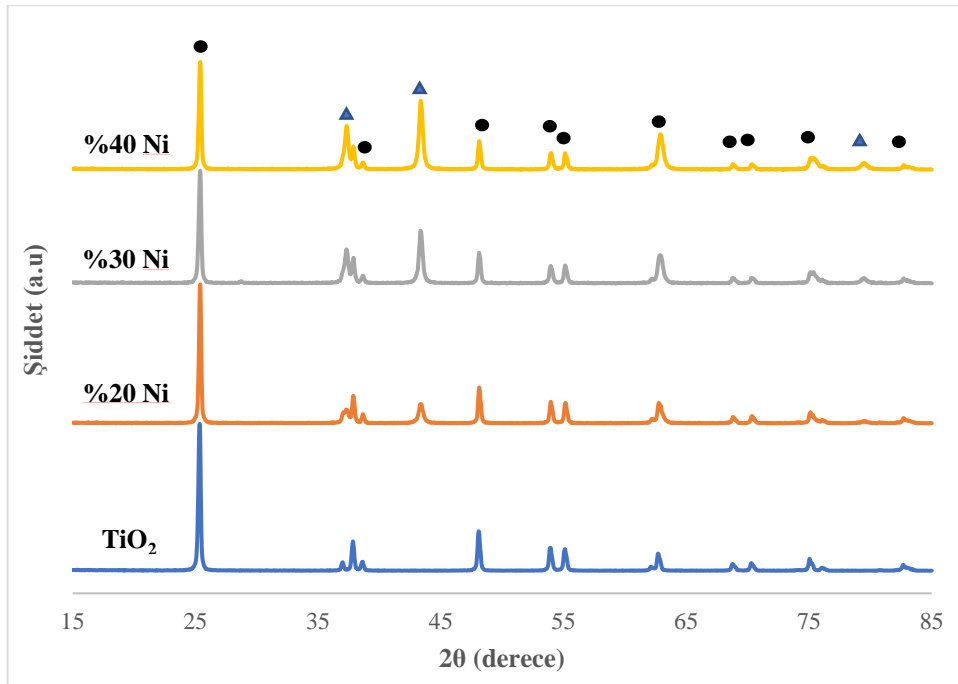
4.1. Katalizör Karakterizasyonu

Yapılarının aydınlatılması amacıyla kalsine edilmiş katalizörlerin XRD, XRF, TGA, FT-IR, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilerek sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

4.1.1. XRD sonuçları

Katalizörlerin kristal yapıları ve boyutları hakkında bilgi edinmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemler ile sentezlenen ve farklı aktif madde içeren katalizörlere ait sonuçlar sırasıyla verilmektedir.

Emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı Ni yüklemelerine sahip Ni/TiO_2 katalizörlerinin ve TiO_2 destek maddesinin XRD desenleri Şekil 4.1’de gösterilmektedir.

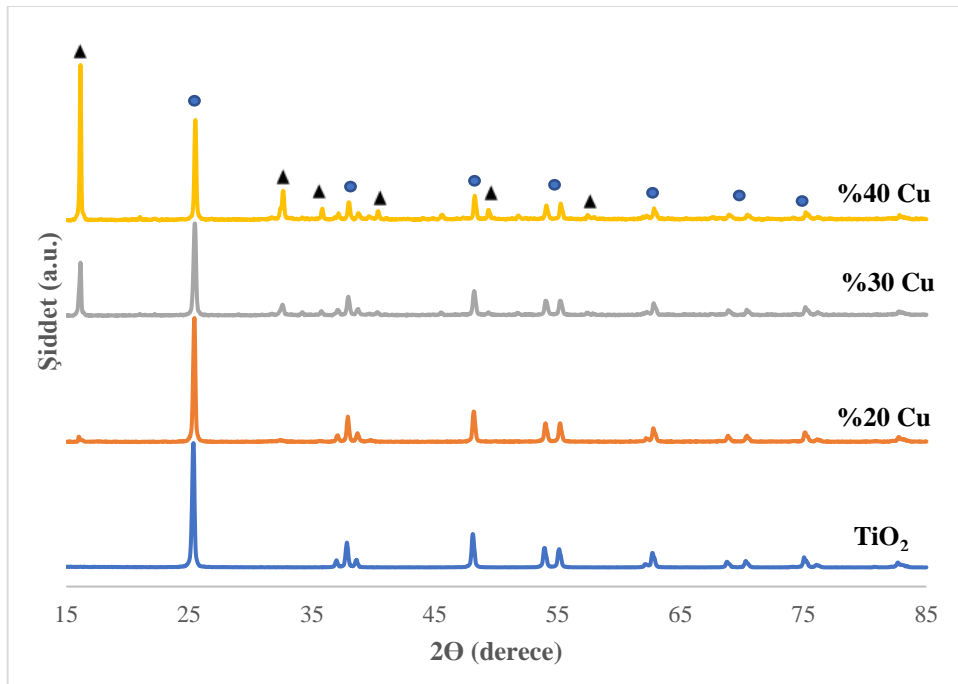


Şekil 4.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO_2 katalizörüne ait XRD deseni (▲ : NiO , ● : TiO_2)

Şekil 4.1’de verilen kalsine edilmiş katalizörlerin XRD desenlerine bakıldığında NiO ve TiO₂ pik şiddetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Ni oranı arttıkça NiO piklerinin şiddetleri artmıştır. XRD desenlerinde, NiO karakteristik piklerinin 2θ = 37,4°, 43,44°, 63,00°, 79,72° ve TiO₂ karakteristik piklerinin ise 2θ = 25,88°, 37,92°, 48,16°, 53,88°, 55,4°, 62,92°, 69,16°, 70,94°, 75,24°, 83,08° olduğu görülmektedir. Nikel içeriğindeki artış, kırınım zirvesinin yoğunluğunun 2θ = 37,4°’de artmasını ve daha iyi bir kristal yapı oluşmasını sağlamıştır. Daha yüksek nikel içeriği için 2θ = 43,44° ve 63,00°’de pikler oluşmuştur. Ayrıca nikel içeriğindeki artışla TiO₂ tepe noktalarının, özellikle 2θ = 37,92° ve 48,12°’de doruk noktalarının azaldığı gözlenmiştir.

%20 Ni yüklenmiş katalizör için, karakteristik kristalin Ni tepe noktası 43,44° dışında diğer yerlerde belirgin şekilde gözlenmemiştir. Karşılaştırma olarak verilen %20, %30 ve %40 Ni yüklenmiş katalizörlerde görüldüğü gibi, kristalin Ni’nin karakteristik tepe yoğunluğu, Ni yüklemesiyle artmıştır. Katalizörlerde TiO₂ ile ilgili zirvelerin yoğunluğu, nikel yüklendikten sonra önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum, nikelin dahil edilmesinin TiO₂’nin kristalimsi büyümesini önlediğini gösterir (Rizhi vd., 2006).

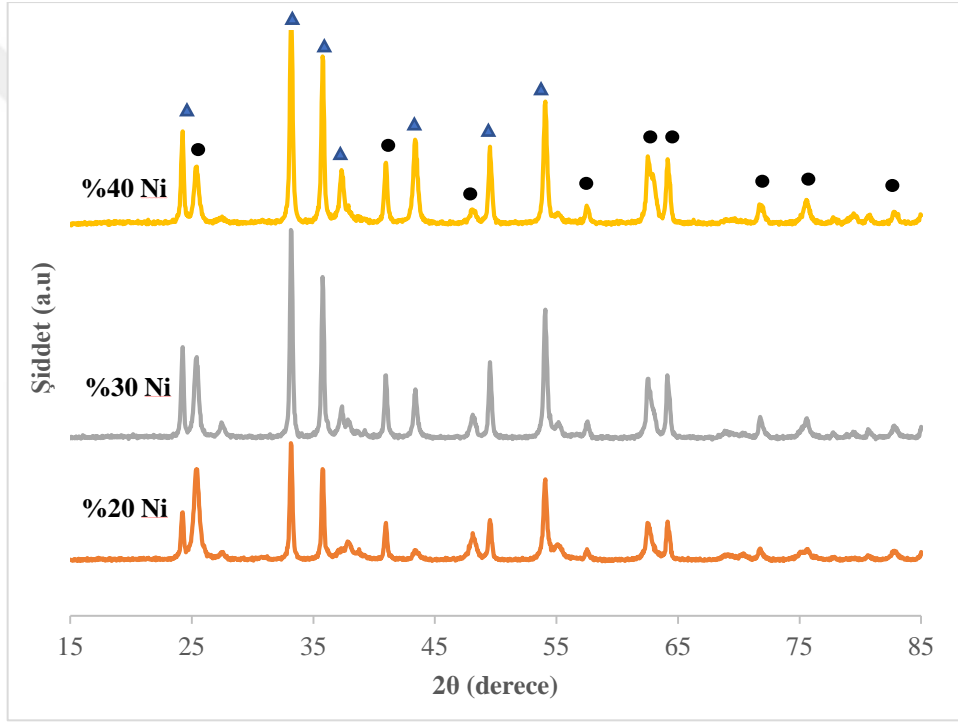
Emdirme yöntemiyle sentezlenen farklı Cu içeriğine sahip Cu/TiO₂ katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.2 ile verilmektedir.



Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ katalizörünün XRD deseni (▲: CuO ●: TiO₂)

Şekil 4.2’de verilen kalsine edilmiş Cu/TiO₂ katalizörlerin XRD desenlerine bakıldığında, %20 Cu oranında herhangi bir pik değişimi gözlenmemiştir. Cu yükleme oranı arttıkça 16,16°, 32,48° ve 48,32° pikleri dışında belirgin pik oluşmamıştır. Cu yüklenmesiyle TiO₂’ye ait piklerin şiddetinde görülen azalma, kristal yapısında meydana gelen değişiklikten kaynaklanmaktadır. CuO karakteristik pikleri 2θ = 16,01°, 32,56°, 48,32°, 56,32° olduğu görülmektedir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı Ni yükleme oranlarındaki Ni/TiO₂ katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.3 ile verilmektedir.



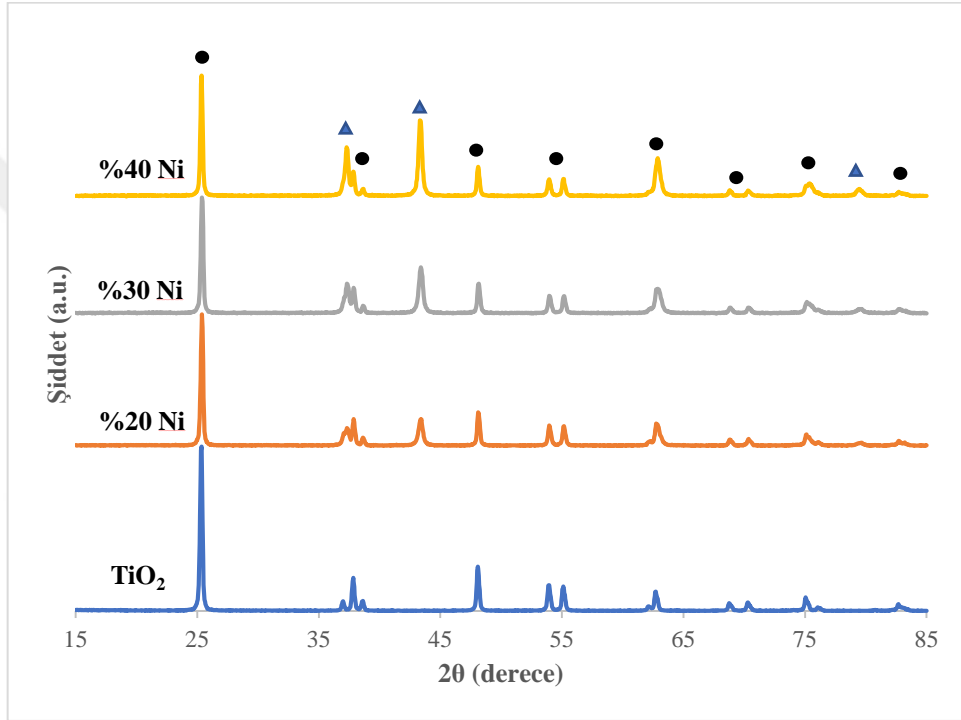
Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün XRD deseni (▲: NiO, ●: TiO₂)

Şekil 4.3 ile verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde, NiO karakteristik pikleri 2θ = 24,24°, 33,24°, 35,80°, 37,40°, 43,44°, 49,56°, 54,08° ve TiO₂ karakteristik pikleri ise 2θ = 25,16°, 40,88°, 47,88°, 57,24°, 62,48°, 64,08°, 71,16°, 75,24°, 83,16° olduğu görülmektedir.

%20 Ni yüklenmiş katalizörde düşük şiddette pikler görülmüştür. %30 ve %40 metal yüklemeli katalizörlerde daha net NiO pik oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca, katalizörlerdeki tepe noktalarının yoğunluğunun, katalizörlerde nikel miktarına göre nikel

yüklendikten sonra önemli ölçüde değişmiştir. Katalizörlerde özellikle TiO₂ ile ilgili tepe noktalarının yoğunluğu, nikel yüklemesinden sonra önemli ölçüde azalması, TiO₂'nin kristal yapısının azaldığını göstermektedir (Pudukudy vd., 2017).

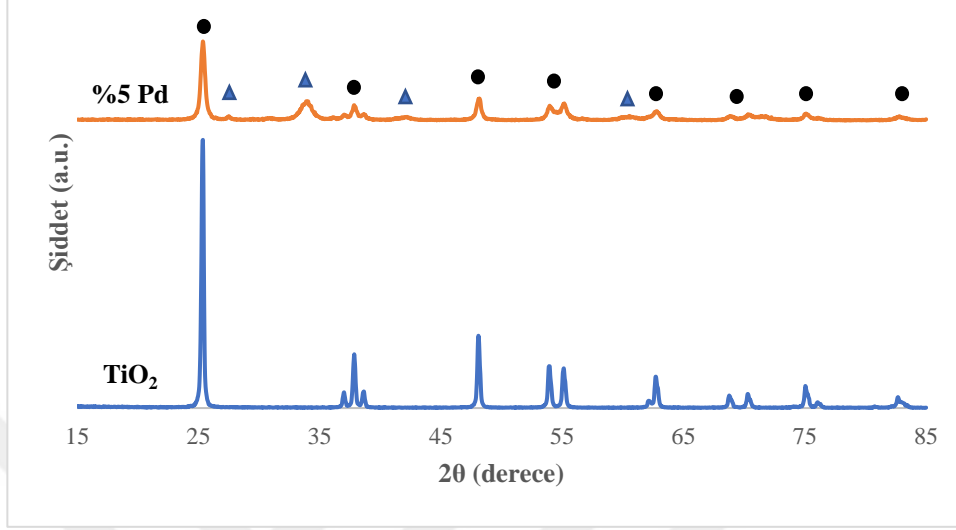
SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen farklı Ni içeriğine sahip Ni/TiO₂ katalizörlerine ve karşılaştırma yapılması amacıyla saf TiO₂ destek maddesine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.4 ile verilmektedir.



Şekil 4.4. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörüne ait XRD deseni (▲: NiO, ●: TiO₂)

Şekil 4.4'te verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde, NiO karakteristik piklerinin $2\theta = 37,36^\circ, 43,44^\circ, 63,00^\circ$ ve TiO₂ karakteristik pikleri ise $2\theta = 25,88^\circ, 37,16^\circ, 37,84^\circ, 48,04^\circ, 53,52^\circ, 54,84^\circ, 63,13^\circ, 70,94^\circ, 74,76^\circ, 83,08^\circ$ olduğu görülmektedir. Pik yoğunluğu ve şiddeti, emdirme ve sol-jel yöntemi ile elde edilen katalizörlere göre daha düşüktür. Bunun sebebi CO₂'nin kristal yapıyı etkilemesi olabilir. %20 ve %30 Ni yüklenmiş katalizörlerde daha belirgin pik oluşumu gözlenmesine rağmen, %40 Ni yüklenmiş katalizörde pikler düşük şiddettedir. Nikel oranındaki artış ile kristal yapı etkilenecek, TiO₂'ye ait pik şiddetlerinde düşüş meydana gelmiştir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd yükleme içeriğine sahip Pd/TiO₂ katalizörüne ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.5 ile verilmektedir.



Şekil 4.5. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörüne ait XRD deseni (▲: PdO, ●: TiO₂)

Şekil 4.5'te verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde, PdO karakteristik piklerinin $2\theta = 27,64^\circ, 33,92^\circ, 42,48^\circ, 60,48^\circ, 69,28^\circ, 70,56^\circ$ ve TiO₂ karakteristik pikleri ise $2\theta = 25,36^\circ, 37,92^\circ, 48,12^\circ, 53,84^\circ, 55,20^\circ, 62,92^\circ, 75,16^\circ, 83,08^\circ$ olduğu görülmektedir. Şekil 4.3'te verilen Ni/TiO₂ katalizörü ile karşılaştırıldığında, %5 Pd yüklemesinin, TiO₂'nin kristal yapısını etkileyerek, TiO₂'ye ait pik şiddetlerinde oldukça ciddi bir düşüş meydana gelmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin ortalama kristal boyutları hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD kırınım desenlerinden elde edilen bilgilerle, Eşitlik 2.17'de verilen Debye Scherrer eşitliği kullanılmıştır. Hesaplanan ortalama kristal boyutları, birimi nanometre cinsinden Çizelge 4.1 ile verilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı katalizörlere ait ortalama kristal boyutu

Sentez Yöntemi	Katalizör	Yükleme Oranı (%)	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
Emdirme	Ni/TiO ₂	20/80	7,52
		30/70	6,40
		40/60	6,77
Emdirme	Cu/TiO ₂	20/80	7,56
		30/70	6,46
		40/60	11,97
Sol-jel	Ni/TiO ₂	20/80	6,46
		30/70	6,43
		40/60	5,90
SK-CO ₂	Ni/TiO ₂	20/80	7,60
		30/70	6,97
		40/60	6,87
Sol-jel	Pd/TiO ₂	5/95	3,56

Çizelge 4.1’de destek materyalinin ve farklı yöntemlerle hazırlanmış katalizörlerin ortalama kristal boyutları görülmektedir. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Cu/TiO₂ ve katalizörlerinde, metal yükleme oranı arttıkça kristal boyutunda önemli ölçüde artış görülmektedir. Cu yüklemesinin artmasıyla, TiO₂ destek maddesinin kristal yapısı etkilenecek, 6,93 nm olan kristal boyutu, %40 Cu yüklemesiyle 11,97 nm değerine ulaşmıştır. Ni/TiO₂ katalizörlerinde tüm sentez yöntemlerinde görüldüğü gibi Ni yüklemesi TiO₂ kristal boyutunda önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Sol-jel

yöntemiyle sentezlenen Ni/TiO₂, metal yükleme oranı arttıkça kristal boyutunda düşüş görülmektedir. Sol-jel yönteminde TiO₂ kaynağı olarak TTIP kullanılması, katalizörlerin kristal boyutunu 5,90 nm değerine kadar düşürmüştür. Tüm katalizörler içinde en düşük kristal boyutu 3,56 nm ile sol -jel yöntemiyle sentezlenen %5 Pd/TiO₂ katalizörüne aittir. Elde edilen sonuçların XRD kırınım desenleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Aktif madde, katalizör sentezleme yöntemi ve yükleme oranı parametrelerinin kristal boyutu etkilemiştir.

4.1.1. XRF sonuçları

Katalizörlerin kütleli bileşimini belirlemek için XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemler ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları sentez yöntemine göre Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı sentez yöntemleri ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları

Katalizör sentez yöntemi	Ni/TiO ₂ teorik hesaplanan yükleme oranı	XRF sonuçları (%a/a)		
		NiO	TiO ₂	Diğer
Emdirme	20/80	22,55	76,16	1,29
	30/70	36,28	62,72	1,00
	40/60	46,83	51,17	2,00
Sol-jel	20/80	23,67	71,88	4,45
	30/70	33,76	63,10	3,14
	40/60	45,67	52,75	1,58
SK-CO ₂	20/80	25,85	72,48	1,67
	30/70	36,74	59,78	3,48
	40/60	47,80	51,5	0,70

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere, XRF analizleri kalsine edilen katalizörlere uygulandığından, sonuçlar NiO olarak tanımlanırken, sentezlenme aşamasında hesaplamalar metalik Ni üzerinden yapılmıştır. Bu durumda Ni yükleme oranının yüklenmek istenen değerden fazla olması nikelin NiO formunda olmasından kaynaklanmaktadır ve NiO içeriklerinin yüklenmek istenen değerlere yakın olduğu görülmektedir. Katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasalların safsızlıklarından ve sentez yönteminin uygulanmasından kaynaklı, yükleme miktarlarında ihmal edilebilir düzeyde sapmalar gözlemlenmiştir. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde ise yükleme oranlarının diğer yöntemlere göre daha iyi olduğu görülmektedir.

Emdirme yöntemleri ile sentezlenen Cu/TiO₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 4.3’te verilmektedir.

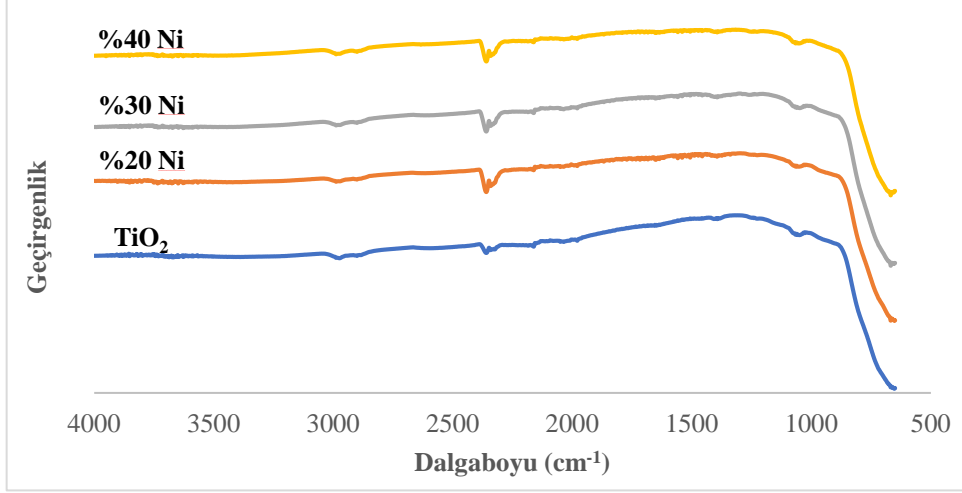
Çizelge 4.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları

Katalizör	Cu/TiO ₂ teorik hesaplanan yükleme oranı	XRF sonuçları (%a/a)		
		CuO	TiO ₂	Diğer
Cu/TiO ₂	20/80	23,55	75,16	1,29
	30/70	34,28	63,79	1,93
	40/60	45,53	52,52	1,95

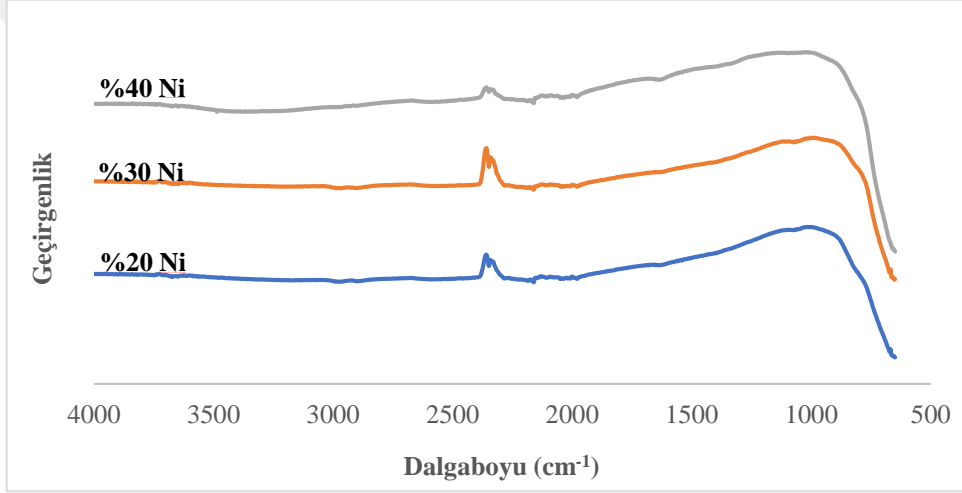
Cu/TiO₂ katalizörlerinin hesaplamaları metalik Cu üzerinden yapılırken, XRF analiz sonuçları CuO cinsinden verilmektedir. Buna bağlı olarak Cu yükleme oranının yüklenmek istenen değerden fazla olması nikelin CuO formunda olmasından kaynaklanmaktadır ve CuO içeriklerinin yüklenmek istenen değerlere yakın olduğu görülmektedir.

4.1.2. FT-IR sonuçları

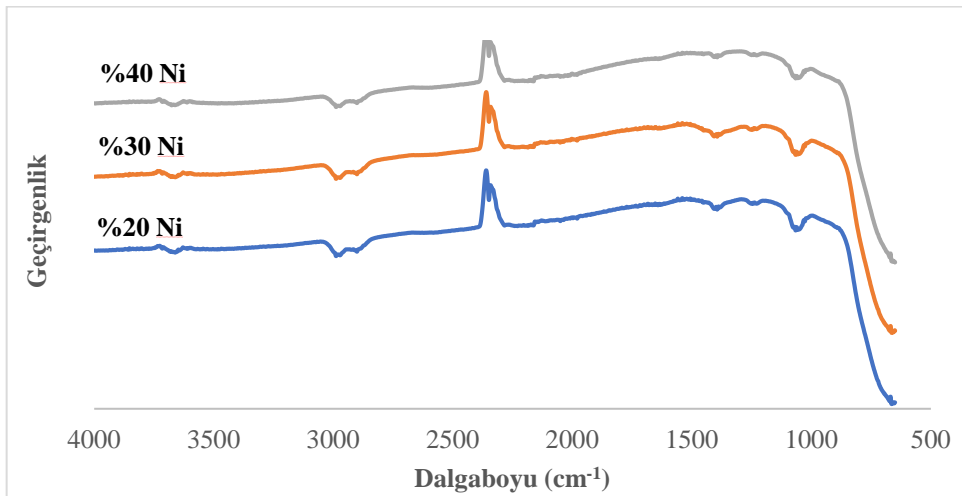
Farklı yöntemler ile sentezlenen Ni/TO₂ katalizörlerin yüzey bileşimlerini ve farklı bağlara karşılık gelen karakteristik titreşim bantlarını incelemek için, 650-4000 cm⁻¹ dalgaboyu aralığındaki FT-IR spektrumları Şekil 4.6-4.8 verilmiştir.



Şekil 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.7. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.8. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün FT-IR spektrumu

Emdirme, sol-jel ve SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, nikel yüklemesinden sonra, katalizörlerde iletim bandı konumu değişmeden kalmıştır. Bu durum, TiO₂ destekli katalizörlerde nikelin etkin yüzey dağılımını gösterir. Ek olarak, emdirme ve SK-CO₂ yöntemleri ile sentezlenen katalizörlerde, artan miktarlarda nikel ile, iletim bandının yoğunluğu, 1050 cm⁻¹'de belirgin şekilde artmıştır. Bu bantlar, Ni-O bağının germe titreşimlerine karşılık gelen karakteristik NiTiO₃ bantları olarak tanımlanmaktadır. Spektrumda başka hiçbir bandın gözlenmemesi, katalizör yüzeyinde adsorbe edilen safsızlıkların olmadığını gösterir. Bu gözlemler, XRD sonuçlarıyla tutarlıdır (Pudukudy vd., 2017).

Ek olarak, FT-IR analizlerinde görülen 2350 cm⁻¹ dalgaboyunda gelen pik CO₂ varlığını göstermektedir. Özellikle Şekil 4.8'de pik şiddetinin daha fazla olması, katalizör sentez yönteminin SK-CO₂ koşullarında yapılmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.3. BET sonuçları

Katalizörlerin yüzey özelliklerini incelemek için BET analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada yüksek aktivite gösteren dört katalizörün BET analizi sonuçları Çizelge 4.4'te yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve ortalama partikül boyutu verilmektedir.

Çizelge 4.4. Katalizörlerin yüzey özellikleri

Katalizör Sentez Yöntemi	Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
Emdirme	%40 Ni/TiO ₂	8,55	0,03	14,30
Sol-jel	%40 Ni/TiO ₂	22,12	0,12	20,69
SK-CO ₂	%40 Ni/TiO ₂	5,09	0,04	18,90
Sol-jel	%5 Pd/TiO ₂	15,85	0,09	27,5

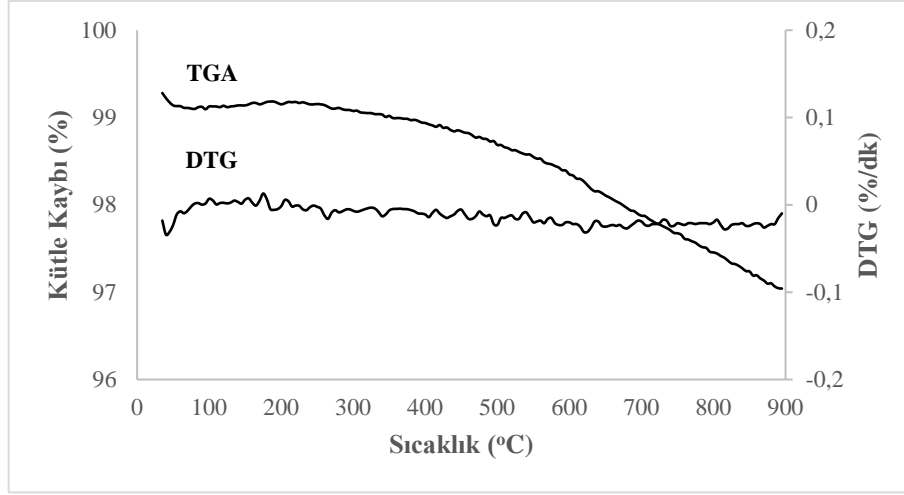
Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere, farklı yöntemler ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin yüzey alanı 6,11-22,12 m²/g ve gözenek çapı 14,30-25,1 nm aralığında değişmektedir. Bu değerler sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün, diğer katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Genel olarak, katalizörün aktif fazlarının TiO₂ desteği üzerindeki dağılımında, emdirme yöntemi ile karşılaştırıldığında sol-jel yöntemi kullanılarak yüzey alanının artırıldığı görülmektedir.

Pudukudy ve çalışma arkadaşları, aynı sol-jel yöntemini kullanarak sentezledikleri TiO₂'nin yüzey alanı 58,61 m²/g, ortalama gözenek çapı 14,9 nm, gözenek hacmini ise 0,3816 cm³/g olarak ölçmüştür. Bununla birlikte, nikel yüklendikten sonra, katalizörlerin spesifik yüzey alanı büyük ölçüde azalmıştır. Ni yükleme sonrasında, %30 Ni yüklemesi ile yüzey alanı 18,49 m²/g, %50 Ni yüklemesi ile Yüzey alanı 12,31 m²/g değerine düşmüştür. Nikel yüklü katalizörlerin yüzey alanlarının azalması, metaller tarafından gözeneklerin bloke edilmesine bağlanabilir. Ayrıca katalizörlerin gözenek hacmi, yüklenen nikel miktarının artmasıyla artmıştır. Bununla birlikte, katalizörlerin gözenek çapı, artan nikel yüklemesiyle arttırılmıştır. %40 nikel yüklendikten sonra 20,69 nm'ye yükselmiştir (Pudukudy vd., 2017). Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile elde edilen yüzey alanı 22,12 m²/g olup, literatürde elde edilen değerlerden yüksektir.

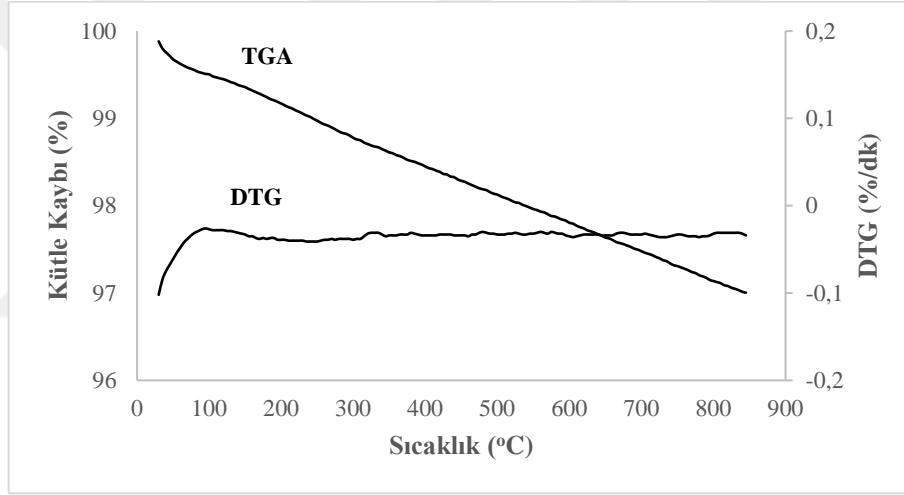
Bayrakçeken ve çalışma arkadaşları, bimetalik Pt-Pd/BP2000 katalizörlerini hazırlamak için SK-CO₂ yöntemini kullanarak, BP2000 destek maddesinin yüzeyinde aktif maddelerin iyi dağılım gösterdiğini ve gözenek boyutunun 1-10 nm arasında olduğunu bildirmişlerdir (Bayrakçeken vd., 2010). Başka bir çalışmada ise Bozbağ ve çalışma arkadaşları, Ni nano parçacıklarını karbon aerojel desteği üzerine SK-CO₂ tekniği ile sentezlemişlerdir. Nikelin destek üzerine düzgün bir şekilde dağılmış ve ortalama parçacık büyüklüğünü 4,9-12,9 nm arasında bulmuşlardır (Bozbağ vd., 2012).

4.1.4. TGA sonuçları

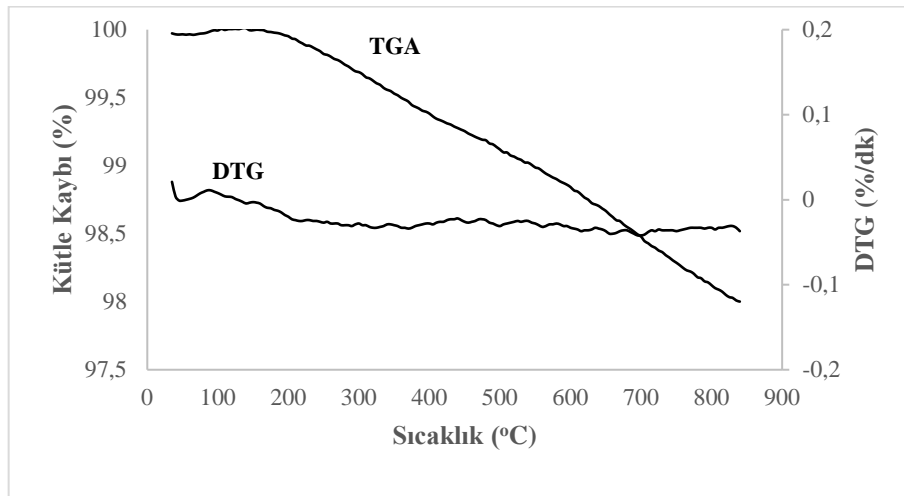
Sentezlenen katalizörlerin sıcaklığa bağlı kütle değişiminin belirlenmesi için TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Emdirme ve sol-jel ve SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörlerine ait TGA ve diferansiyeli alınarak oluşturulan DTG sonuçları Şekil 4.9-4.11 ile verilmektedir.



Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları



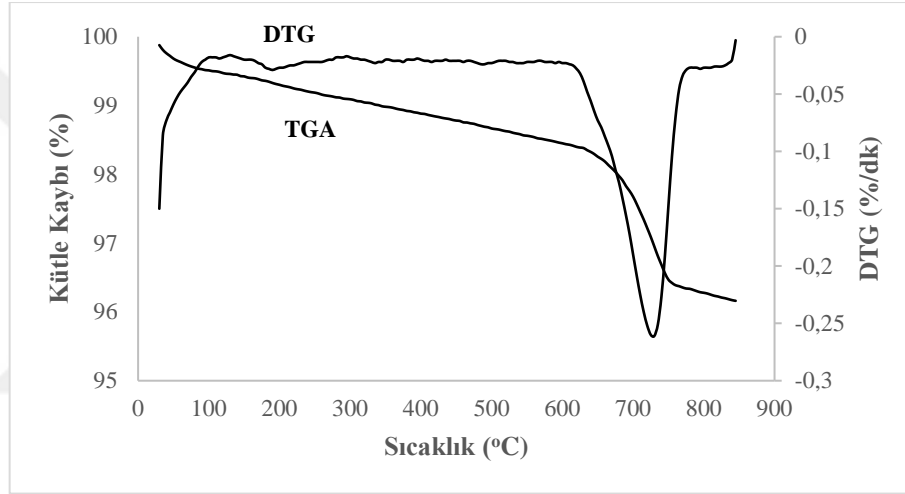
Şekil 4.10. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları



Şekil 4.11. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün TGA ve DTG sonuçları

Şekil 4.9-4.11’de verilen Ni/TiO₂ katalizörlere ait TGA ve DTG profilleri benzer davranış göstermektedir. Ni/TiO₂ katalizörü su tutan bir yapıya sahip olmamakla birlikte termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Üç katalizöre ait termogramlar incelendiğinde, 30-850°C sıcaklık bölgesinde yaklaşık %2-3 gibi düşük kütle kaybının meydana geldiğini görülmektedir. Katalizörlerin sıcaklık ile kütle kaybının düşük olması kalsinasyon için seçilen 550-600°C’nin yeterli olduğunu göstermektedir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörlerine ait TGA ve diferansiyel olarak oluşturulan DTG sonuçları Şekil 4.12’de verilmektedir.



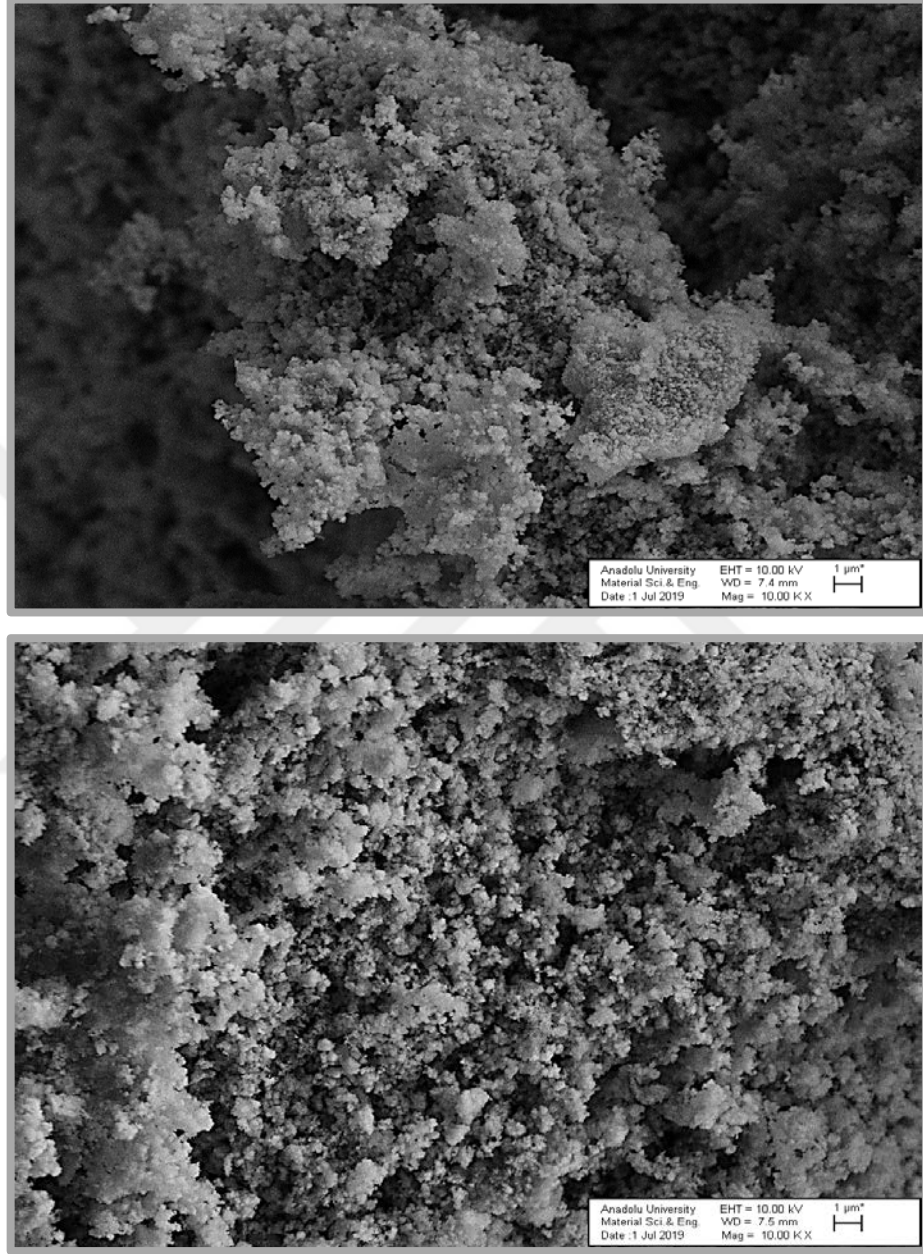
Şekil 4.12. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörlerinin TGA ve DTG sonuçları

Şekil 4.12’de Pd/TiO₂ katalizörlerine ait termogram incelendiğinde, toplam kütle kaybının %4 olduğu görülmektedir. 600°C’ye kadar katalizördeki kütle kaybı yaklaşık %1,5 ve 600-850°C arasındaki kütle kaybı yaklaşık %2,5’tir. DTG profilinde 730°C’de gelen keskin pik PdO’nun Pd metaline indirgenerek aktif metal formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda 800°C’de gerçekleştirilen indirgeme sıcaklığının yeterli olduğu görülmektedir.

4.1.5. SEM sonuçları

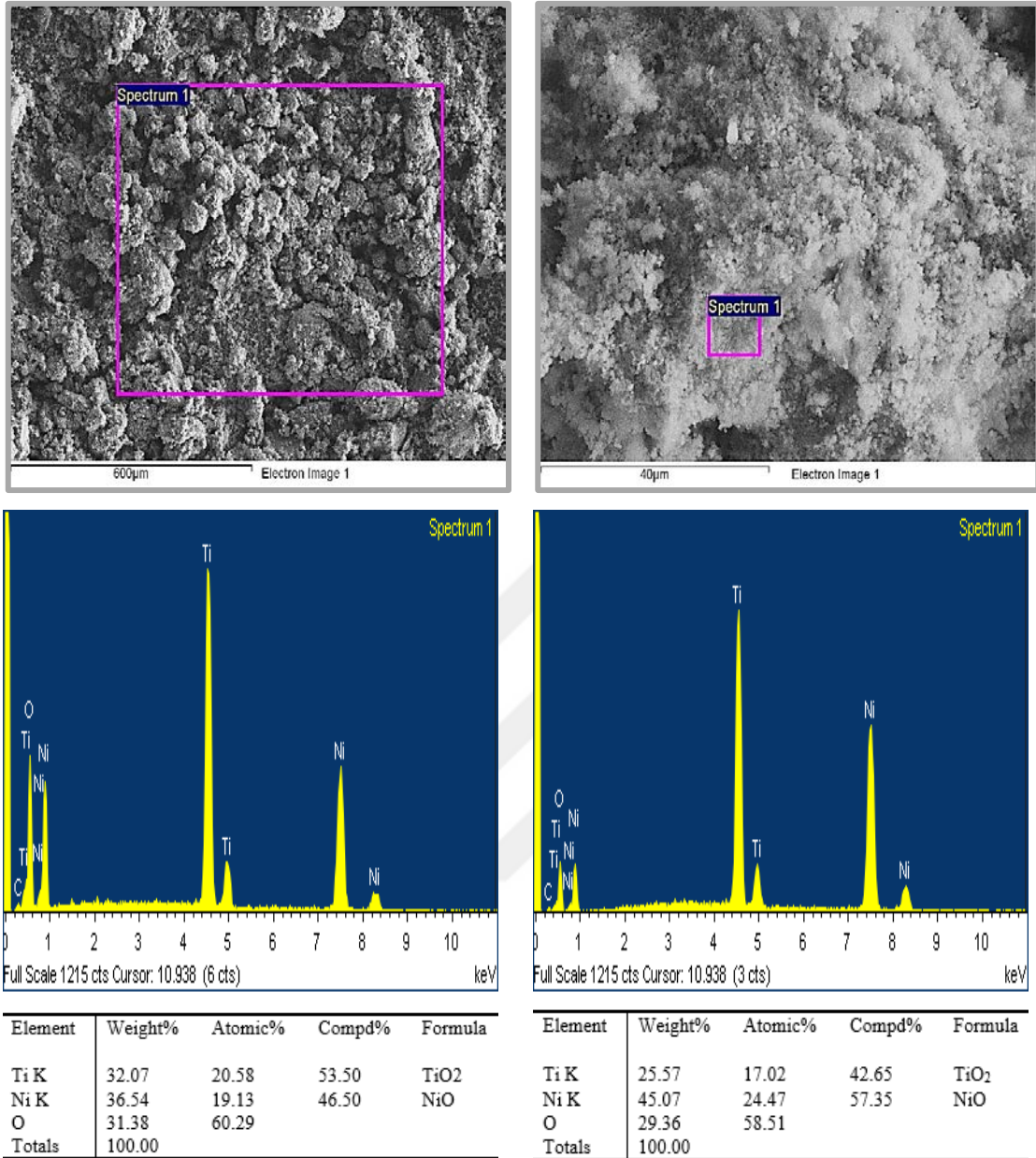
Sentezlenen katalizörlerin morfoloji, şekil, boyut hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM analizleri, bileşimleri hakkında bilgi edinmek amacıyla EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri 10000 büyütme oranında elde edilmiştir.

SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.13, EDS sonuçları Şekil 4.14’te verilmektedir.



Şekil 4.13. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün SEM görüntüleri

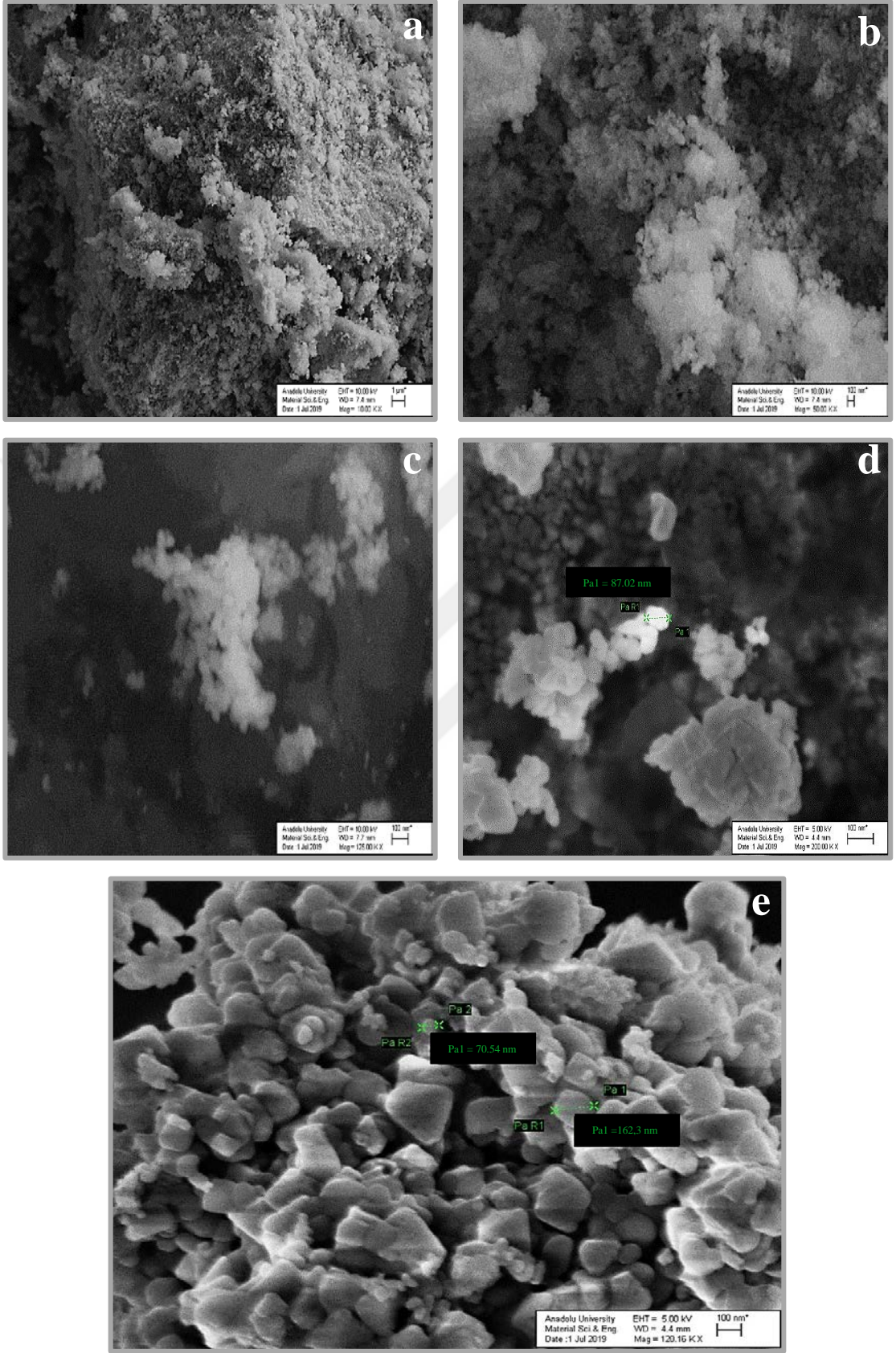
Şekil 4.13’te 10000 büyütmede iki farklı bölgeden verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, Ni/TiO₂ katalizörleri homojen bir dağılım göstermektedir. SEM görüntülerine göre katalizörün gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve ortalama partikül boyutlarının 100 nm’nin altında olduğu görülmektedir.



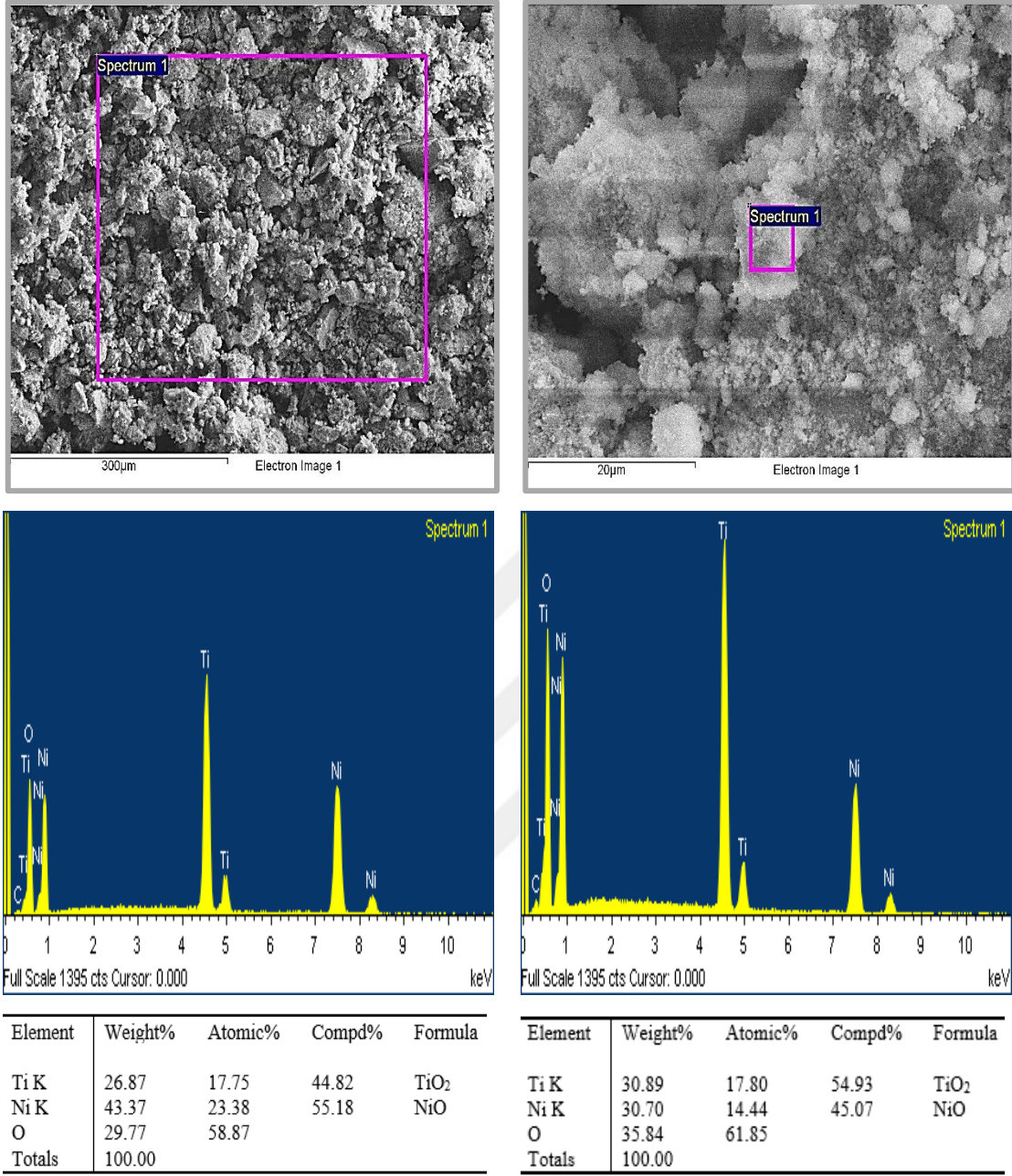
Şekil 4.14. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün EDS sonuçları

Şekil 4.14'te verilen EDS sonuçları, sentezlenen katalizörde Ni, O ve Ti varlığını göstermektedir. Sonuçlar SK-CO₂ yöntemi ile Ni'nin TiO₂ desteğinin üzerine yüklendiğini doğrulamaktadır. EDS pikleri, farklı iki bölgede tekrarlanan analiz sonuçlarına göre, aktif faz homojen bir dağılımını göstermiştir. EDS sonuçlarından elde edilen verilen XRF analizleri ile uyumludur.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörün yüzey morfolojisi, SEM analizi ile incelenerek, farklı büyütmelelerdeki görüntüleri Şekil 4.15, EDS sonuçları Şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.15. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün SEM görüntüleri (a: 10000X, b: 50000X, c: 125000X, d: 220000X, e: 120000X)



Şekil 4.16. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün EDS sonuçları

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 incelendiğinde, Ni/TiO₂ katalizörleri homojen nano boyutlu iyi dağılmış küresel parçacıkların topaklarından oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.15 a ve b’de gösterildiği gibi düşük büyütülmüş görüntülerde büyük katalizör parçaları gözlenmiştir. 10000 ve 50000 büyütmede çekilen görüntülerde, partikül boyutu olarak 100 nm altında olduğu görülmektedir. Katalizörün yüzeyleri pürüzlü ve gözeneklidir. Bununla birlikte, Şekil 4.15 c ve d’de gösterilen yüksek büyütülmüş görüntülerde daha tanecikli bir yapıdan oluştuğunu ve 100 nm boyutu altında

değişkenlik göstermektedir. Şekil 4.16 e’de görüldüğü gibi katalizörün 120000 büyütmede, birbirine yakın nano parçacıklar içeren görüntü elde edilmiştir. Katalizör parçacıkları arasında oluşan boşluklar, gözenekli bir yapı oluşturmuştur (Pudukudy vd., 2017).

EDS sonuçları, sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün, Ti, O ve Ni atomları için zirveleri olduğunu doğrulamıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, hesaplanan teorik yükleme miktarlarda yüklemenin gerçekleştiği görülmektedir. Seçilen iki bölgenin sonuçları karşılaştırıldığında, bölgelerin yoğunluğuna göre Ti ve Ni miktarlarında küçük değişiklikler gözlenirken, Ni aktif maddesi TiO₂ destek maddesi üzerine homojen bir şekilde dağılım göstermiştir.

Sol-jel ve SK-CO₂ yöntemleri ile elde edilen Ni/TiO₂ katalizörlerine ait SEM görüntülerine yakından bakıldığında, katalizör sentez yönteminin yüzey morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu ortaya çıkmaktadır. Her iki yöntemde de homojen bir dağılım gözlenerek gözenekli bir yapı oluşmuştur. Ancak BET sonuçlarında da görüldüğü gibi sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizör, SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen katalizöre göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bununla birlikte, kullanılan iki sentez yönteminde de partikül boyutu 100 nm’nin altında olmuştur. Farklı bölgelerden elde edilen EDS sonuçları karşılaştırıldığında, her iki yöntemin kullanılmasıyla Ni aktif maddesinin TiO₂ destek maddesi üzerine homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir.

4.2. Aktivite Testleri

Sentezlenen ve ticari olarak sağlanan (Ru/C) katalizörlerin aktiviteleri, Şekil 3.5’de verilen deney düzeneği ile NaBH₄ alkali çözeltisinin hidrolizinde test edilmiştir. Aktivite testlerine etki eden parametreler belirlenmiş olup, sonuçlar değerlendirilmektedir.

4.2.1. Katalizör çeşidinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

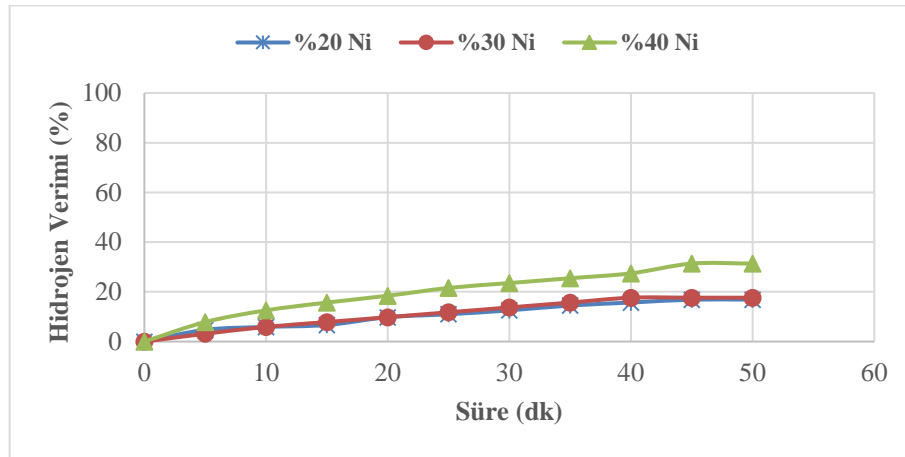
NaBH₄ hidrolizine etki eden en uygun katalizörün belirlenmesi amacıyla, sentezlenen tüm katalizörler, literatür çalışmasına bağlı olarak 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH ve tepkime sıcaklığı 20°C ile denenmiştir. Katalizör çeşidinin etkisi incelenirken, tüm deneylerde 45 dk reaksiyon süresinden sonra belirgin hidrojen üretimi olmadığından dolayı deney sonlandırılmıştır.

4.2.1.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörü

Emdirme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %20, 30 ve 40 Ni yükleme oranına sahip Ni/TiO₂ katalizörlerinin, hidrojen verimine etkisi incelenmiştir. Aktivite testleri 20°C reaksiyon sıcaklığında, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar hidrojen veriminin reaksiyon süresi ile değişimi Çizelge 4.5 ve Şekil 4.17, hidrojen üretim hızları mL/g_{kat}.dk cinsinden Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
%20 Ni/TiO ₂	16,87	9,56
%30 Ni/TiO ₂	17,65	11,25
%40 Ni/TiO ₂	31,37	17,78



Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

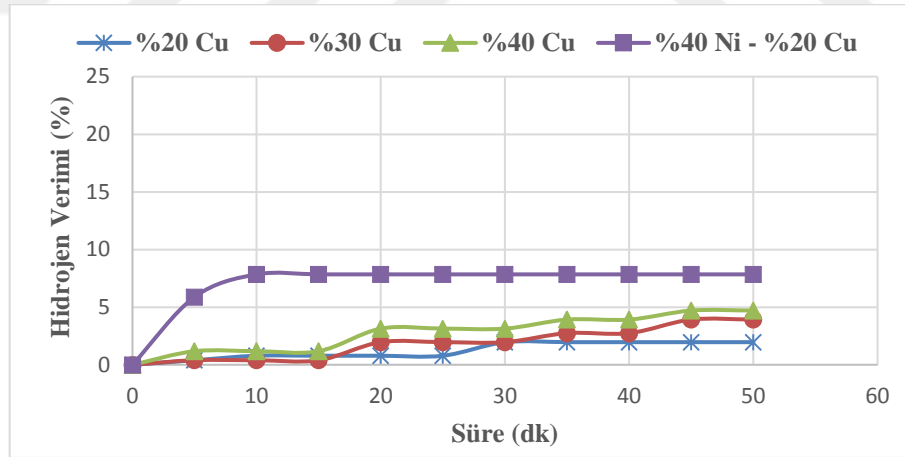
Şekil 4.17 ve Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere, Ni/TiO₂ katalizörlerinin Ni içerikleri arttıkça hidrojen veriminde artış meydana gelmiştir. Bu katalizör grubunda en yüksek hidrojen verimi (%31,37) ve en yüksek hidrojen üretim hızı (17,78 mL/g_{kat}.dk), Ni içeriği %40 olan katalizörde elde edilmiştir.

4.2.1.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ ve Ni-Cu/TiO₂ katalizörü

Aktif metallerin karşılaştırılması amacıyla ağırlıkça %20, 30 ve 40 Cu yükleme oranlarına sahip Cu/TiO₂ katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. %40 Ni, %20 Cu içeren Ni-Cu/TiO₂ katalizörü ve Cu/TiO₂ katalizör grubuna ait hidroliz sonuçları Çizelge 4.6 ve Şekil 4.18 ile verilmektedir.

Çizelge 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
%20 Cu/TiO ₂	1,96	1,11
%30 Cu/TiO ₂	3,92	2,22
%40 Cu/TiO ₂	4,71	2,67
%40 Ni-20 Cu/TiO ₂	7,84	15,39



Şekil 4.18. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Cu/TiO₂ ve Ni-Cu/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen verimine etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere Cu/TiO₂ katalizörlerinin aktivitesi Ni/TiO₂ katalizörlerine göre çok düşüktür. Jeong ve arkadaşları tarafından Mn, Fe veya Cu ile sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretiminde düşük aktivite gösterdiği, ancak bimetalik katalizörlerle kullanımının araştırılabileceği rapor edilmiştir (Jeong vd., 2005). %40 Ni, %20 Cu içeren katalizör, Cu/TiO₂’ye göre hidrojen verimini çok az artırmıştır.

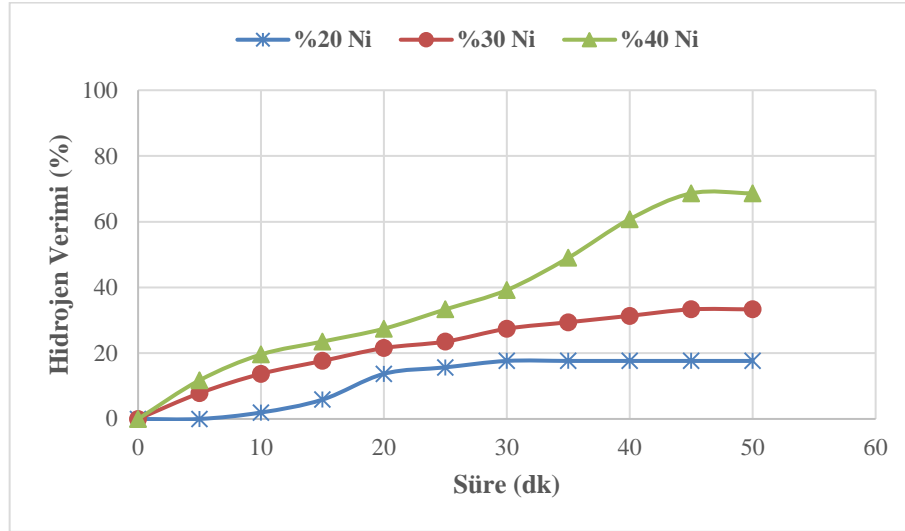
4.2.1.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/ TiO₂ katalizörü

Katalizör sentez yönteminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla Ni/TiO₂ katalizörü, sol-jel yöntemi ile ağırlıkça %20, 30 ve 40 Ni yükleme oranlarında sentezlenmiştir. Ni/TiO₂ katalizörlerinin aktivite testleri, 20°C reaksiyon sıcaklığında, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizör grubuna ait hidroliz sonuçları Çizelge 4.7 ve Şekil 4.19 ile verilmektedir.

Çizelge 4.7. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
%20 Ni/TiO ₂	17,65	15
%30 Ni/TiO ₂	33,33	16,89
%40 Ni/TiO ₂	68,63	38,89



Şekil 4.19. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.19 ve Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi, hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızı Ni/TiO₂ katalizörlerinin Ni içerikleri artmasıyla artmıştır. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizör grubunda en yüksek hidrojen verimi %31,37 iken, sol-jel ile sentezlenen Ni/TiO₂ grubunda verim %68,63’e ulaşmıştır. Sol-jel yöntemi, katalizörlerin parçacık boyutunu düşürerek etkin yüzey alanını artırmaktadır.

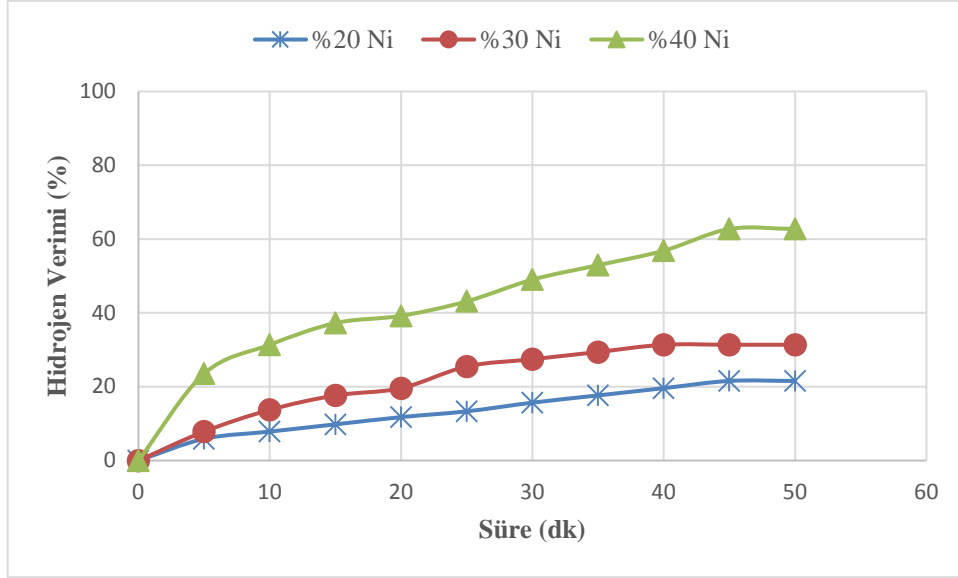
Jeong ve arkadaşları, kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezledikleri Ni-B katalizörlerinin 20°C reaksiyon sıcaklığı ve 250 mg katalizör koşullarında, hidrojen üretim hızını 20 mL/g_{kat}.dk olarak rapor etmişlerdir (Jeong vd., 2005). Bu çalışmada ise Ni içeriği %40 olan katalizörde en yüksek hidrojen verimi %68,63 ve en yüksek hidrojen üretim hızı 38,89 mL/g_{kat}.dk olarak elde edilmiştir.

4.2.1.4. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/ TiO₂ katalizörü

Destekli katalizör sentezinde, süperkritik koşullarda gerçekleşen süperkritik akışkan yöntemi kullanılmaktadır. Süperkritik koşulların en uygun elde edilebildiği akışkan, kritik sıcaklığı 31,1°C ve kritik basıncı 74 bar olan karbondioksittir. Emdirme ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörü, yöntem karşılaştırılması amacıyla, SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenmiştir. Ni yükleme oranı %20, 30 ve 40 olan katalizörlerin hidroliz reaksiyonu sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.20 ile verilmektedir.

Çizelge 4.8. SK-CO₂ ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
%20 Ni/TiO ₂	21,57	13,10
%30 Ni/TiO ₂	31,37	20,52
%40 Ni/TiO ₂	62,75	37,21



Şekil 4.20. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörlerinin Ni içeriklerinin hidrojen verimine etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.20 ve Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, en yüksek hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızı %40 Ni içeriğine sahip katalizörde elde edilmiştir. Süperkritik koşullarda sentezlenen katalizörün, yüzey özelliklerinin diğer yöntemlerle sentezlenen katalizörlere göre daha iyi olması, partikül boyutunun daha küçük olması ve yüzey alanının yüksek olmasına bağlı olarak aktivitenin artması beklenir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni içeriğine sahip Ni/TiO₂ katalizörü %68,63 hidrojen verimi elde edilirken, SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen %40Ni içeriğine sahip Ni/TiO₂ katalizörü %62,75 hidrojen verimi elde edilmiştir.

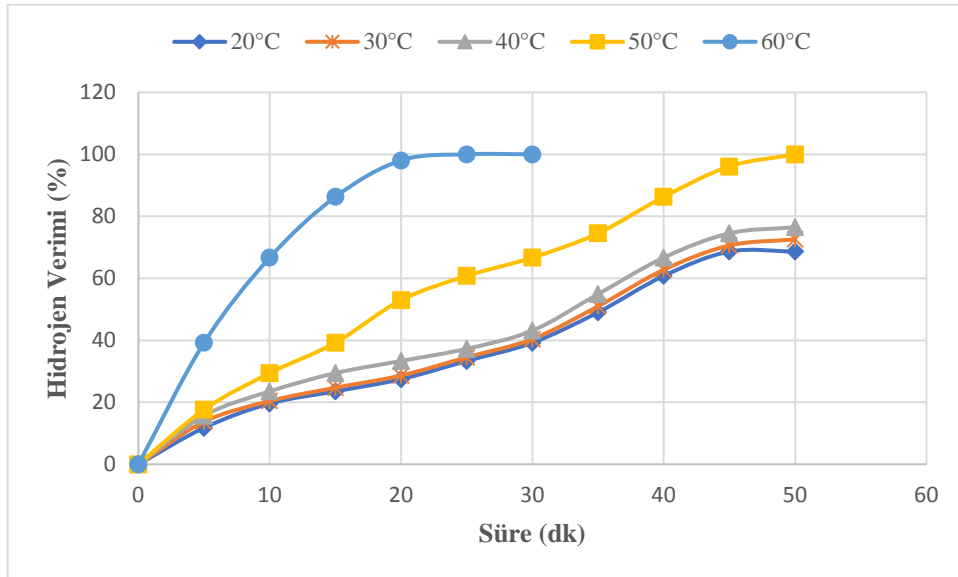
Alibouri ve çalışma arkadaşları, Ni-Mo/Al₂O₃ katalizörünü SK-CO₂ ve birlikte emdirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizörlere yapılan BET analizleri sonucunda SCO₂ ile sentezlenen katalizörün yüzey alanının daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan aktivite çalışmalarında, SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin, birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Süperkritik ortam katalizör üzerinde çok daha yüksek aktif yüzey alanı oluşturarak katalizörün aktivitesini artırmaktadır. Ayrıca daha yüksek katalitik metal dağılımını, daha az ihtiyaç duyulan metal miktarıyla sağlanabileceğini vurgulamışlardır (Alibouri vd., 2009).

4.2.2. Reaksiyon sıcaklığının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi, %40 Ni/TiO₂ katalizörü ile incelenmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni içeren Ni/TiO₂ katalizörü ile reaksiyon sıcaklığı 20-60°C aralığında değiştirilerek, hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızı Çizelge 4.9 ve Şekil 4.21 ile verilmektedir.

Çizelge 4.9. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
20	68,62	38,89
30	73,73	39,17
40	78,04	39,8
50	100	51
60	100	110,87



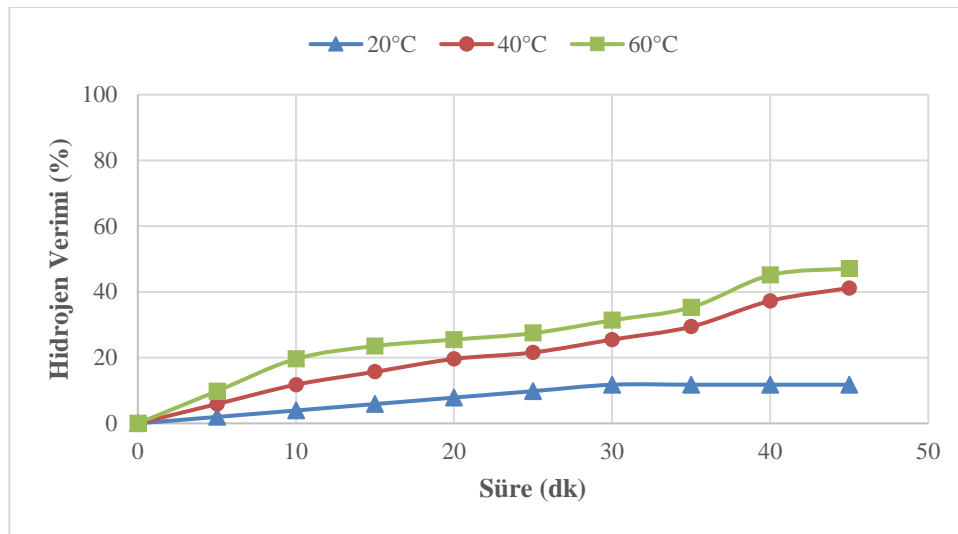
Şekil 4.21. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon sıcaklığı 20, 30 ve 40°C iken hidrojen verimi 68,62-78,04 aralığında kademeli olarak artarken, hidrojen üretim hızı ise 39 mL/g_{kat}.dk dolaylarında olmuştur. Sıcaklığın 50°C'ye olmasıyla hidrojen verimi %100'e ulaşmıştır. Ancak 50°C'de hidrojen üretim hızı 51 mL/g_{kat}.dk olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 60°C olduğunda hidrojen verimi %100 ve hidrojen üretim hızı yaklaşık iki katına çıkarak 110,87 mL/g_{kat}.dk değere ulaşmıştır. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte, reaksiyon süresinin kısaldığı görülmektedir.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni içeren Ni/TiO₂ katalizörü ile reaksiyon sıcaklığı 20-60°C aralığında değiştirilerek, hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızı Çizelge 4.10 ve Şekil 4.22 ile verilmektedir.

Çizelge 4.10. %5 Ni/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
20	11,77	10,72
40	41,18	23,33
60	47,06	26,67



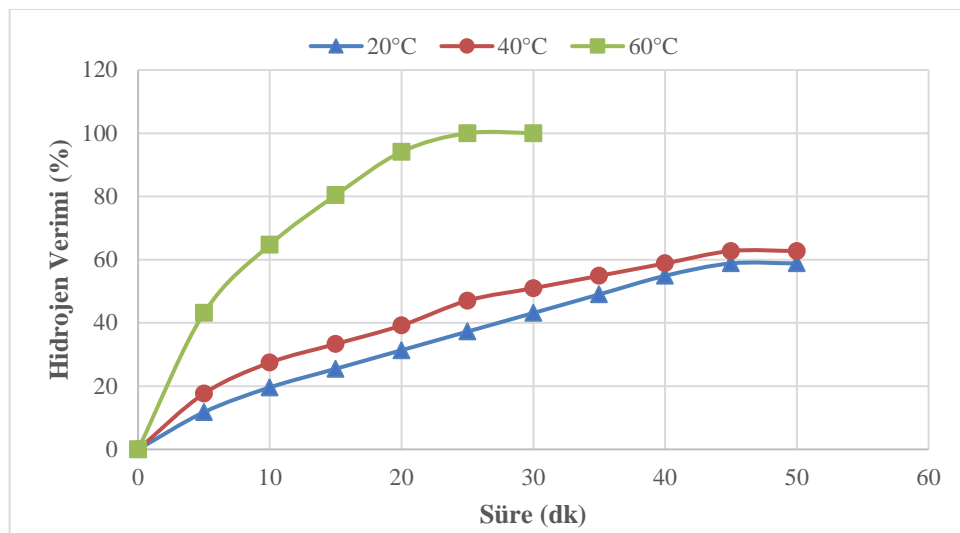
Şekil 4.22. %5 Ni/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.22’de görüldüğü gibi %5 Ni içeriğine sahip Ni/TiO₂ katalizörünün 40 ve 60°C sıcaklıkta yakın davranış sergilediği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça hidrojen verimi artmasına rağmen, Ni içeriğinin düşük olması sebebiyle diğer katalizörlere göre hidrojen verimi düşük kalmıştır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün 60°C sıcaklıkta elde edilen hidrojen verimi %100 ve hidrojen üretim hızı 110,87 mL/g_{kat}.dk’ dır.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörü ile reaksiyon sıcaklığı 20-60°C aralığında değiştirilerek elde edilen hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızı sonuçları Çizelge 4.11 ve Şekil 4.23 ile verilmektedir.

Çizelge 4.11. %5 Pd/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
20	58,82	33,33
40	62,75	35,56
60	100	102



Şekil 4.23. %5 Pd/TiO₂ ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör,, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.23 ve Çizelge 4.11’de sıcaklığın artmasıyla hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızının arttığı, 20 ve 40°C’nin benzer davranış sergilediği görülmektedir. Çizelge 4.10 ile karşılaştırıldığında hidrojen üretim hızı, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizöründen daha yüksektir. 20°C’de reaksiyon 45 dk’da %58,82 hidrojen verimi elde edilirken, 60°C’de %100 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresi 45 dk’dan 25 dk’ya düşmüştür.

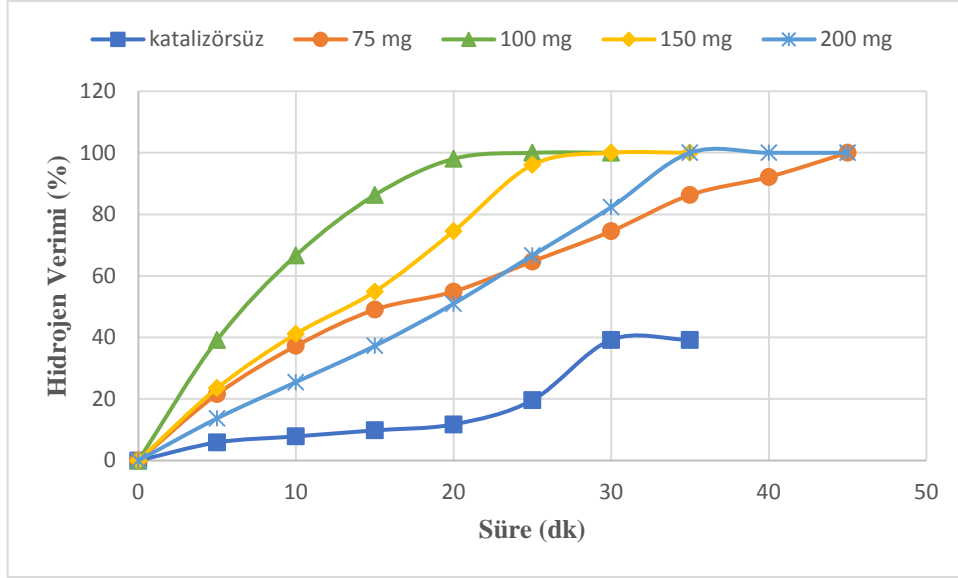
4.2.3. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, katalizör miktarı 75-200 mg aralığında değiştirilerek denenmiştir. Çalışmalar reaksiyon sıcaklığı 60°C, 100 mg NaBH₄, 5 mL 0,25 M NaOH koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %5 Ni/TiO₂ ile katalizör miktarının değiştirilmesi ile elde edilen hidroliz sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.24 ile verilmektedir.

Çizelge 4.12. Katalizör miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (60°C, 100 mg NaBH₄, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör Miktarının Etkisi (mg)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g_{kat}.dk)
Katalizörsüz	39,22	2,86
75	100	75,56
100	100	110,87
150	100	56,67
200	100	36,43



Şekil 4.24. Katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi (60°C, 100 mg NaBH₄, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.24 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde, 60°C’de katalizörsüz hidrojen veriminin %39,22 olmasına rağmen hidrojen üretim hızının çok düşük olduğu görülmektedir. Kojima ve çalışma arkadaşları, 20-23°C sıcaklıklarda katalizörsüz %7 hidrojen verimine ulaşıldığını ve katalizör kullanımı ile verimin arttığını rapor etmişlerdir (Kojima vd., 2002). Bunun dışında katalizör kullanıldığında tüm durumlarda %100 verim elde edilmiştir. Ancak katalizör miktarının artırılmasıyla hidrojen üretim hızı önce artmış, daha sonra ani bir biçimde düşmüştür. 100 mg katalizör kullanılarak gerçekleşen hidroliz reaksiyonu, 23 dk’da tamamlanırken, katalizör miktarının 150 ve 200 mg olarak gerçekleşen reaksiyonlarda sırasıyla 30 ve 35 dk’da tamamlanmıştır. Bunun sebebi NaBH₄ miktarı sabit olduğundan, hidroliz için gerekli olan aktif yüzeylerin 100 mg katalizör ile sağlanabilmesinden kaynaklanmaktadır.

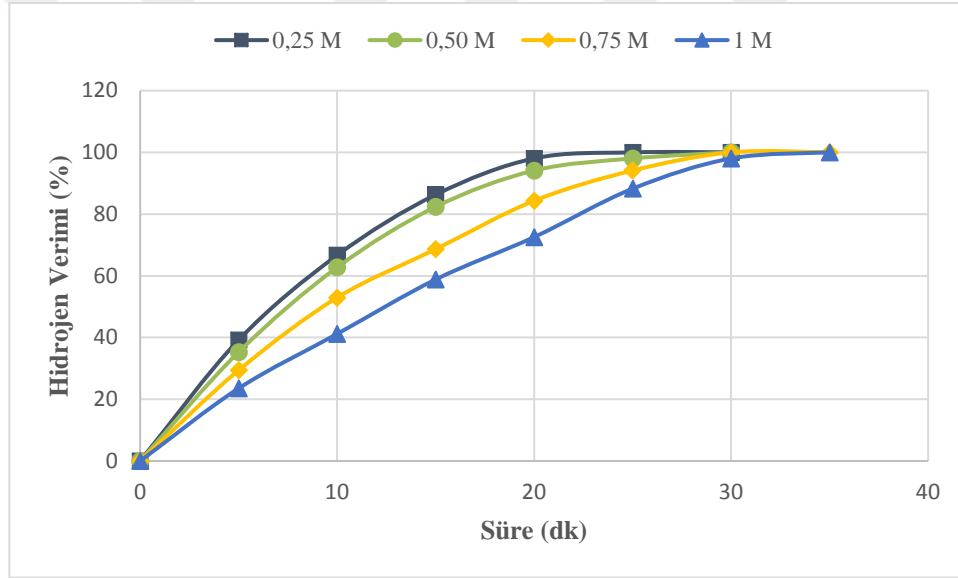
4.2.4. NaOH başlangıç derişiminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

NaOH başlangıç derişiminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisinin incelemek amacıyla, NaOH başlangıç derişimi 0,25-1 M aralığında değiştirilmiştir. Çalışmalar, 60°C reaksiyon sıcaklığında, 100 mg katalizör, 100 mg NaBH₄ ve 5 mL NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

NaOH başlangıç derişiminin incelendiği hidroliz reaksiyonu sonuçları Çizelge 4.13 ve Şekil 4.25 ile verilmektedir.

Çizelge 4.13. NaOH başlangıç derişiminin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (60°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL NaOH)

NaOH Başlangıç Derişiminin Etkisi (M)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
0,25	100	110,87
0,50	100	82,26
0,75	100	77,27
1	100	72,86



Şekil 4.25. NaOH başlangıç derişiminin hidrojen verimine etkisi (60°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL NaOH)

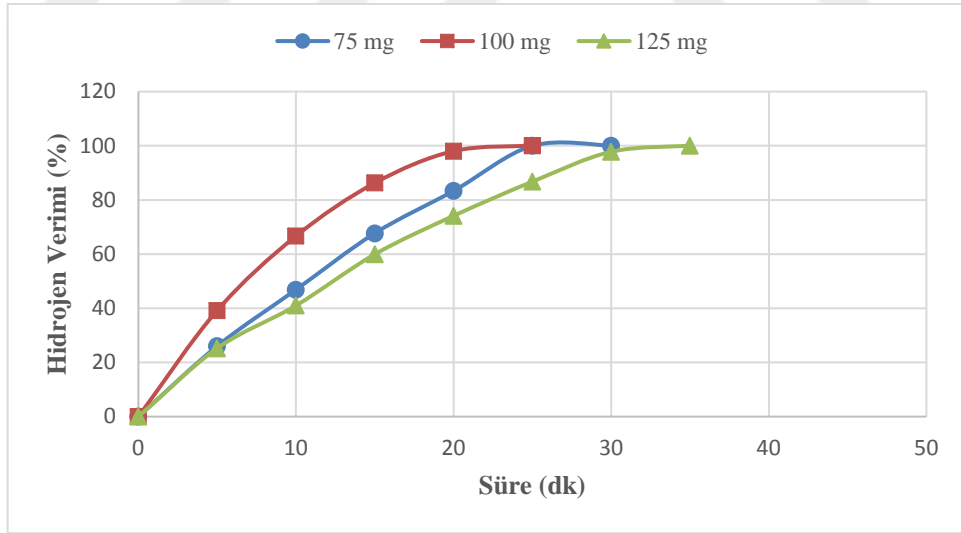
Şekil 4.25 ve Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi tüm durumlarda %100 hidrojen verimi elde edilmiştir. NaOH derişimi arttıkça reaksiyon süresinin uzadığı görülmektedir. Buna bağlı olarak hidrojen üretim hızı kademeli olarak düşüş göstermektedir. 0,25 M NaOH derişimi ile 110,87 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı elde edilirken, 1 M NaOH kullanımında 72,86 mL/g_{kat}.dk ile en düşük hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. NaOH kullanımı çözeltiyi daha alkali hale getirdiğinden, hidrojen gazının oluşması gecikmektedir.

4.2.5. NaBH₄ başlangıç miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

NaBH₄ başlangıç miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisinin incelemek amacıyla, NaBH₄ başlangıç miktarı 75-125 mg aralığında değiştirilmiştir. NaBH₄ başlangıç miktarının hidroliz reaksiyonu sonuçları Çizelge 4.14 ve Şekil 4.26 ile verilmektedir.

Çizelge 4.14. NaBH₄ başlangıç miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (60°C, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

NaBH ₄ Başlangıç Miktarının Etkisi (mg)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
75	100	76,8
100	100	110,87
125	100	90,57



Şekil 4.26. NaBH₄ başlangıç miktarının hidrojen verimine etkisi (60°C, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.26 ve Çizelge 4.14 incelendiğinde, tüm NaBH₄ başlangıç miktarlarında hidrojen veriminin %100 olduğu görülmektedir. Hidrojen üretim hızı, 75 mg NaBH₄ kullanıldığında 76,8 mL/g_{kat}.dk iken, 100 mg NaBH₄ kullanıldığında 110,87 mL/g_{kat}.dk değerine artmaktadır. Ancak NaBH₄ miktarının 125 mg'a artması ile hidrojen üretim

hızının 90,57 mL/g_{kat.dk} azalması, katalizörün aktif yüzey kayıplarının meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

4.2.6. Ru/C katalizörünün hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

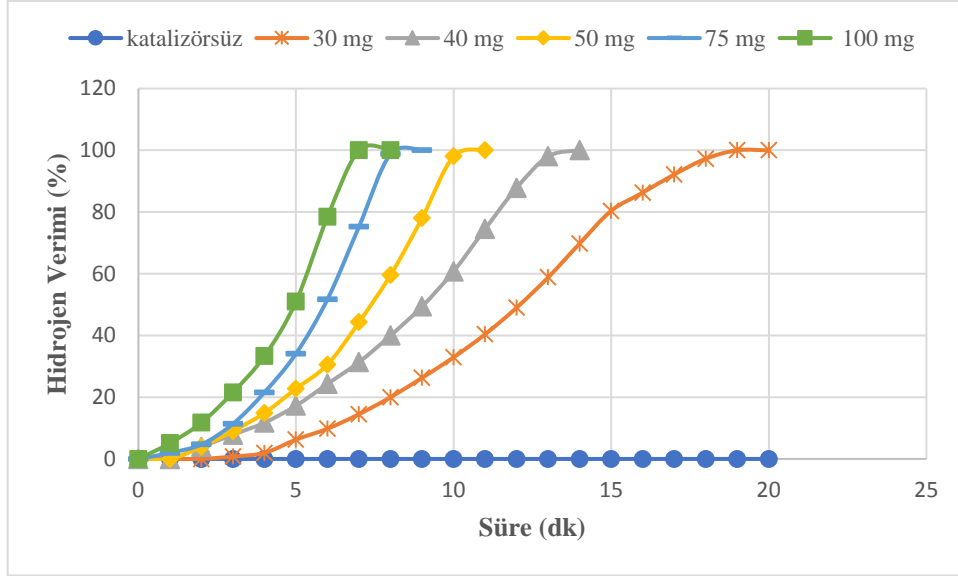
Çalışma kapsamında, ticari olarak temin edilen %5 Ru/C katalizörünün, NaBH₄'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Öncelikle %5 Ru/C katalizörü ile katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi araştırılmıştır. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 20°C, NaBH₄ miktarı 100 mg ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılmıştır. Hidroliz sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.27 ile verilmektedir.

Çizelge 4.15. %5 Ru/C katalizörün miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizör Miktarının Etkisi (mg)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g_{kat.dk})
Katalizörsüz	0	0
30	100	447,37
40	100	455,36
50	100	463,64
75	100	377,78
100	100	364,29

Şekil 4.27 ve Çizelge 4.15'te gösterildiği gibi, 20°C'de katalizör olmadan hidrojen üretimi gerçekleşmemiştir ve reaksiyon süresi katalizör miktarının artması ile kısalmaktadır. Katalizör miktarına bağlı olarak değişen her koşulda %100 hidrojen verimi elde edilmiştir. Hidrojen üretim hızının, 30, 40 ve 50 mg katalizör miktarının kullanılmasıyla kademeli olarak arttığı, 50 mg katalizör kullanımından sonra düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde %5 Ru/C için en uygun koşul 50 mg katalizör miktarı olarak belirlenmiştir.

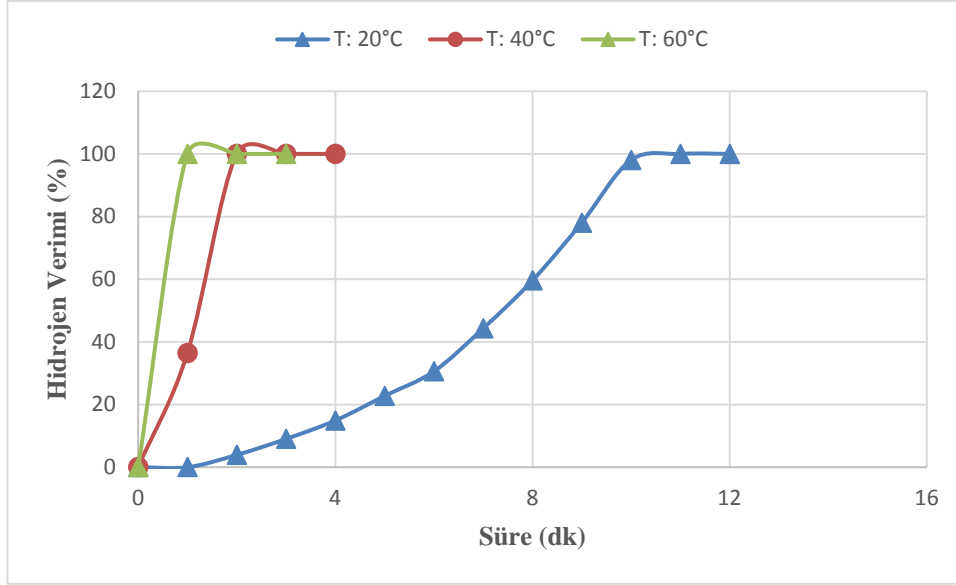


Şekil 4.27. %5 Ru/C katalizör miktarının hidrojen verimine etkisi (20°C, 100 mg NaBH₄, 5 mL 0,25 M NaOH)

Hidrojen üretim hızını artırmak ve reaksiyon süresini kısaltmak amacıyla %5 Ru/C katalizörü ile reaksiyon sıcaklığı 20, 40 ve 60°C olmak üzere bir dizi parametre denenmiştir. Deneylerde NaBH₄ miktarı 100 mg, katalizör miktarı 50 mg ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılmıştır. Elde edilen hidroliz reaksiyonu sonuçları Çizelge 4.16 ve Şekil 4.28 ile verilmektedir.

Çizelge 4.16. Ru/C katalizörü ile sıcaklığın hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
20	100	463,64
40	100	2550
60	100	5100



Şekil 4.28. Ru/C katalizörü ile reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg NaBH₄, 50 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.28 ve Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi, üç farklı sıcaklıkta da %100 hidrojen verimi elde edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresinin kısaldığı görülmektedir. Crisafulli ve çalışma arkadaşları, 45°C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %10 NaBH₄, %4 NaOH ve 150 mg katalizör kullanarak 1840 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızına ulaşmıştır (Crisafulli vd., 2011). Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı 20°C iken 463,64 mL/g_{kat}.dk, 40°C’de iken 2550 mL/g_{kat}.dk ve 60°C’de iken 5100 mL/g_{kat}.dk olup literatürden daha yüksek değer elde edilmiştir.

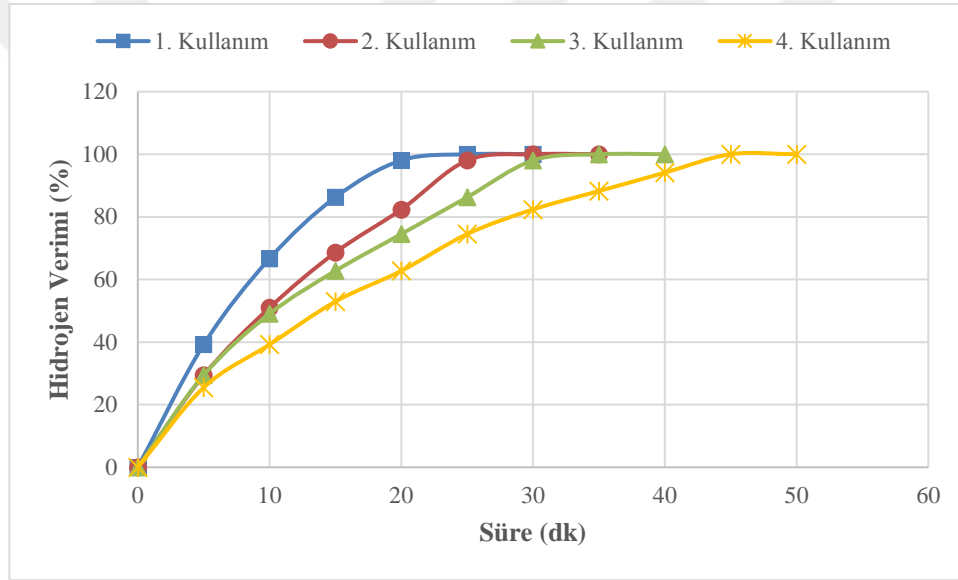
4.2.7. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörü kullanılmıştır. Çalışmalar 60°C’de, 100 mg katalizör, 100 mg NaBH₄ ve 5 mL 0,25 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin kullanım sayısına göre elde edilen hidroliz sonuçları Çizelge 4.17 ve Şekil 4.29 ile verilmektedir.

Çizelge 4.17. Ni/TiO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi (60°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Katalizörün Kullanım Sayısı	Hidrojen Verimi (%)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g _{kat} .dk)
1. Kullanım	100	110,87
2. Kullanım	100	98,08
3. Kullanım	100	79,69
4. Kullanım	100	59,30



Şekil 4.29. %40 Ni/TiO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği (60°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

Çizelge 4.17 ve Şekil 4.29 incelendiğinde, %40 Ni/TiO₂ katalizörünün dört kullanım sonucunda hidrojen verimi %100 olarak elde edilmiştir. Ancak kullanım sayısının artmasıyla reaksiyon süresinin 20 dk'dan 45 dk'ya arttığı görülmektedir. Buna bağlı olarak hidrojen üretim hızı birinci kullanımda 110,87 mL/g_{kat}.dk iken, dördüncü kullanım sonunda 59,30 mL/g_{kat}.dk değerine düşmüştür.

Tamboli ve çalışma arkadaşları, sol-jel yöntemi ile CeO₂-NiO/TiO₂ katalizörün tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla yapılan denemelerde, ilk 3 kullanımda

benzer aktiviteyi gösterirken, 4. kullanımdan sonra aktivitesinde azalma görüldüğünü rapor etmişlerdir (Tamboli vd., 2015).

Patel, Fernandes ve Miotello tarafından yapılan bir çalışmada, Co-P-B katalizörünün her kullanımından sonra hidrojen üretin hızının azaldığını, ancak her kullanımda katalizörün %100 hidrojen verimi elde edildiği bildirilmiştir (Patel, Fernandes ve Miotello, 2009).

4.3. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun kinetik incelenmesi

Çizelge 2.4'te özetlenen kinetik model denklemleri temel alınarak sıfırıncı, birinci, ikinci ve n. dereceye ait kinetik grafikler sırasıyla verilmiştir. Deneysel verilerin modellere olan uygunluğu regresyon katsayılarının karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda NaBH₄ hidrolizinden elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi değerlerinden yararlanılarak hız sabitlerinin, reaksiyon hız derecesinin ve aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla n. derecede reaksiyon hız eşitliği kullanılmıştır.

Bu bölümde,

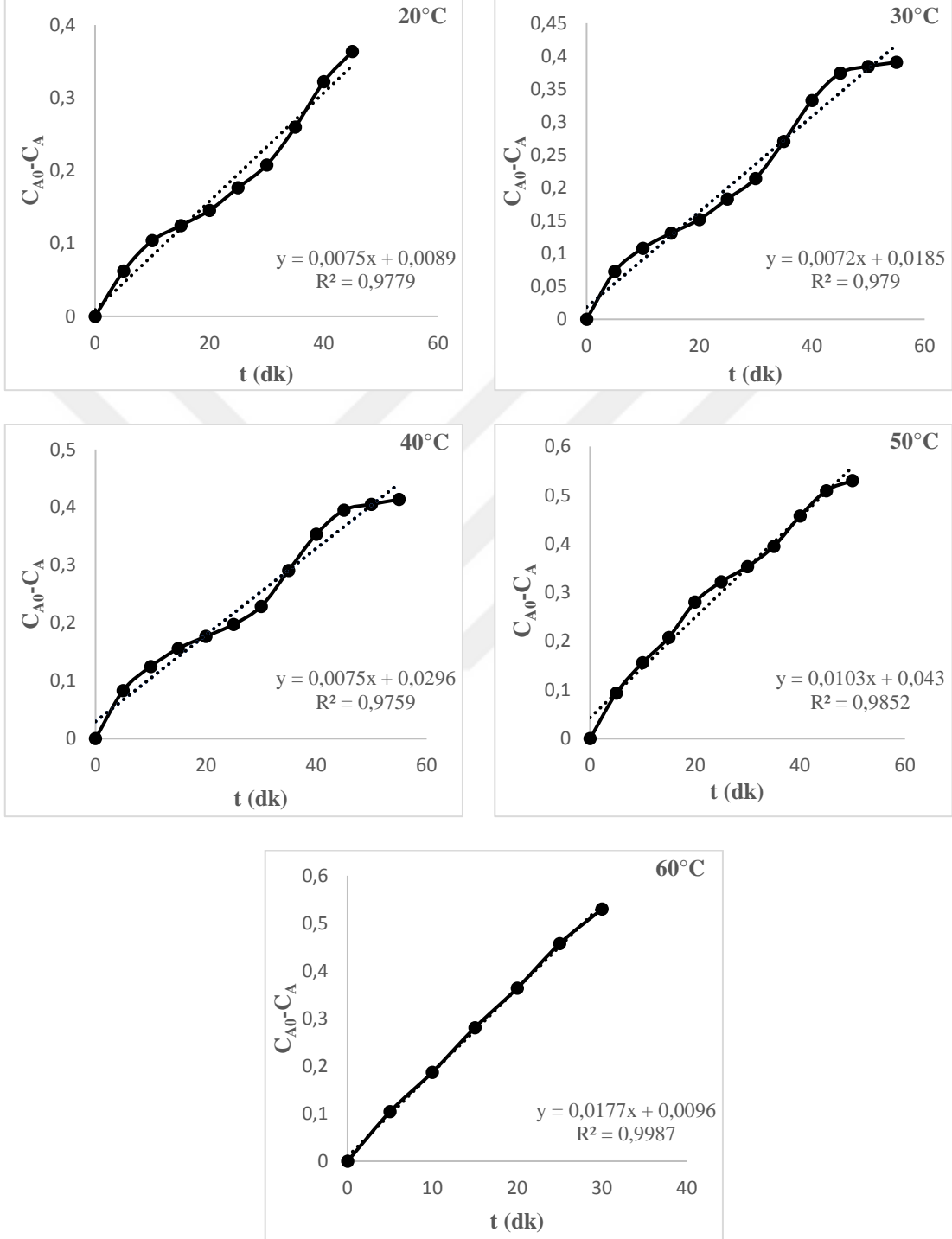
- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂
- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂
- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd/TiO₂
- %5 Ru/C

katalizörlerinin karşılaştırma yapılmak amacıyla kinetik incelemesi yapılmıştır. Elde edilen reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak hidroliz reaksiyonunu aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

4.3.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün kinetik incelemesi

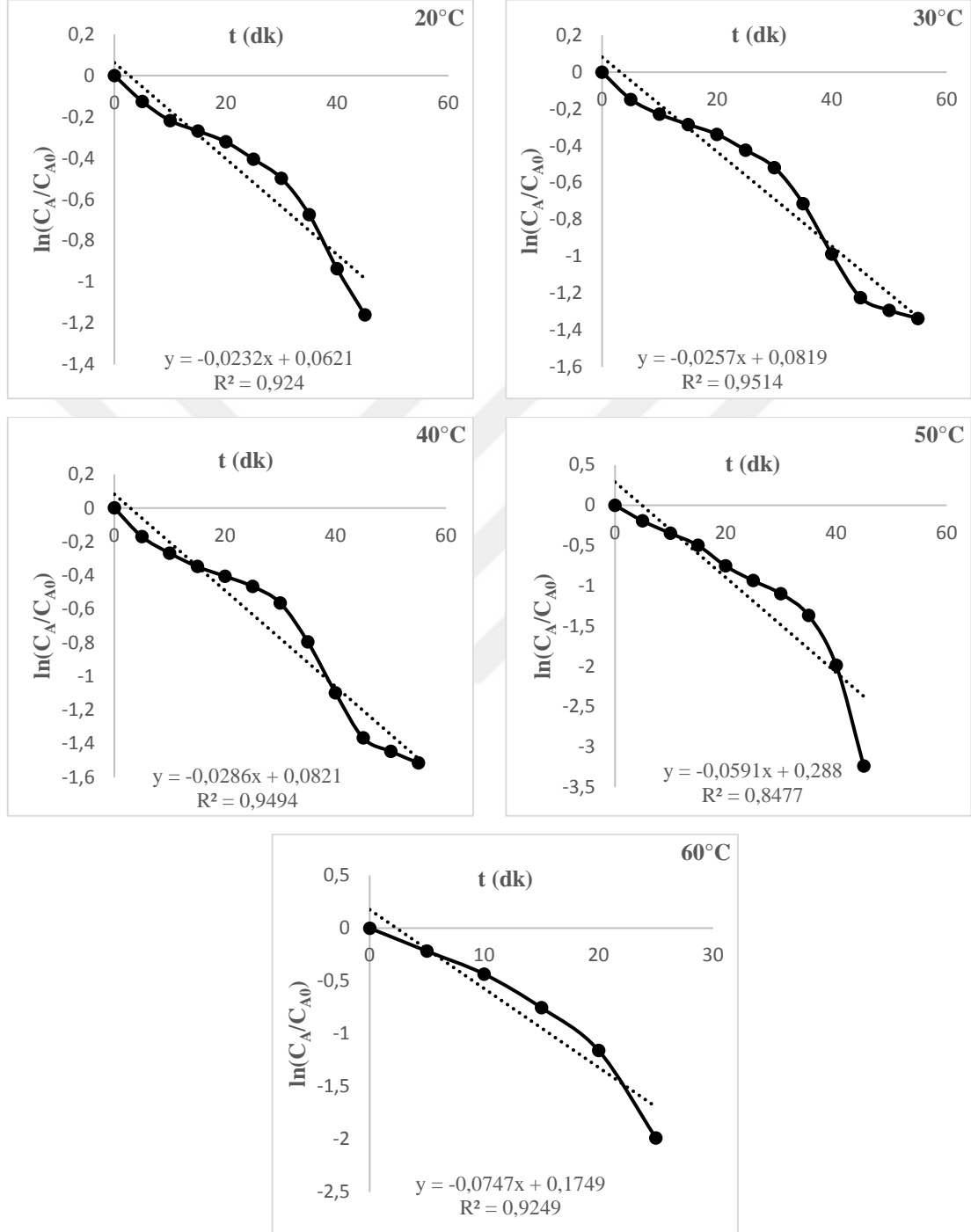
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH₄ mol sayısı verilerine sıfırıncı, birinci, ikinci ve n. mertebeye kinetik model denklemleri uygulanmıştır. Elde edilen lineer doğruların eğiminden reaksiyon derecesine göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.18'de verilmektedir.

Sıfırıncı mertebe için t 'ye karşı $C_{A0} - C_A$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



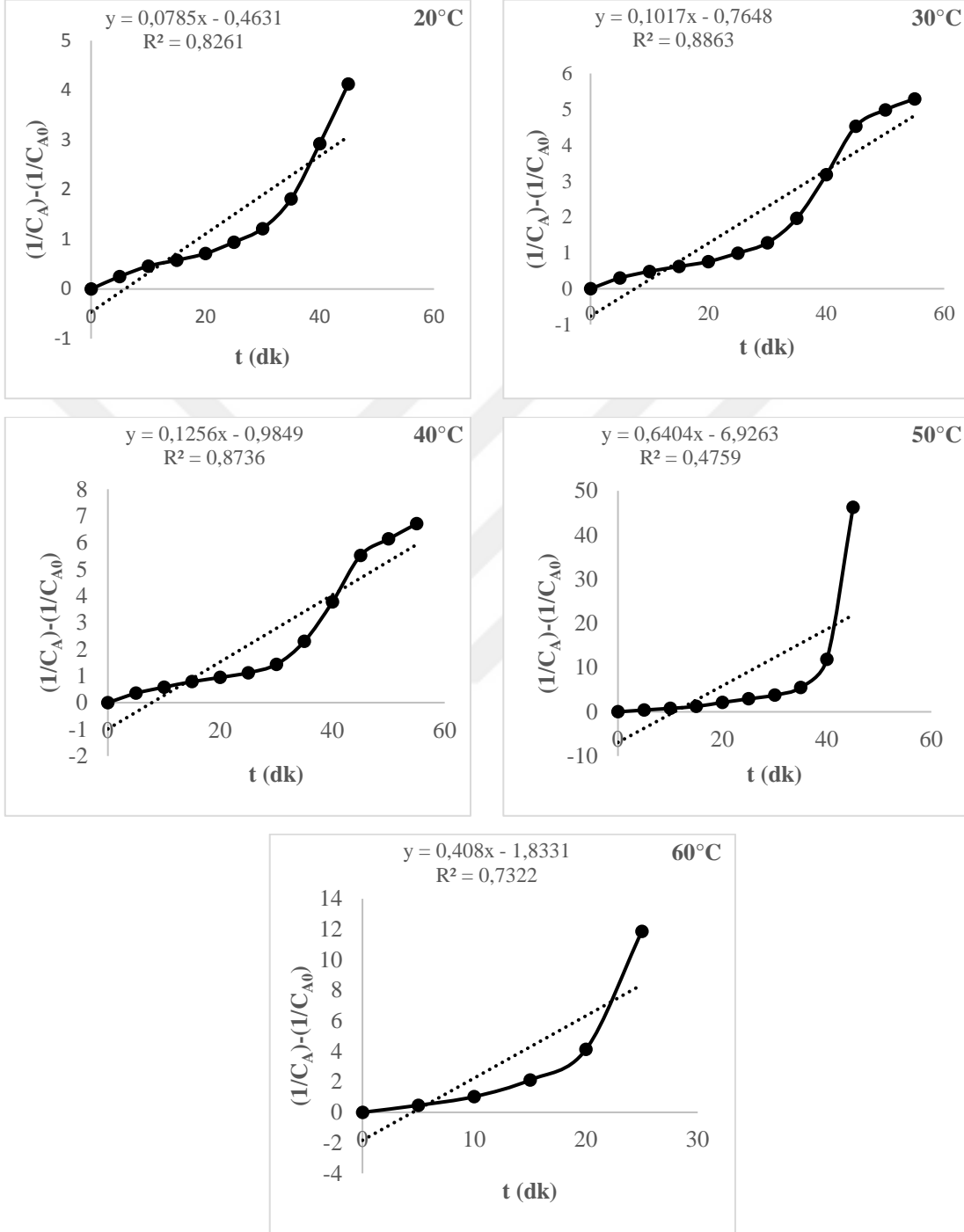
Şekil 4.30. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki sıfırıncı dereceden kinetik model grafikleri

Birinci merteye için t'ye karşı $\ln(C_A/C_{A0})$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden kinetik model grafikleri

İkinci mertebe için t'ye karşı $(1/C_A)-(1/C_{A0})$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki ikinci dereceden kinetik model grafikleri

n. dereceden kinetik modelin uygulanması için Eşitlik 4.1 temel alınmaktadır.

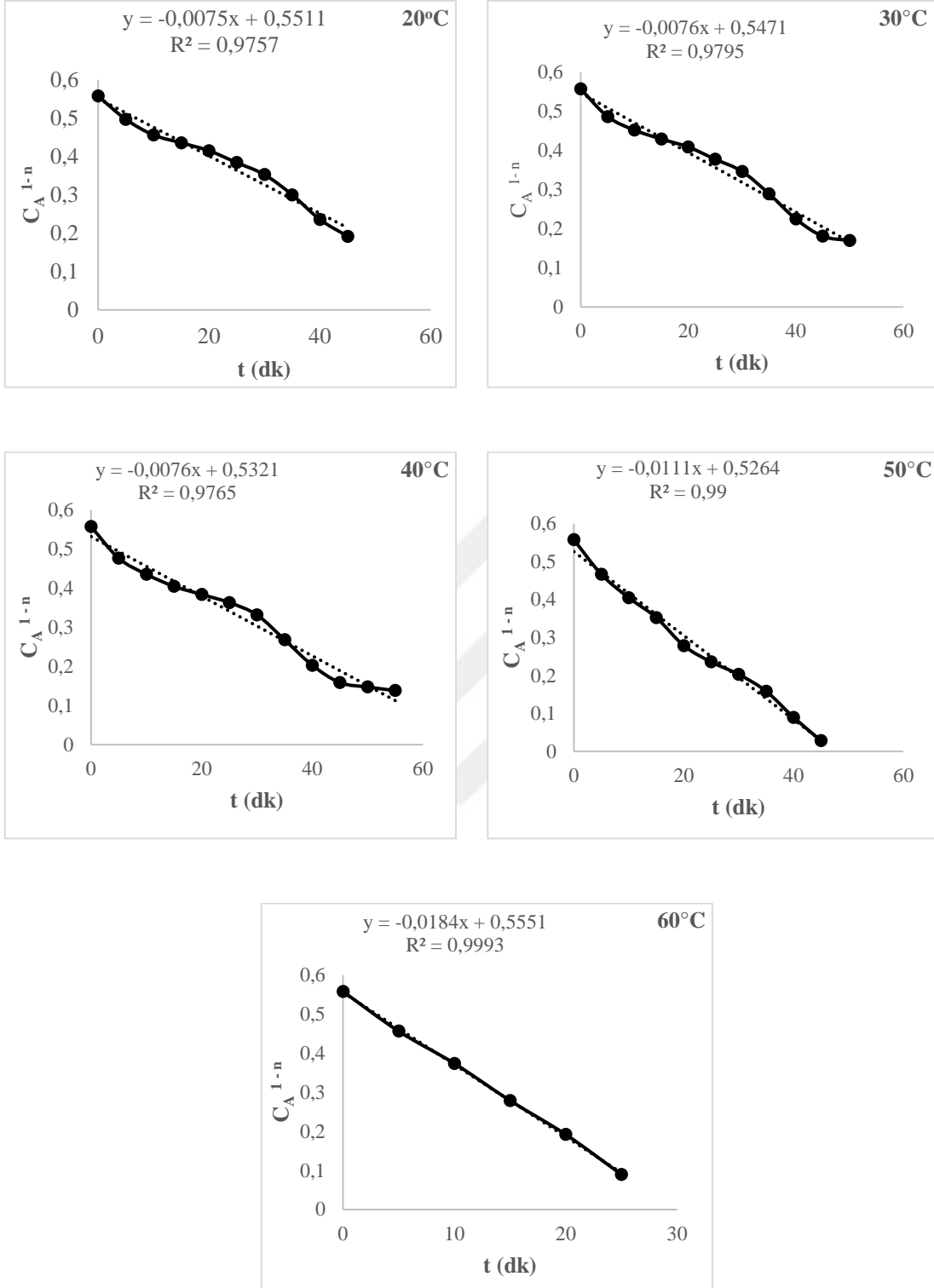
$$(C_A^{1-n}) = (n - 1)kt + C_{A0}^{1-n} \quad (n \neq 1) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'e göre $t - C_A^{1-n}$ grafiği çizilir ve elde edilen doğru denkleminin eğiminden k, hız sabiti değeri bulunur. Eşitlik 4. Uygulanırken izlenen adımlar aşağıdaki gibidir.

1. 0, 1 ve 2. Derece kinetik modelde elde edilen bilgilere göre, başlangıç n değeri belirlenerek C_A^{1-n} değerleri hesaplanmıştır.
2. Hesaplanan C_A^{1-n} değerleri zamana karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğru denklemi ve R^2 ile ifade edilen regresyon katsayısı bulunmuştur.
3. R^2 değerinin 1'e yakınlığı ve bir önceki R^2 değeri ile uygunluğu kontrol edilmiştir.
4. R^2 değeri uygunsa işlem sonlandırılmıştır.
5. R^2 değeri uygun değilse, başlangıç n değeri $\pm 0,1$ değiştirilerek 1 .adımdan itibaren işlemler tekrar uygulanmıştır.

R^2 değerlerine göre n değeri 0,08 olarak belirlenmiştir. En uygun değeri ile tüm sıcaklıklar için zamana karşı C_A^{1-n} grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğin doğru denkleminin eğiminden k hız sabiti değerleri bulunmuştur.

n-inci mertebe için t'ye karşı C_A^{1-n} değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden n-inci mertebe hız sabitleri, reaksiyon hız sabiti ve regresyon katsayıları Çizelge 4.18'de verilmektedir.



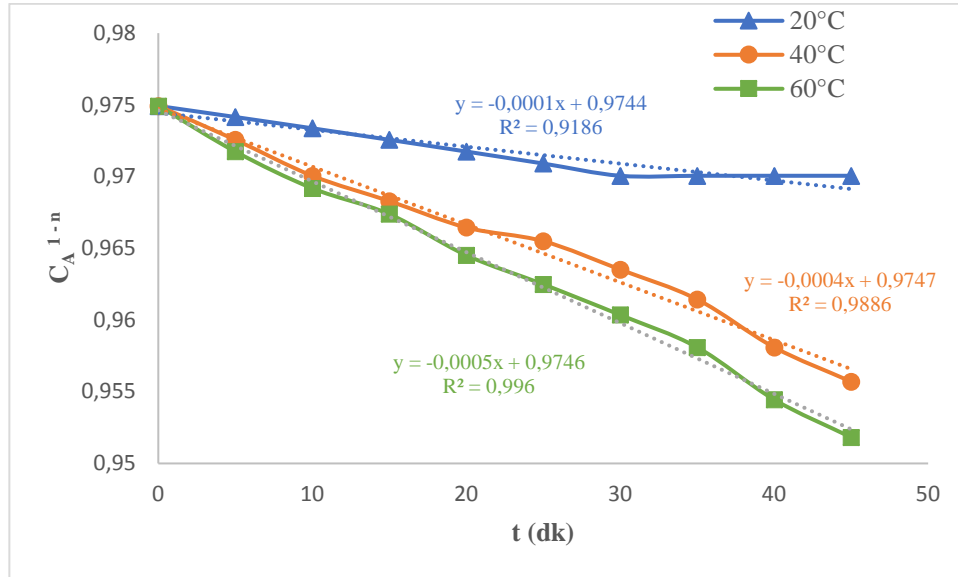
Şekil 4.33. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün farklı sıcaklıklardaki n. dereceden kinetik model grafikleri

Çizelge 4.18. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün reaksiyon hız derecelerine göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hız Sabiti, k (mol.g _{kat} .dk)	R ²
0	20	0,0075	0,9779
	30	0,0072	0,9790
	40	0,0075	0,9759
	50	0,0103	0,9852
	60	0,0177	0,9987
1	20	0,0232	0,9240
	30	0,0257	0,9514
	40	0,0286	0,9494
	50	0,0591	0,8477
	60	0,0747	0,9249
2	20	0,0785	0,8261
	30	0,1017	0,8863
	40	0,1256	0,8736
	50	0,6404	0,4759
	60	0,4080	0,7322
0,08	20	0,0082	0,9757
	30	0,0083	0,9795
	40	0,0083	0,9765
	50	0,0120	0,9900
	60	0,0200	0,9993

Şekil 4.30-4.33 ve Çizelge 4.18’de farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir. Çizelge 4.18’de görüldüğü üzere tüm reaksiyon hız derecelerinde, sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Reaksiyonun regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, reaksiyonun sıfıncı ve birinci derece aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda n. dereceden reaksiyon kinetik model uygulanarak, en uygun hız derecesinin 0,08 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, 0,08. dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulandığında regresyon katsayısı 1’e daha yakın bir değere ulaşmıştır. Literatürde NaBH₄’ün hidrolizinin sıfıncı ve birinci dereceden gerçekleştiği rapor edilmiştir (Shang vd. 2008, Liu vd. 2006, Şahin vd., 2013). Lu ve çalışma arkadaşları, Co-B katalizörü ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında, reaksiyon hızının ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu bildirmişlerdir (Lu, Chen ve Chen, 2012).

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizörünün n. dereceden kinetik modellemesi için t’ye karşı C_A¹⁻ⁿ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.34’te gösterilmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden n. derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.19 ile verilmektedir.



Şekil 4.34. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği

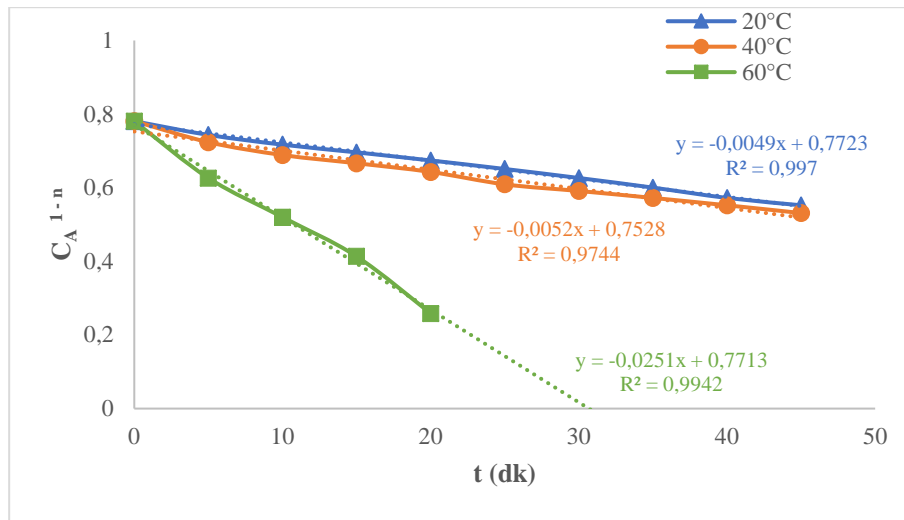
Çizelge 4.19. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizörünün n. dereceye göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hız Sabiti, k (mol.g _{kat} .dk)	R ²
0,96	20	0,0025	0,9186
	40	0,0100	0,9886
	60	0,0125	0,9960

Şekil 4.34 ve Çizelge 4.19'a göre farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri sıcaklığın artmasıyla artış göstermiştir. n. dereceden reaksiyon kinetik model uygulanarak, en uygun hız derecesinin 0,96 olarak belirlenmiştir. 0,96. dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulandığında regresyon katsayısı 1'e daha yakın bir değere ulaşmıştır.

4.3.2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörünün kinetik incelemesi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Pd/TiO₂ katalizörünün n. dereceden kinetik modellenmesi için t'ye karşı C_A¹⁻ⁿ değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.35'te gösterilmektedir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden n. derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.35. %5 Pd/TiO₂ katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği

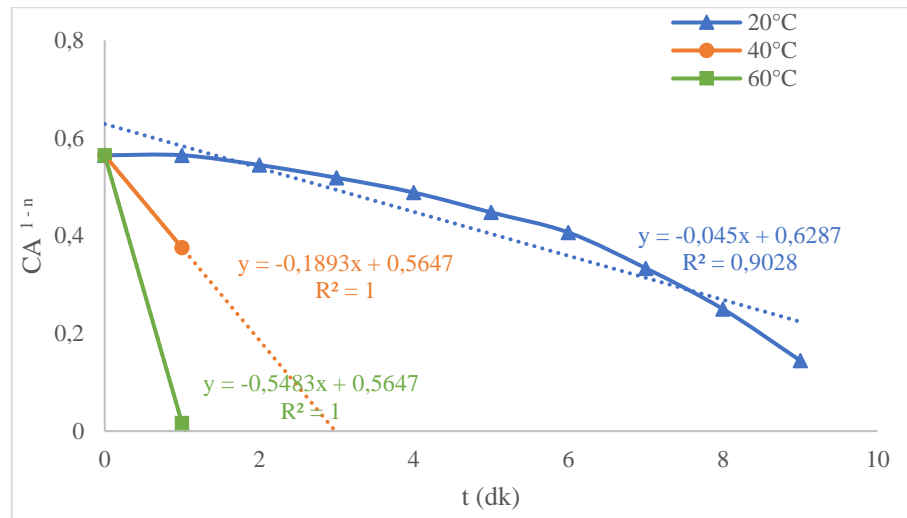
Çizelge 4.20. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd//TiO₂ katalizörünün n. dereceye göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hız Sabiti, k (mol.g _{kat} .dk)	R ²
0,61	20	0,0126	0,9774
	40	0,0133	0,9940
	60	0,0643	0,9942

Şekil 4.35 ve Çizelge 4.20’de sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd/TiO₂ katalizörüne ait kinetik model incelesinde reaksiyonun 0,61. dereceden gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla k hız sabiti değerlerinin artış gözlenmiştir. Literatürde NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonu 0. ve 1. dereceden gerçekleşirken, bu çalışmada 0 ve 1. derecede elde edilen regresyon katsayıları, Çizelge 4.20’de görülen regresyon katsayılarından düşük olmuştur.

4.3.3. Ru/C katalizörünün kinetik incelemesi

Ru/C katalizörünün n. dereceden kinetik modellemesi için t’ye karşı C_A¹⁻ⁿ değerleri grafiğe gerilerek Şekil 4.36’da gösterilmektedir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden n. derece hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.21 ile verilmektedir.



Şekil 4.36. Ru/C katalizörüne ait n. dereceden kinetik model grafiği

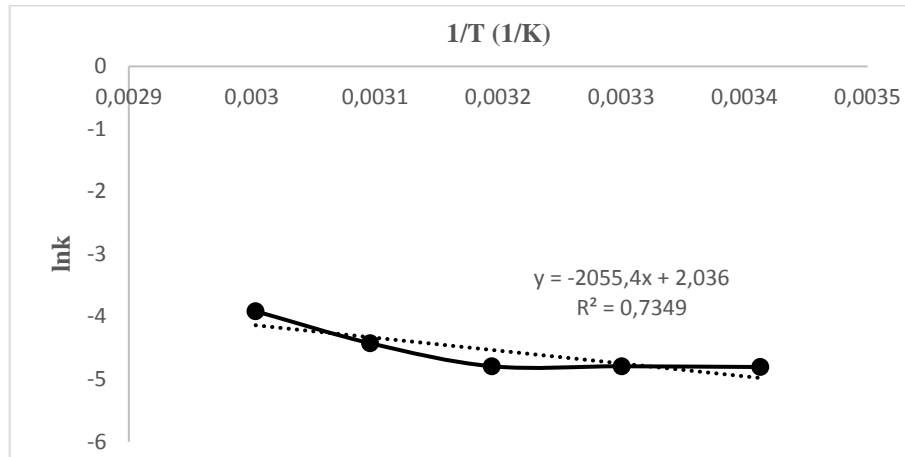
Çizelge 4.21. Ru/C katalizörünün n. dereceye göre göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi (°C)	Hız Sabiti, k (mol.g _{kat} .dk)	R ²
0,1	20	0,050	0,9028
	40	0,210	1
	60	0,609	1

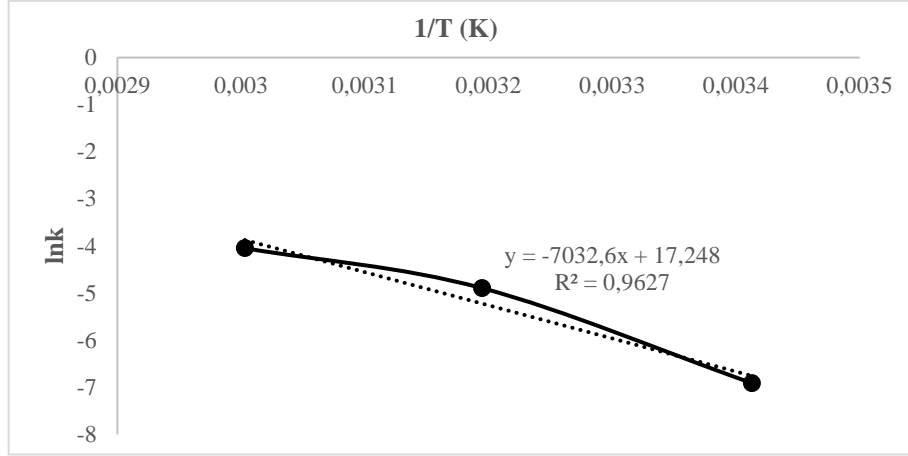
Şekil 4.36’da Ru/C katalizörünün n. dereceden kinetik modellemesi için süreye karşı C_A^{1-n} değerleri grafiğe geçirilmiştir. 0 ve 1 değerleri arasında denemeler yaparak en uygun değer 0,1 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.21’de görüldüğü gibi reaksiyon derecesi 0,61 olarak belirlenirken, sıcaklığın artmasıyla hız sabiti değeri artmıştır. 20 ve 60°C reaksiyon sıcaklığında regresyon katsayısı 1 olarak elde edilmiştir.

4.3.4. Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi ve Arrhenius Eşitliği

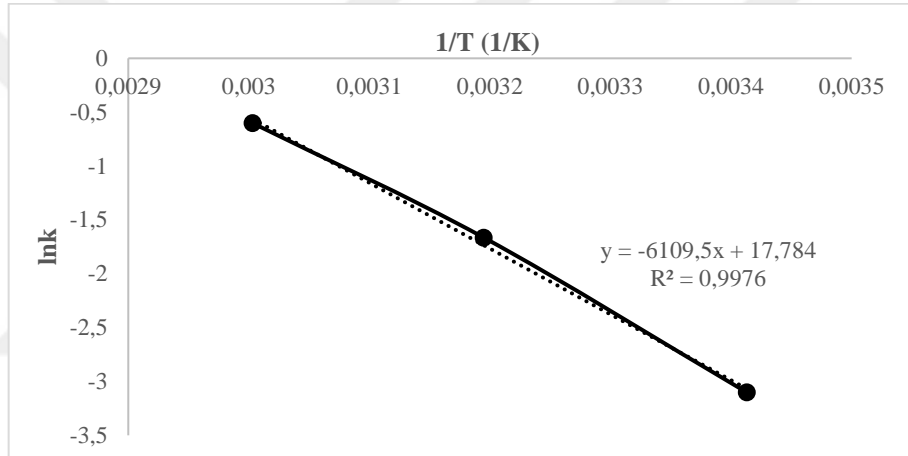
Sentezlenen katalizörler ile NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjileri, n. dereceden kinetik model uygulanarak, farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğine göre (Eşitlik 2.37), 1/T değerlerine karşı lnk değerleri grafiğe geçirilerek belirlenmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Katalizörlerin Arrhenius eşitliğinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.37-4.40 ile verilmektedir.



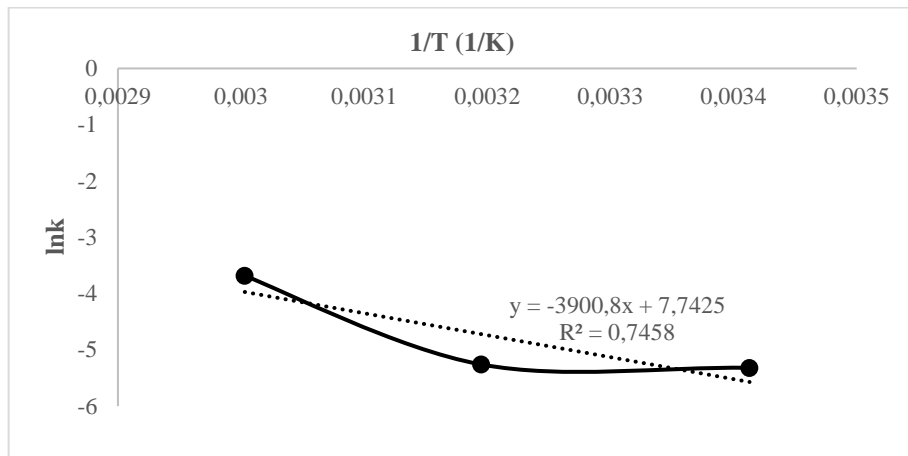
Şekil 4.37. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörüne ait Arrhenius eşitliği



Şekil 4.38. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizörünün Arhenius eşitliği



Şekil 4.39. Ru/C katalizörünün Arhenius eşitliği



Şekil 4.40. Pd/TiO₂ katalizörünün Arhenius eşitliği

Şekil 4.37-4.40'da elde edilen eğimler kullanılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22 ile verilmektedir.

Çizelge 4.22. *Katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius Sabitleri*

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi, Ea (kJ/mol)	Arrhenius Sabiti, A
%5 Ni/TiO₂ (Sol-jel)	58,47	31x10 ⁶
%5 Ru/C (Ticari)	50,79	52x10 ⁶
%5 Pd/TiO₂ (Sol-jel)	32,43	2304,23
%40 Ni/TiO₂ (Sol-jel)	17,09	7,6599

Aktif metal yükleme oranı olarak %5 Ru ile %5 Ni aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, Ni katalizörünün 58,47 kJ/mol bulunurken, Ru katalizörünün ise 50,79 kJ/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisini düşürmek amacıyla Ni yükleme artırıldığında aktivasyon enerjisinin 17,09 kJ/mol değerine düştüğü görülmektedir.

Shang ve çalışma arkadaşları, %3 Ru/C katalizörü ile NaBH₄ hidrolizinin aktivasyon enerjisi 64,85 kJ/mol olarak bulmuşlardır (Shang vd. 2008). Crisafulli ve çalışma arkadaşları, Ru/C katalizörü ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın artmasıyla aktivitenin arttığını ve aktivasyon enerjisini 54,5-64,1 kJ/mol aralığında olduğunu rapor etmişlerdir (Crisafulli vd., 2011). Demirci ve Garin, sol-jel yöntemi ile sentezledikleri %1 Ru/ZrO₂-SO₄²⁻ katalizörünün, 8-24°C reaksiyon sıcaklığını aralığında gerçekleştirdikleri hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisini 76 kJ/mol olarak bulmuşlardır (Demirci ve Garin, 2008). Bu çalışmada ise Çizelge 4.22'de görüldüğü üzere aktivasyon enerji 50,79 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Patel vd., (2008), tarafından yapılan çalışmalarda, Pd/C katalizörünün aktivasyon enerjisi 28 kJ/mol olarak hesaplanırken, bu çalışmada Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Pd/TiO₂ katalizörünün aktivasyon enerjisi 32,43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Hua ve çalışma arkadaşları, indirgeme yöntemi ile sentezledikleri NiB katalizörünün, 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda, Arrhenius eşitliğine bağlı olarak aktivasyon enerjisini 38 kJ/mol olarak hesaplamışlardır (Hua vd., 2003). Tamboli ve çalışma arkadaşları, sol-jel yöntemi ile

sentezledikleri CeO₂-NiO/TiO₂ ve NiO/TiO₂ katalizörlerinin aktivasyon enerjisi, sırasıyla, 16,28 ve 22,43 kJ/mol bulmuşlardır (Tamboli vd., 2015). Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile elde edilen Ni/TiO₂ katalizörünün aktivasyon enerjisi 17,09 kJ/mol'dür ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3.5. Katalizör miktarı ile NaOH ve NaBH₄ başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi

NaBH₄, NaOH başlangıç derişimleri ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Her bir parametrenin etkisi incelenirken, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu durumda x, y ve z tepkime hızları, Eşitlik 3.3'ün logaritması alınarak hesaplanabilir.

Reaksiyon hız ifadesine katalizör miktarının etkisi Eşitlik 4.2 ile ifade edilmektedir. Eşitlik 4.2'nin logaritması alınarak Eşitlik 4.3 elde edilmektedir.

$$r \propto [\text{katalizör miktarı}]^x \quad (4.2)$$

$$\ln r = x \ln[\text{katalizör miktarı}] \quad (4.3)$$

Reaksiyon hız ifadesine NaBH₄ başlangıç derişiminin etkisi Eşitlik 4.4 ile ifade edilmektedir. Eşitlik 4.4'ün logaritması alınarak Eşitlik 4.5 elde edilmektedir.

$$r \propto [\text{NaBH}_4]^y \quad (4.4)$$

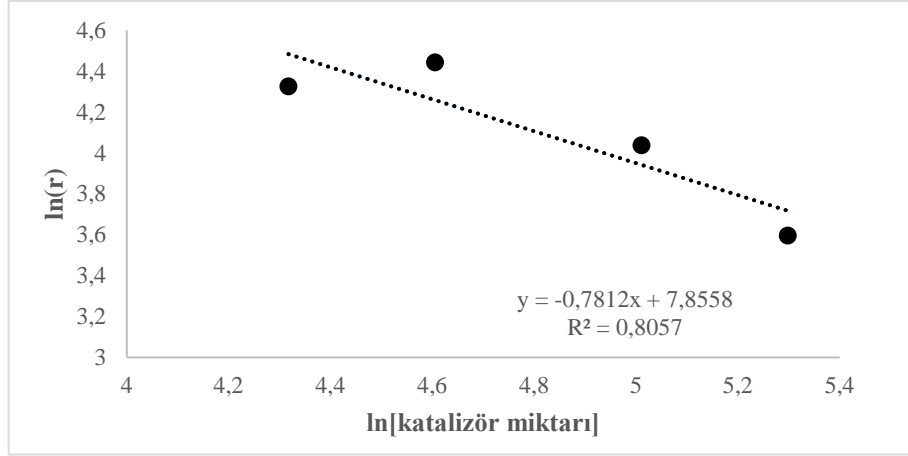
$$\ln r = y \ln[\text{NaBH}_4] \quad (4.5)$$

Reaksiyon hız ifadesine NaOH başlangıç derişiminin etkisi Eşitlik 4.6 ile ifade edilmektedir. Eşitlik 4.6'nın logaritması alınarak Eşitlik 4.7 elde edilmektedir.

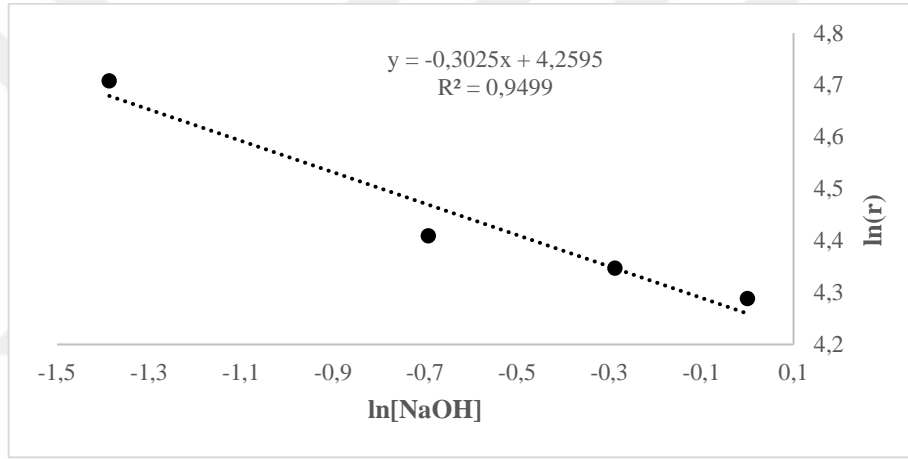
$$r \propto [\text{NaOH}]^z \quad (4.6)$$

$$\ln r = z \ln[\text{NaOH}] \quad (4.7)$$

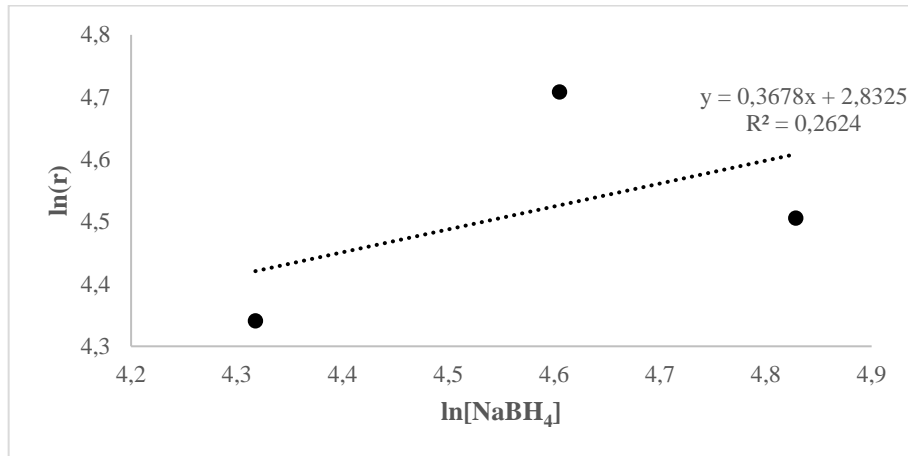
Eşitlik 4.3, 4.5 ve 4.7'ye göre çizilen grafikler Şekil 4.41-4.43 ile verilmektedir.



Şekil 4.41. Katalizör miktarının reaksiyon kinetiğine etkisi



Şekil 4.42. NaOH başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi



Şekil 4.43. NaBH₄ başlangıç derişiminin reaksiyon kinetiğine etkisi

Şekil 4.41-4.43'te elde edilen doğruların eğiminden x, y ve z değerleri elde edilmiştir. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için reaksiyon hızı derişimlerin kuvveti olarak $r = A_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] [katalizör]^x [NaBH_4]^y [NaOH]^z$ hidroliz reaksiyonun kinetik modeli sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörü için hesaplanarak hız ifadesi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$r = A_0 \exp \left[-\frac{17,09}{RT} \right] [NaBH_4]^{0,3678} [NaOH]^{-0,3025} [katalizör]^{-0,7812}$$

Bu durumda reaksiyon hızının, NaBH₄ miktarının artmasıyla artacağı, ancak NaOH derişimi ve katalizör miktarının artmasıyla azalacağı görülmektedir.

- Zhang ve çalışma arkadaşları, güç yasasının uygulanması ile hız ifadesini;

$$r = 11579,1 \exp \left[\frac{52}{RT} \right] [NaBH_4]^{-0,41} [NaOH]^{0,13} [H_2O]^{0,68}$$

şeklinde bulmuşlardır (Zhang vd., 2007a).

- Demirci ve Garin güç yasası ile hız ifadesini;

$$r = A \exp \left[\frac{76}{RT} \right] [NaBH_4]^{0,23} [NaOH]^{-0,35} [Ru]^{1,27}$$

şeklinde elde etmişlerdir (Demirci ve Garin, 2008).

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Günümüzde hidrojen ekonomisinin gelişimi; üretim, depolama, dağıtım ve tüketim gibi ana problemlere bağlıdır. Birincil enerji kaynaklarından üretilebilen hidrojenin, düşük yoğunluğu sebebiyle depolama yöntemleri araştırılmalıdır. Metal hidrürlerin, hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmaya uygun olduğu ve özellikle yakıt hücreleri uygulamaları için saf hidrojen kaynağı olduğu kabul edilmektedir. Özellikle, sodyum borhidrür ağırlıkça %10,8 hidrojen depolama kapasitesine sahip olması nedeniyle, PEM yakıt hücreleri için ümit verici hidrojen kaynağı olarak tercih edilmektedir. Sodyum borhidrür yanıcı ve zehirli değildir. Hidroliz reaksiyonunun yan ürünü (sodyum metaborat) çevre dostudur ve NaBH_4 'ü yeniden sentezlemek için başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrür, Eşitlik 2.13'te verilen reaksiyona göre suyla reaksiyona girerek, 4 mol hidrojen ve 1 mol sodyum metaborat oluşturur.

Ortam koşullarında kendiliğinden gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu engellemek için NaBH_4 çözeltisi NaOH ile alkali hale getirilmektedir. Bu koşulda NaBH_4 çözeltisi çok kararludur ve hidrojenin üretilmesi için katalizörle temas etmesi gerekmektedir.

Son yıllarda, hidrojen üretimi için daha uygun görülen heterojen katalizörler Ru , Co , Pt , Ni ve Pd aktif metallere aittir. Desteğin ve metal öncülünün seçimi, katalizörün katalitik performansının etkilemektedir. Literatür çalışmalarında soy metallerin maliyeti ve doğada bulunabilirlikleri göz önüne alındığında, Ni ve Co gibi katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışma kapsamında, sodyum borhidrürün hidrolizi reaksiyonunda kullanılmak üzere, emdirme yöntemi ile Ni/TiO_2 (%20, 30 ve 40 Ni), Cu/TiO_2 (%20, 30 ve 40 Cu), Ni-Cu/TiO_2 (%40 Ni -%20 Cu), sol-jel yöntemi ile Ni/TiO_2 (%5, 20, 30 ve 40 Ni), %5 Pd/TiO_2 ve SK- CO_2 yöntemi ile Ni/TiO_2 (%20, 30 ve 40 Ni) katalizörleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, TGA, BET, SEM, EDS, FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretiminde test edilmiştir. Katalizör çeşidi, katalizör sentez yöntemi, katalizör aktif bileşen oranı, katalizör miktarı, NaBH_4 miktarı, NaOH derişimi, reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir.

En uygun katalizör olarak belirlenen sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda hidroliz reaksiyonunun kinetiği araştırılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Sentezlenen katalizörlerin kristal yapısı XRD analizi, kütleli bileşimi XRF analizi, yüzey özellikleri BET analizi, yüzey bileşimleri ve karakteristik titreşim bantları FT-IR analizi, sıcaklığa bağlı kütle değişimi TG analizi, yüzey morfolojisi SEM-EDS analizleri ile aydınlatılmıştır. SEM analizlerinden elde edilen sonuçlara göre katalizörlerin ortalama partikül boyutlarının 100 nm'den düşük olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak sentezlenen katalizörler nano katalizör sınıfına girmektedir. XRF ve EDS sonuçlarına bağlı olarak katalizörlerin istenen yükleme oranlarında sentezlendiği görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanı 22,12 m²/g, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörüne aittir. SK-CO₂ yöntemi ile sentezlenen %30 Ni/TiO₂ katalizörü ile en düşük gözenek çapı 18,90 nm olarak elde edilmiştir. TGA sonuçlarına göre, %2-3 gibi düşük kütle kaybı katalizörlerin termal kararlılığa sahip olduğu göstermiştir.
- Katalizör çeşidinin karşılaştırılması amacıyla yapılan çalışmalarda, aktif metal olarak Cu metalinin katalitik aktivitesi çok düşük değerdedir. Emdirme, sol-jel ve SK-CO₂ yöntemleri ile sentezlenen Ni aktif metalinin TiO₂ destek materyali üzerine yüklendiği katalizörler, sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi sağlamıştır. Sol-jel yönteminin diğer iki yöntemden de daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörü eşliğinde, 20°C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH koşullarında gerçekleşen çalışmalarda en yüksek hidrojen verimi %68,63, en yüksek hidrojen üretim hızı 38,39 mL/g_{kat}.dk olarak elde edilmiştir.
- Tüm katalizörler denenerek en uygun katalizör, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ olarak belirlenmiştir. Hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızını artırmak amacıyla, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, NaOH derişimi, NaBH₄ miktarı parametreleri denenmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığının 20, 30, 40, 50 ve 60°C olarak denenen çalışmada, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla hidrojen verimi %100'e ulaşmıştır. 60°C'de elde edilen hidrojen üretim hızı 110,87 mL/g_{kat}.dk'dır.

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂, %5 Pd/TiO₂ katalizörlerinin, 20, 40 ve 60°C reaksiyon sıcaklığında yapılan çalışmalarında, sıcaklık arttıkça hidrojen veriminin ve hidrojen üretim hızının arttığı, reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür.
- Katalizör miktarının hidrojen üretim hızı ve verimine etkisini belirlemek amacıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ile çalışmalar yapılmıştır. Katalizör miktarı 75, 100, 150 ve 200 mg olarak yapılan çalışmalarda, katalizör miktarı olarak 100 mg kullanıldığında en iyi sonuç elde edilmiştir. Yüksek katalizör miktarları kullanıldığında hidrojen üretim hızı düşmüştür.
- NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretim hızı ve verimine etkisini belirlemek amacıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ile 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M NaOH kullanarak çalışmalar yapılmıştır. NaOH başlangıç derişiminin artmasıyla tüm durumlarda %100 hidrojen verimi elde edilirken, hidrojen üretim hızında düşüş meydana gelmiştir. En uygun NaOH başlangıç derişimi 0,25 M olarak belirlenmiştir.
- NaBH₄ miktarının hidrojen üretim hızı ve verimine etkisini belirlemek amacıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ ile 75, 100 ve 125 mg NaBH₄ kullanarak çalışmalar yapılmıştır. NaBH₄ miktarının her üç durumunda da benzer davranış sergileyerek %100 hidrojen verimine ulaşılmıştır.
- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, katalizörün 4. kullanımının sonunda hidrojen verimi %100 olarak kalmıştır. Ancak hidrojen üretim hızında, 110,98-59,30 mL/g_{kat}.dk aralığında düşüş gözlenmiştir.
- Hidroliz reaksiyonunu kinetiğini incelemek amacıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörüne, sıfıncı, birinci, ikinci ve n. mertebe kinetik modeller uygulanmıştır. %40 Ni/TiO₂ katalizörünün sıfıncı ve birinci derece aralığında bir değerde kinetik modele uyduğu görülmüştür. Bunun sonucunda n.derece kinetik model uygulanarak, en uygun hız derecesinin 0,08 olduğu belirlenmiştir.
- Karşılaştırma yapılması amacıyla emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ Sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂, %5 Pd/TiO₂ ve ticari %5 Ru/C katalizörlerine n. dereceden reaksiyon kinetiği modeli uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Katalizörlerin reaksiyon dereceleri ve aktivasyon enerjileri

Katalizör	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi, Ea (kJ/mol)
%5 Ni/TiO ₂ (Sol-jel)	0,96	58,47
%5 Ru/C (Ticari)	0,1	50,79
%5 Pd/TiO ₂ (Sol-jel)	0,61	32,43
%40 Ni/TiO ₂ (Sol-jel)	0,08	17,09

- Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi en yüksek aktivasyon enerjisi sol-jel yöntemi ile sentezlenen %5 Ni/TiO₂ katalizöründe 58,47 kJ/mol, en düşük aktivasyon enerjisi sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/TiO₂ katalizörü ile 17,09 kJ/mol olarak elde edilmiştir.
- NaBH₄, NaOH başlangıç derişimleri ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni/TiO₂ katalizörünün miktarının reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi sonucu sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için hız denklemi, derişimlerin kuvveti olarak $r = A_0 \exp \left[-\frac{17,09}{RT} \right] [NaBH_4]^{0,3678} [NaOH]^{-0,3025} [katalizör]^{-0,7812}$ şeklinde bulunmuştur.

Yapılan çalışmaya bağlı olarak ilerleyen çalışmalarda, sol-jel ve SK-CO₂ sentez yöntemini kullanarak, katalizör destek maddesi olarak aktif karbon, alüminyum oksit gibi farklı materyallerin denenmesi, katalizör aktif maddesi olarak kobalt, rutenyum gibi materyallerin denenmesi, elde edilen saf hidrojenin yakıt hücresi testlerinin gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

- Acar, C. and Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 1-12.
- Alagarasi, A. (2011). Introduction to nanomaterials. *National Center for Environmental Research*, 1-76.
- Alibouri, M., Ghoreishi, S. M., and Aghabozorg, H. R. (2009). Effect of supercritical deposition synthesis on dibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/Al₂O₃ nanocatalyst. *AIChE journal*, 55(10), 2665-2674.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F. and Hagerman, M. (2010). *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA.
- Banković–Ilić, I. B., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S. and Veljković, V. B. (2017). Application of nano CaO–based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 746-760.
- Bartholomew, C. H. and Farrauto, R. J. (2011). Fundamentals of industrial catalytic processes. *John Wiley & Sons*.
- Baydaroglu, F., Ozdemir, E., & Hasimoglu, A. (2014). An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported CoeB catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1516).
- Bayrakçeken, A., Cangül, B., Zhang, L. C., Aindow, M., and Erkey, C. (2010). PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 11669-11680.
- Bell, A. T. (2003). The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 299(5613), 1688-1691.
- Bensebaa, F. (2012). Nanoparticle technologies: from lab to market. *Academic Press*.
- Bhuiya, M. M. H., Kumar, A. and Kim, K. J. (2015). Metal hydrides in engineering systems, processes, and devices: a review of non-storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5), 2231-2247.
- Bozbağ, S. E., Zhang, L. C., Aindow, M., and Erkey, C. (2012). Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 265-273.

- Bozbağ, S. E. and Erkey, C. (2015). Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 298-312.
- Brack, P., Dann, S. E., & Wijayantha, K. U. (2015). Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Energy Science & Engineering*, 3(3), 174-188.
- Campanati, M., Fornasari, G. and Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), 299-314.
- Carrier, X., Royer, S. and Marceau, E. (2018). Synthesis of metal oxide catalysts. In *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 43-103.
- Che, M. and Védrine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons.
- Cheng, J., Xiang, C., Zou, Y., Chu, H., Qiu, S., Zhang, H., ... and Xu, F. (2015). Highly active nanoporous Co-B-TiO₂ framework for hydrolysis of NaBH₄. *Ceramics International*, 41(1), 899-905.
- Cho, K. W. and Kwon, H. S. (2007). Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 120(3-4), 298-304.
- Crisafulli, C., Scirè, S., Salanitri, M., Zito, R. and Calamia, S. (2011). Hydrogen production through NaBH₄ hydrolysis over supported Ru catalysts: an insight on the effect of the support and the ruthenium precursor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 3817-3826.
- Demirci, U. B. and Garin, F. (2008). Kinetics of Ru-promoted sulphated zirconia catalysed hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), 57-62.
- Demirci, U. B. and Miele, P. (2014). Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: a discussion focusing on cobalt-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7-8), 707-716.
- Dos Santos, W. J. (2009). Materials Characterization Techniques: Applications and Features. *Scientia Plena*, 5(6).
- Ebnesajjad, S. (2011). Surface and material characterization techniques. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*(pp. 31-48). William Andrew Publishing.

- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using Nondestructive Evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead Publishing.
- Faix, O. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Springer.
- Fogler, H. S. (2016). *Essentials of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall.
- Gavrilyuk, A. (2013). *Hydrogen energy for beginners*. Pan Stanford.
- George, L. and Saxena, S. K. (2010). Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5454-5470.
- Godula-Jopek, A., Jehle, W. and Wellnitz, J. (2012). *Hydrogen storage technologies*. Wiley, Weinheim.
- Goswami, D. Y. and Kreith, F. (Eds.). (2015). *Energy efficiency and renewable energy handbook*. CRC Press.
- Hagen, J. (2006). *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- http-1: <https://www.iea.org/statistics/electricity/> (Erişim Tarihi: 04.04.2019).
- http-2: <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik> (Erişim Tarihi: 30.03.2019).
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. and Chuansin, C. (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(10), 1095-1100.
- Hwang, N. and Barron, A. R. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles. *The Connexions project*, 1-11.
- Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C. and Muthaiah, A. (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173(1), 450-457.
- Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., ... and Kim, S. H. (2005). A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*, 144(1), 129-134.
- Kalamaras, C. M. and Efstathiou, A. M. (2013). Hydrogen production technologies: current state and future developments. In *Conference papers in science* (Vol. 2013). Hindawi.
- Kaltschmitt, M., Streicher, W. and Wiese, A. (Eds.). (2007). *Renewable energy: technology, economics and environment*. Springer Science & Business Media.

- Kojima, Y., Suzuki, K. I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H. (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 1029-1034.
- Kung, H. H. and Kung, M. C. (2004). Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. *Catalysis today*, 97(4), 219-224.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S. and Zecchina, A. (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis today*, 34(3-4), 307-327.
- Liu, B. H., Li, Z. P. and Suda, S. (2006). Nickel-and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1-2), 288-293.
- Lu, Y. C., Chen, M. S. and Chen, Y. W. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254-4258.
- Ma, Z. and Zaera, F. (2006). Characterization of heterogeneous catalysts. *Surface and Nanomolecular Catalysis*, 1-37.
- Marrero-Alfonso, E. Y., Beaird, A. M., Davis, T. A. and Matthews, M. A. (2009). Hydrogen generation from chemical hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3703-3712.
- Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D. and Regalbuto, J. R. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In *Advances in Catalysis* (Vol. 61, pp. 1-35). *Academic Press*.
- Momirlan, M. and Veziroglu, T. N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International journal of hydrogen energy*, 30(7), 795-802.
- Muir, S. S., and Yao, X. (2011). Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5983-5997.
- Munnik, P., de Jongh, P. E. and de Jong, K. P. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical reviews*, 115(14), 6687-6718.
- Niaz, S., Manzoor, T. and Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.

- Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Spectroscopy in catalysis: an introduction*. John Wiley & Sons.
- Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- Noyori, R. (1999). Supercritical fluids: introduction. *Chemical Reviews*, 99(2), 353-354.
- Orimo, S. I., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A. and Jensen, C. M. (2007). Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*, 107(10), 4111-4132.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C. and Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524.
- Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A. and Miotello, A. (2008). Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 287-292.
- Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: a kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188(2), 411-420.
- Pierre, A. C. (2013). *Introduction to sol-gel processing* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1-3), 129-137.
- Polshettiwar, V. and Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12(5), 743-754.
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Kadier, A., Takriff, M. S., and Hassan, N. S. M. (2017). One-pot sol–gel synthesis of Ni/TiO₂ catalysts for methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes. *international journal of hydrogen energy*, 42(26), 16495-16513.
- Regalbuto, J. (2006). Catalyst preparation: science and engineering. *CRC Press*.
- Retnamma, R., Novais, A. Q., and Rangel, C. M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9772-9790.
- Richardson, J. T. (1992). *Principles of catalyst development*. Springer.

- Rizhi, C. H. E. N., Yan, D. U., Weihong, X. I. N. G., and Nanping, X. U. (2006). The effect of titania structure on Ni/TiO₂ catalysts for p-nitrophenol hydrogenation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(5), 665-669.
- Rusman, N. A. A. and Dahari, M. (2016). A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12108-12126.
- Saçak, M. (1993). *Kimyasal kinetik*. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:17.
- Saka, C., Şahin, Ö., Demir, H., Karabulut, A. and Sarikaya, A. (2015). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis with a Cu–Co-based catalyst: a kinetic study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(9), 956-964.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, 32(9), 1121-1140.
- Santos, D. M. F. and Sequeira, C. A. C. (2011). Sodium borohydride as a fuel for the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3980-4001.
- Satterfield, C. N. (1991). *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. Krieger Publishing Company.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. and Hyde, E. K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 215-219.
- Shang, Y., Chen, R. and Jiang, G. (2008). Kinetic study of NaBH₄ hydrolysis over carbon-supported ruthenium. *international journal of hydrogen energy*, 33(22), 6719-6726.
- Sharma, S. and Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 1151-1158.
- Sherif, S. A. and Goswami, D. Y., Stefanakos, E. K., and Steinfeld, A. (Eds.). (2014). *Handbook of hydrogen energy* (p. 905). New York, NY, USA:: CRC Press.

- Simagina, V. I., Storozhenko, P. A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Larichev, Y. V., ... and Ozerova, A. M. (2008). Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. *Catalysis Today*, 138(3-4), 253-259.
- Singh, S. B. and Tandon, P. K. (2014). Catalysis: a brief review on nano-catalyst. *J Energy Chem Eng*, 2(3), 106-115.
- Singh, S., Jain, S., Venkateswaran, P. S., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K. and Goel, S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 623-633.
- Smith, Z. A. and Taylor, K. D. (2008). *Renewable and alternative energy resources: a reference handbook*. ABC-CLIO.
- Suresh, S. and Sundaramoorthy, S. (2014). *Green Chemical Engineering: An introduction to catalysis, kinetics, and chemical processes*. CRC Press.
- Şahin, Ö., Dolaş, H. and Özdemir, M. (2007). The effect of various factors on the hydrogen generation by hydrolysis reaction of potassium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2330-2336.
- Şahin, Ö., Saka, C., Baytar, O. and Hansu, F. (2013). Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Power Sources*, 240, 729-735.
- Tamboli, A. H., Chaugule, A. A., Sheikh, F. A., Chung, W. J. and Kim, H. (2015). Synthesis and application of CeO₂-NiO loaded TiO₂ nanofiber as novel catalyst for hydrogen production from sodium borohydride hydrolysis. *Energy*, 89, 568-575.
- Thomas, J. M. and Thomas, W. J. (2014). *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. and Kalpaklı, Y. (2013). General Principles Of Sol-Gel. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Veziroglu, T. N. (2007). 21st Century's energy: hydrogen energy system. In *Assessment of hydrogen energy for sustainable development* (pp. 9-31). Springer, Dordrecht.
- Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M. and Revankar, S. (2008). Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *Journal of Power Sources*, 179(1), 335-339.

- Wei, L., Ma, M., Wang, D., Wang, Q., Lu, Y. and Zhang, S. (2018). Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride using TiO₂ supported Ru nanocatalysts prepared by photocatalytic reduction. *Functional Materials Letters*, 11(04), 1850079.
- White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H. and Macquarrie, D. J. (2009). Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(2), 481-494.
- Xu, D., Zhang, H. and Ye, W. (2007). Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst. *Catalysis Communications*, 8(11), 1767-1771.
- Zhang, Q., Wu, Y., Sun, X. and Ortega, J. (2007a). Kinetics of catalytic hydrolysis of stabilized sodium borohydride solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(4), 1120-1124.
- Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S. and Gore, J. P. (2007b). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 164(2), 772-781.
- Zhang, X., Heinonen, S. and Levänen, E. (2014). Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. *Rsc Advances*, 4(105), 61137-61152.
- Zohuri, B. (2019). *Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future*. Springer.
- Züttel, A., Borgschulte, A. and Schlapbach, L. (2008). Hydrogen as a future energy carrier. Wiley, Weinheim.
- Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, P. and Emmenegger, C. (2003). LiBH₄ a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources*, 118(1-2), 1-7.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fahriye DÖNMEZ
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Bursa, 1993
E-posta : fahriyedonmez@eskisehir.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi

2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği

2015, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri

- 2018, Sözlü Bildiri, Fahriye Dönmez, Nezihe Ayas, Effect of Ru/C and Ni/TiO₂ on the Hydrogen Generation from Metal Hydrides, ICEMA, 2018 3rd International Conference on Energy Materials and Applications, May 9-11, 2018, Zamora, Spain.
- Dönmez, F. and Ayas, N. (2018). Effect of Ru/C and Ni/TiO₂ on the Hydrogen Generation from Metal Hydrides. Journal of Clean Energy Technologies, vol. 6, no. 5, pp. 361-365.
- Mikroalg Yağı, Gliserol ve Biyoetanolün Buhar Reforming Yöntemi ile Hidrojence Zengin Gaz Ürün Eldesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 2018-
- Metal Hidrürlerden Hidrojen Üretiminde Kullanılacak Nano Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu, Araştırmacı, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Destek Projesi, Araştırmacı, 2017-