

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AMONYAK BORAN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN UYGUN
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Fikret YILDIZ
I.DANIŞMAN: Dr.Öğr.Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI
II. DANIŞMAN: Doç.Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

VAN - 2019

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AMONYAK BORAN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN UYGUN
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Fikret YILDIZ

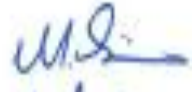
Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-6571
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Hilal Çelik KAZICI danışmanlığında, Fikret YILDIZ tarafından sunulan "Amonyak Boranın Hidrolizinden Hidrojen Eldesi İçin Uygun Katalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Optimizasyonu" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 02 / 08 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza: 

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

İmza: 

Üye :Doç. Dr. Mehmet Salt İZGİ

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02/08/2019 tarih ve 2019/43-F sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. MEHMET GÜLCAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Fikret YILDIZ



ÖZET

AMONYAK BORAN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN UYGUN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE OPTİMİZASYONU

YILDIZ, Fikret

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

I. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

II. Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

Ağustos 2019, 65 Sayfa

Bu çalışmada, aktif karbon (AC) destekli palladyum, kobalt ve gümüş nano parçacık (PdCoAg/AC) katalizörleri, sodyumborhidrürün (NaBH_4) indirgenmesiyle hazırlandı ve X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi çeşitli tekniklerle karakterize edildi. PdCoAg /AC katalizörü, düşük sıcaklıklarda bile amonyak boran (AB) 'nin hidrolizinde aktiftir. Tek metalli (Pd) ve iki metalli (PdCo) nano partiküller ile karşılaştırıldığında, bu üç metalli (PdCoAg) yapı AB hidrolizi için büyük ölçüde artan katalitik etkinlik göstermiştir. 25°C 'de, 2 mmol AB ve 50 mg PdCoAg/AC katalizör kullanılarak yapılan deneyde hidrojen üretim hızı (HG) $4666.66 \text{ mL dak}^{-1}\text{g}^{-1}$ olarak belirlendi. Bu çalışmada aynı zamanda AB'nin katalitik hidrolizi için gereken aktivasyon parametreleri E_a , ΔH ve ΔS sırasıyla, 26.84 kJmol^{-1} , 29.42 kJmol^{-1} ve $-108.42 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak belirlendi. Ek olarak, bu çalışma (Pd: Co: Ag molar oranı = 6: 2: 2) olan Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/AC katalizörünün toplam çevrim frekansını (TOF) 6624 sa^{-1} lik olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada ayrıca AB'den hidrojen (H_2) üretiminin PdCoAg/AC üzerinden optimizasyonu, cevap yüzeyi yöntemi (CYY-RSM) kullanılarak incelenmiştir

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Amonyak boran, Cevap yüzey yöntemi, Heterojen katalizör, Hidrojen, Hidroliz, Palladyum kobalt gümüş nanopartikülleri



ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MULTIMETALLIC NANOCATALYST AND FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM AMMONIA BORANE IN LIQUID PHASE

YILDIZ, Fikret

M.Sc. Thesis, Chemistry Engineering Department

1st Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

2nd Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

August 2019, 65 Pages

In this study, activated carbon (AC) supported palladium, cobalt and silver nanoparticle (PdCoAg/AC) catalysts were prepared by in situ reduction of sodium borohydride (NaBH₄) and characterized by various techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The PdCoAg/AC catalyst is active in the hydrolysis of ammonia-borane (AB) even at low temperatures. Compared with mono- (Pd) and bi-metallic (PdCo) nanoparticles, this trimetallic (PdCoAg) structure showed greatly increased catalytic activity for AB hydrolysis. In the experiment carried out at 25 °C, 2 mmol AB and 50 mg PdCoAg / AC catalyst, the hydrogen production rate (HG) was determined to be 4666.66 mL min⁻¹g⁻¹. The activation parameters (E_a, ΔH and ΔS) in the catalytic hydrolysis of AB were obtained 26.84 kJmol⁻¹, 29.42 kJmol⁻¹ and -108.42 Jmol⁻¹K⁻¹, respectively. In addition, the study showed that Pd_{0.6}Co_{0.2}CAg_{0.2}/AC (Pd:Co:Ag atomic ratio=6:2:2) showed the total turnover frequency (TOF) value of 6624 h⁻¹.

In this study, additionally the optimization of hydrogen (H₂) production by AB over PdCoAg/AC was investigated using response surface methodology (RSM).

Keywords: Activated carbon, Ammonia borane, Heterogeneous catalysis, Hydrogen, Hydrolysis, Palladium cobalt silver nanoparticles, Response surface methodology



ÖN SÖZ

Çalışmalarım boyunca bana ışık tutan, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyen birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI hocama minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım, Sayın Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK ve Sayın Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bana yardım ve destek veren Sensör Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Fırat Salman, Arzu Yıldırım, Gülşen Nişo ve Müge Yayla'ya çok teşekkür ederim.

Bu çalışma; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2018-6571) tarafından desteklenmiştir.

2019

Fikret YILDIZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji	3
1.1.1.Dünya'da ve Türkiye'de enerji politikaları	4
1.2. Alternatif Enerji Kaynakları.....	9
1.2.1. Güneş enerjisi	9
1.2.2. Rüzgar enerjisi	9
1.2.3. Jeotermal enerji	11
1.2.4. Hidrojen enerjisi	12
1.3. Hidrojen Enerji Sistemleri ve Özellikleri	13
1.3.1. Hidrojen elementi	13
1.3.2. Hidrojenin depolanması	15
1.4. Amonyak Boranın Özellikleri ve Katalitik Hidrolizi	16
1.4.1. Amonyak boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
1.4.1. Amonyak boranın hidrolizi	17
1.4.2. Yakıt pili uygulamaları	18
1.5. Katalizörler.....	19
1.5.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	21
1.5.2. Katalizör Sentez Yöntemleri.....	22
1.5.3. Cevap yüzey yöntemi	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	29

	Sayfa
3.1.2. Deney Düzeneği	29
3.1.3. Kullanılan Çözeltiler	30
3.2. Deneysel Çalışmalar	31
3.2.1. Katalizörün Hazırlanması	31
3.2.2. Katalizörün Karakterizasyonu	32
3.2.3. Hidrojen Üretim Testi	32
3.2.4. AB'nin Hidrolizi İçin Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	32
3.2.5. Merkezi Kompozit Tasarım Deney Tasarımı	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Katalizör Karakterizasyonu.....	35
4.2. Tekli, İkili ve Üç Metalli AC Bazlı Katalizörlerin Karşılaştırılması	43
4.3. Farklı Molar Oranı Etkisi	44
4.4. Katalizör Miktarının Etkisi	45
4.5. AB Konsantrasyonunun Hidrojen Üretim Etkisi.....	46
4.6. PdCoAg / AC Katalizörünün Hidroliz Kinetiği.....	48
4.7. PdCoAg / AC'nin Tekrar Kullanılabilirliği	50
4.8. MKT'ye Dayalı Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	51
4.9. Sayısal Analiz ile Optimizasyon İşlemi	55
5. SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZ GEÇMİŞ.....	65

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. 1. Ülkelerin birincil enerji tüketimi.....	7
Çizelge 1. 2. 2017 yıl sonunda ülkelerin enerji kaynaklarına göre birincil enerji tüketimi.	8
Çizelge 1. 3. Bazı ülkelerin son 5 yıllık güneş enerjisi üretimi.....	10
Çizelge 1. 4. Bazı ülkelerin son 5 yıllık rüzgar enerjisi üretimi.....	11
Çizelge 1. 5. Bazı ülkelerin son 5 yıllık jeotermal enerjisi üretimi.....	12
Çizelge 1. 6. Hidrojenin temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri.	15
Çizelge 1. 7. Amonyak boranın genel kullanım alanları.	18
Çizelge 1. 8. Yakıt pillerinin çeşitleri.	19
Çizelge 3. 1. Tasarım için seçilen bağımsız parametreler.	34
Çizelge 4. 1. Pd, Ag ve Co XPS sonuçları.	43
Çizelge 4. 2. MKT deney verileri ve karşılık gelen sonuçlar.	52
Çizelge 4. 3. H ₂ üretim hızı için ANOVA sonuçları.....	53
Çizelge 4. 4. H ₂ üretim hızı değerlerinin öngörülen ve deneysel optimum sonuçlarının karşılaştırılması.	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması.....	6
Şekil 1. 2. Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında aktivasyon enerji değişimi.....	20
Şekil 3. 1. Deney düzeneği şematik görünümü.	29
Şekil 4. 1. Ag/AC, Co/AC ve Pd/AC'nin XRD kırınım deseni.	36
Şekil 4. 2. PdCo/AC ve PdCoAg/AC'nin XRD kırınım deseni.....	37
Şekil 4. 3. Pd / AC (a, b), PdCo / AC (c, d) ve PdCoAg / AC (e, f) SEM görüntüleri. ...	38
Şekil 4. 4. Pd/AC katalizörünün EDX spektrumu.....	39
Şekil 4. 5. PdCo/AC katalizörünün EDX spektrumu.....	39
Şekil 4. 6. PdCoAg/AC katalizörünün EDX spektrumu.....	40
Şekil 4. 7. TEM görüntüleri ve PdCoAg/AC'nin partikül büyüklüğü.	41
Şekil 4. 8. PdCoAg / AC'nin oksidasyonun XPS görüntüsü.	42
Şekil 4. 9. AC destekli mono, bi ve trimetalik katalizörlerin AB'nin hidrolizine etkisi.	44
Şekil 4. 10. Katalizörün atomik oranın AB'nin hidrolizine etkisi su içinde	45
Şekil 4. 11. Katalizör miktarının AB'nin hidrolizine etkisi	46
Şekil 4. 12. AB konsantrasyonunun hidrojen üretimine etkisi	47
Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklarda AB'nin hidrolizinin zamana karşı grafiği.....	48
Şekil 4. 14. Pd _{0.6} Co _{0.2} Ag _{0.2} / AC nanopartiküller tarafından katalize edilen AB'nin hidrolizi için Arrhenius grafiği.....	49
Şekil 4. 15. Pd _{0.6} Co _{0.2} Ag _{0.2} / AC nanopartiküller tarafından katalize edilen AB'nin hidrolizi için Eyring eğrisi.....	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 16. Pd _{0.6} Co _{0.2} Ag _{0.2} / AC katalizörünün tekrar kullanıma karşılık hidrojen üretim hızı grafiği.....	51
Şekil 4. 17. Gerçek ve tahmini H ₂ üretim hızı arasındaki bağıntı.	54
Şekil 4. 18. H ₂ üretim hızı üzerine eş zamanlı etkileşimi gösteren 3D yanıt yüzey grafikleri, (a) katalizör miktarı ve AB konsantrasyonu, (b) sıcaklık ve AB konsantrasyonu.....	55



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
kJ/kg	Birim Başına Düşen Enerji
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molarite
mM	Milimolar
sa	Saat
nm	Nanometre
Pd	Palladyum
Na	Sodyum
B	Bor
H	Hidrojen
pm	Pikometre
g	Gram
dak	Dakika

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Amonyak Boran
AC	Activated Carbon(Aktif Karbon)
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi (ResponseSurfaceMethodology)

Kısaltmalar

Açıklama

EDX	Energy Dispersive X-Ray (X Işını Spektroskopisi)
HG	Hidrojen Üretim Hızı
IRENA	International Renewable Energy Agency
KN	Karbon Nitrür
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
MTEP	Milyon Ton Eşdeğeri Petrol
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TOF	Turnover Frequency (Toplam Çevrim Sayısı)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X-ray powder diffraction (X Işını Difraksiyonu)
ICP	Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)

1. GİRİŞ

Toplumların refahı açısından bir zorunluluk haline gelen ve gelişmişlik göstergelerinden biri sayılan enerji tüketimi, artan dünya nüfusu ve teknolojik gelişmeler ile birlikte daha da artmıştır. Elbetteki enerjiye olan bu talep artışının tek sebebi sadece büyüyen dünya nüfusu değildir. Buna paralel olarak makine ve ekipman çeşitliliğinin artması, toplumların artan talep iştahı, enerji dağıtım hatlarının belli merkezler yerine kırsala aktarımının sağlanmış olması, enerjinin ülkelerin güvenliği açısından vazgeçilmez bir argüman haline dönüşmesi, ayrıca pazarlanabilir bir ürün olması da bu talebi arttırmıştır.

İktisadi açıdan piyasalarda bir mal veya hizmete talep arttıkça, bu talebi karşılamak için arzında artması beklenir (Keynes, 1936). Serbest piyasa ekonomisinde talebin arzdan fazla olması mal veya hizmetlerin fiyatını arttırmakta, diğer bir deyişle mal veya hizmete erişimde bir rekabet oluşmaktadır. Ülkeler açısından söz konusu yeterli enerjiye erişim olduğunda, bu hem refah düzeyinin korunması ve artırılması açısından hem de ulusal güvenlik açısından ele alınmaktadır. Şirketler açısından karlı bir yatırım alanı olan enerji bireyler açısından ise temel bir ihtiyaç olarak kendini göstermektedir.

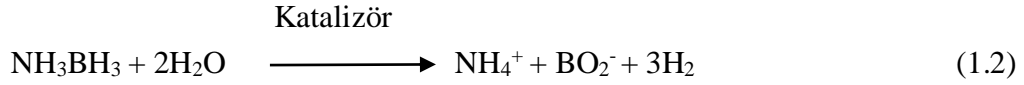
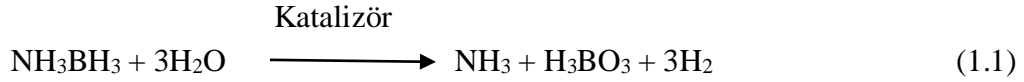
Birinci Dünya Savaşı'nın sonuçları ile birlikte imparatorlukların dağılması ve modern demokrasilerin oluşması ile birlikte, fikirleri daha önce önemsenmeyen ama çoğunlukta olan işçi sınıfının karar alıcılar üzerindeki etkisi, sanayi devrimi ile birlikte artan refahın eğitilmiş bir orta sınıf oluşturması dünya gündemine yeni bir kavram getirmiştir. Bu kavram çevreciliktir. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmının sınırlı miktarda bulunan ve çevreye zararlı emisyonlar oluşturan hidrokarbon yakıtlar olduğu düşünüldüğünde; temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına olan yönelimin sebebi anlaşılacaktır. Ülkemizin enerji alanında dışa bağımlı olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları arayışı daha da önem arz etmektedir.

Alternatif enerji kaynakları bulmaya, bulunan bu enerji kaynaklarının verimli ve ekonomik olarak kullanılmasına yönelik arayışlarla beraber güneş, rüzgar, gelgit, biokütle ve jeotermal enerji ile birlikte hidrojen enerjisi de vaat veren üzerinde çalışılması gereken bir konu olarak önümüze gelmektedir.

Hidrojenin geleceğin enerjisi olarak kabul görmeye başlamasında güvenilir, sürdürülebilir, temiz ve verimli olmasının yanı sıra çevresel uygunluğu da önemli bir nedendir. Bu özellikler bir enerji sisteminden beklenen şartları günümüz koşullarında sağlamaktadır. Hidrojen yüksek enerji yoğunluğu ($142 \times 10^3 \text{kJ/kg}$), yüksek ısı dönüşümü, yenilenebilir ve sınırsız olması, oksijen ile yandığında çevreye zararlı emisyonlar oluşturmaması, hem sabit bir üretim tesisinden elde edilecek enerji üretimine izin vermesi hem de taşıtlarda kullanılabilmesi açısından alternatif enerji kaynakları içerisinde avantajlı bir konuma sahip olmaktadır. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yakıt pillerinin geliştirilmesiyle eş zamanlı olarak hidrojenin depolanması, üretim yöntemleri ve teknolojileri de geliştirilmektedir. Yakıt hücrelerinin elektrik enerjisi çevriminde kullanacağı hidrojen güvenli şekilde depolanabilmeli veya başka bir kaynaktan üretilebilir olmalıdır (Riis ve Hagen, 2006; Metin ve ark., 2009).

Enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılabilmesi için, düşük yoğunluğundan kaynaklanan dezavantajlarını elimine edebilecek depolama sistemlerinden öne çıkanlar karbon nano tüplerde veya metal hidrür bileşiklerinde adsorblanmasıdır. Böylelikle gaz formunda kaplayacağı büyük hacim ve sıvılaştırma için gereken yüksek basınç ve düşük sıcaklıkların maliyet ve güvenlik sorunları ortadan kalkmış olacaktır (Riis ve Hagen, 2006; Kılınç., 2008).

Taşıtlarda hidrojen enerjisinin kullanımında bu hidrürlerden, sodyumborhidrür ve amonyak boran (AB) katı hidrojen depolama malzemeleri olarak gelecek vaat etmektedir. Bu iki malzeme karşılaştırıldığında AB bünyesinde sodyum borhidrürden daha fazla hidrojen bulundurmaktadır (teorik olarak, sodyumborhidrür kütlece %10.8 H_2 , AB kütlece %19.6 H_2 içerir). Sodyum borhidrürün sulu çözeltisi kararlı değildir bir baz eklenerek kararlı yapıya kavuşturulurken, AB sodyum borhidrüre kıyasla daha kararlı ve bir çözelti içerisinde daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu belirgin özelliklerinden dolayı AB yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojenin sağlanması için kullanılabilir. AB ayrıca yanıcı, patlayıcı değildir. AB çözeltisinin bir katalizör ile desteklenmiş hidrolizi sonucunda, "Eş. 1.1" veya "Eş. 1.2" de görüldüğü gibi teorik olarak toplam 3 mol H_2 gazı elde edilir (Rakap ve Özkar, 2006; Metin ve ark., 2009; Şimşek, 2013).



Böylelikle taşıtlarda ivmeli hareket için gerekli olan H₂ gazı üretimi kontrollü ve hızlı bir şekilde sağlanmış olur. Hidroliz yöntemi ile H₂ üretimi katalizörün aktif maddesine ve yüzey alanına bağlıdır. Katalitik hidroliz tepkimesinde katalizörün cinsi ve yapısı kimyasal hidrürlerden H₂ üretimi üzerine yapılan pek çok çalışmanın temelini oluşturmaktadır (Şimşek, 2013).

Kazıcı ve ark., (2019) tarafından bildirildiğine göre bu çalışmalarda AB'nin hidrolizi için etkin bir katalizör sentezlemekte aktif madde olarak Fe, Co, Ni-CeO_x, Cu, Pd, Pt, gibi geçiş metalleri ve bunların NiRu, NiFe, NiMo, CuRu, CoNi, PdPt, NiPt, CoFe, CuFe, gibi iki metalli bileşikleri ile AuCo, CoB alaşımları ve üç metalli CuCoMo nano parçacıkları kullanılırken destek maddesi olarak aktif karbon, grafen, silika, gibi birçok malzeme kullanılmıştır. Bu metaller arasında nikel, kobalt ve palladyumun diğerlerine nazaran daha etkili olduğu belirtilmiştir (Petersson, 2000; Chandra ve Xu, 2006; Yan ve ark., 2008; Umesaki ve ark., 2009; Aranishi ve ark., 2011; 2013; Sun ve ark., 2011; Aijaz ve ark., 2012; Chen ve ark., 2012; Amali ve ark., 2013, Lai ve ark., 2013; Lu ve ark., 2013; Qiu ve ark., 2013; Akbayrak ve ark., 2014; Cao ve ark., 2014; Feng ve ark., 2014; Yang ve ark., 2014; Qilu ve ark., 2016; 2018; İzgi ve ark., 2018; Wei ve ark., 2018).

Bu çalışmanın amacı AB'nin katalitik hidrolizi için yüksek etkili ve düşük maliyetli heterojen bir katalizör geliştirmektir.

1.1. Enerji

Enerji en basit hali ile iş yapabilme yeteneğidir. İnsanoğlunun yaşam belirtisi göstermesinden itibaren son nefesini verdiği ana kadar yaşamının görünmez bir parçasıdır. Evren - zaman ikilisin olduğu her yere sızan, çevremizde olup biten her olayın ya sebebi ya da sonucu olan enerji, ilk çağlardan günümüze insanoğlunu ve medeniyetleri şekillendirmiştir. Yeryüzüne ulaşan güneş ışınları, yaşamın devamı için zorunlu olan binlerce enzimin çalışması için gerekli minimum sıcaklığı sağlayarak çevreyi ve sınırları belirleyerek dünya üzerindeki yaşamı her zaman şekillendirmiştir.

Ateşin bulunmasına kadar olan zaman diliminde insanoğlunun yapabildikleri kendi metabolizmasının gücüyle sınırlanmıştır. Hayvanların evcilleştirilmesi ve ateşin bulunması, metallerin ve diğer dayanıklı malzemelerin üretilmesi için ateşin kullanılması ilk enerji geçişi olmuştur. İkinci geçiş ancak birkaç bin yıl sonra başlamıştır ve ilki kadar evrensel değildir. Bazı geleneksel toplumlar, kas gücünü su çarkları ve yel değirmenleri ile değiştirdiler. Üçüncü büyük enerji geçişi insanlık tarihi dikkate alındığında çok kısa bir zamana karşılık gelen birkaç yüzyıl önce başlamıştır. Motorları ve mekanik parçaları hareket ettirmek için fosil yakıtlar kullanıldı. Bu geçiş 20. yüzyılda Avrupa'dan diğer ülkelere yayılmış ise de Afrika'nın bazı ülkelerinde hala tamamlanamamıştır.

Dünyanın ilk elektrik üretim istasyonlarının Londra'da ve New York'ta devreye alındığı 1882'de en son enerji geçişi yaşandı. O zamandan beri, tüm ülkeler fosil yakıtları tüketerek elektrik enerjisi elde etme yarışına girdiler. 1950'lerin ortalarından itibaren nükleer enerji ve daha sonrada temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarına yönelim gitgide artmıştır. Günümüzde enerji üretimi, dağıtımı, kullanımı, akışı ve dönüşümleri insanoğlunu hala cezbeden dinamik bir konu olmaya devam etmektedir (Smil, 1994; Özsaçmacı, 2016).

1.1.1.Dünya'da ve Türkiye'de enerji politikaları

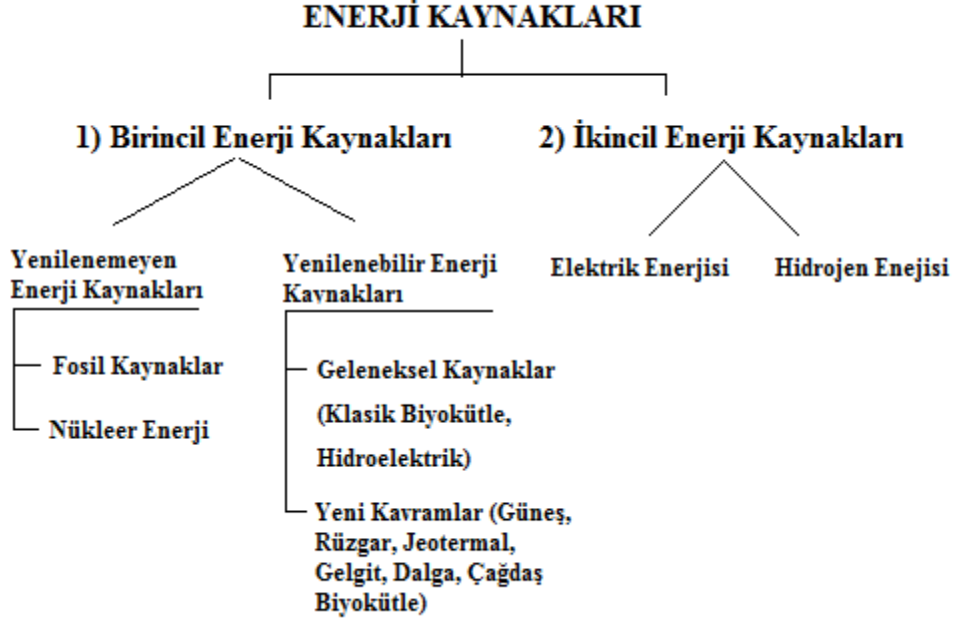
Enerji medeniyetimizin hem gelişiminin hem de devamlılığının temel yapılarından birini oluşturmaktadır. Kişi başına harcanan enerji, kalkınmanın ve gelişmişliğin önemli bir göstergesidir (Varınca ve Gönüllü, 2006). Sanayi devrimi ile daha belirgin hale gelen enerji kaynakları, üretimi, dağıtımı ve hatta dağıtım güzergâhları üzerinde söz hakkının olmasını isteyen devletlerarasında bir rekabet konusu olmuştur.

Sadece gelişmenin yeterli olmadığı gelişmenin hızına da yetişmemiz gereken dünyamızda kısıtlı fosil kaynakların hızla tüketilmesi ve çevre üzerinde yarattığı tahribat nedeniyle çevreye uyumlu ve yenilenebilir kaynakların araştırılması ve geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır (Özsaçmacı, 2016). Ülkeler kendi öz kaynaklarının ve teknolojilerin yeterli olduğu alanlara öncelik vermektedirler. Coğrafi konumu, jeolojik yapısı, ekolojik koşulları yenilenebilir enerji kaynakları için uygun

lkeler, retim için gereken malzeme, ekipman ve teknolojiyi satın alma yoluna gitmektedirler. Buda ülkelerin sadece bu kaynaklara sahip olmasının yeterli olmadığı aynı zamanda gereken teknoloji ve bilgiye de sahip olması gerektiği anlamına gelmektedir.

Türkiye'nin enerji ve doğal kaynaklara olan ihtiyaı, gelişmekte olan ülkelerden olması, ekonomik büyüme ve nüfus artışı sebebiyle artmaktadır. Türkiye 2000'li yıllardan bu yana yıllık %5.5'lik büyüme rakamıyla OECD yeleri içerisinde elektrik tüketimi en hızlı artışı gösteren ülke olmuştur. Türkiye'nin kurulu elektrik üretim gücü Ocak 2019 itibarıyla 88GW'ı aşmış olup, bu rakam ülkemizin kurulu elektrik gücünün son 15 yılda kendini 3'e katladığını göstermektedir. Türkiye enerji talebini karşılamak amacıyla yapılan ithalatı azaltmak için enerji teknolojileri bağlantılı Ar-ge çalışmalarının ve yerli ve yenilenebilir enerji payının arttırılması, enerji sepetinin çeşitlendirilmesi ve enerji üretim, dağıtım ve kullanımında evre kaygılarının dikkate alınmasını hedef olarak belirlemiştir. Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarının erişimine verdiği önemin bir ifadesi olarak, 26 Ocak 2009 tarihinde Almanya'nın Bonn şehrinde yapılan konferans sonunda imzalanan anlaşmayla, Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'nın (IRENA) kurucu yesi olmuştur (Anonim, 2019).

Yerküredeki enerji kaynaklarının tamamı insanlığa farklı şekillerde hizmet etmektedir. İklimlerdirme, nakliye veya elektrik enerjisi üretiminde kullanılırlar. Bu kaynakların basit bir sınıflandırması şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1. 1. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması (Alcaraz ve ark., 2015).

Birincil enerji kaynakları: Birincil enerji kaynakları kendi aralarında yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak ikiye ayrılabilir. Petrol, doğal gaz ve kömür fosil yakıtlar olarak yenilenmeyen enerji kaynakları altında sınıflandırılabilir. Nükleer enerji de yenilenemeyen enerji kaynaklarından birisidir. Birincil enerji kaynaklarından olan yenilenebilir enerji kaynakları da geleneksel kaynaklar ve alternatif enerji kaynakları olarak da adlandırılan yeni kavramlardır (Alcaraz ve ark., 2015).

2011 - 2017 yılları arasında en fazla birincil enerji kaynağı tüketen ilk 20 ülke ve diğer ülkelerin toplam tüketimi verilmiştir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1. 1. Ülkelerin birincil enerji tüketimi (Anonim, 2019).

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
ÇİN	2.690	2.799	2.907	2.974	3.010	3.047	3.132
AMERİKA	2.217	2.161	2.221	2.246	2.227	2.228	2.235
HİNDİSTAN	571	600	624	667	687	722	754
RUSYA	692	695	684	690	677	690	698
JAPONYA	478	475	471	457	453	451	456
KANADA	323	320	332	335	331	339	349
ALMANYA	317	321	331	317	323	328	335
GÜNEY KORE	273	276	277	279	285	292	296
BREZİLYA	277	284	294	302	299	293	294
İRAN	229	230	241	255	254	260	275
SUUDİ ARABİSTAN	220	233	234	251	259	264	268
FRANSA	247	247	250	241	242	239	238
İNGİLTERE	202	205	204	192	194	192	191
MEKSİKA	183	184	186	185	182	195	189
ENDONEZYA	165	173	178	166	165	167	175
TÜRKİYE	115	122	122	126	138	144	158
İTALYA	171.0	164.6	158.0	149.1	152.2	153.8	156.0
AVUSTRALYA	133.5	132.0	132.9	135.1	138.0	139.5	139.4
İSPANYA	143.8	143.0	135.7	133.3	135.3	136.7	138.8
TAYLAND	109.1	116.7	118.7	122.1	124.9	126.9	129.7
DİĞER ÜLKELER	9754.5	9882.2	10098.9	10221.2	10276.2	10409.5	10608.6
TOPLAM (MTEP)	12414.4	12589.0	12829.3	12953.9	13060.2	13258.5	13511.2

Birincil enerji tüketim artışı, 2013'ten beri en hızlı büyüme oranı ile 2017'de ortalama % 2.2 olmuştur. 2016 yılında % 1.2'lik bir büyüme gerçekleşirken 10 yıllık ortalama % 1.7 olmuştur. En büyük artış doğal gazda daha sonra sırasıyla yenilenebilir enerji ve petrolde gerçekleşmiştir. Çin'in enerji tüketimi 2017'de %3.1 ile son 17 yıl üst üste büyüyerek enerji pazarındaki en büyük tüketici konumuna gelmiştir (Anonim, 2019).

Çizelge 1. 2. 2017 yıl sonunda ülkelerin enerji kaynaklarına göre birincil enerji tüketimi (Anonim, 2019).

	Petrol	Doğal Gaz	Kömür	Hidroelektrik	Yenilenebilir	Toplam
ÇİN	608	207	1.893	262	107	3.132
A.B.D	913	636	332	67	95	2.235
HİNDİSTAN	222	47	424	31	22	754
RUSYA	153	365	92	41	0	698
JAPONYA	188	101	121	18	22	456
KANADA	109	100	19	90	10	349
ALMANYA	120	78	71	4	45	335
GÜNEY KORE	129	42	86	1	4	296
BREZİLYA	136	33	17	84	22	294
İRAN	85	184	1	4	0	275
SUUDİ ARABİSTAN	172	96	0	0	0	268
FRANSA	80	38	9	11	9	238
İNGİLTERE	76	68	9	1	21	191
MEKSİKA	87	75	13	7	4	189
ENDONEZYA	77	34	57	4	3	175
DİĞER AFRİKA ÜLK.	95	36	6	26	2	165
TÜRKİYE	49	44	45	13	7	158
DİĞER AVRUPA ÜLK.	61	26	36	15	11	158
İTALYA	61	62	10	8	15	156
AVUSTRALYA	52	36	42	3	6	139
DİĞER ÜLKELER	3.474	2.307	3.283	690	406	10.662
TOPLAM (MTEP)	4621.9	3156.0	3731.5	918.6	486.8	13511.2

İkincil enerji kaynakları: İkincil enerji kaynakları; birincil enerji kaynaklarından dönüştürülebilen, petrol türevleri, benzin, motorin, sıvılaştırılmış petrol gazı ve elektrik gibi enerji kaynaklarıdır (Alcaraz ve ark., 2015). İkincil enerji kaynakları üretilirken büyük ve karmaşık tesisler olan termik santraller ve rafineriler gibi tesislerde toplam maliyetleri arttıran ve dönüşüm kayıpları kaçınılmazdır. Bundan dolayı ikincil

kaynaklar birincil kaynaklara göre daha yüksek fiyatlar ile arz edilmektedir (Türkyılmaz, 2011).

1.2. Alternatif Enerji Kaynakları

Alternatif enerji kaynakları hidrokarbon potansiyele dayanmayan temiz enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynakları her coğrafyada farklı oranlarda bulunur. Kuşkusuz en temel alternatif enerji, tasarruf veya yalıtım ile üretilen enerjidir. Güneş, biokütle, rüzgar biyogaz ve hidrojen bu enerji gurubunda gösterilebilir (Li ve Sumathy, 2000).

1.2.1. Güneş enerjisi

2017 yılında güneş enerjisi üretimi 30 MTEP artmıştır. Özellikle Asya-Pasifik ülkelerin bu artışta önemli bir rolü bulunmaktadır. Çizelge 1.3'te bazı ülkelerin son 5 yıllık güneş enerjisi üretimi verilmiştir (Anonim, 2019).

1.2.2. Rüzgar enerjisi

Güneş enerjisinin bir fonksiyonu olan rüzgâr enerjisi güneş enerjisinin kinetik enerjiye dönüşmüş şeklidir. Güneşin yaydığı enerjinin çok az bir kısmı yeryüzüne erişebilmektedir. Yinede bu miktar insanoğlunun tüketiminin yaklaşık 15000 katı kadardır. Tahmini olarak $1,5 \times 10^{16}$ MJ olduğu değerlendirilmektedir. Güneş kaynaklı bu enerjinin yaklaşık %1-2'si rüzgâr enerjisine dönüştürülebilmektedir. Günümüzde rüzgar enerjisinin temelde yer seviyesi ile 100 m yükseklik arasında olan kısımdan istifade edilebilmektedir (Karadeli, 2001).

2017 yılında rüzgar enerjisi üretimi 32 MTEP artarak yenilenebilir enerji kaynaklarının %40'nı oluşturmuştur. Özellikle Asya-Pasifik ülkeleri, Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinin ciddi yatırımlar yaptığı belirtilmektedir. Çizelge 1.4'te bazı ülkelerin son 5 yıllık rüzgar enerjisi üretimi verilmiştir (Anonim, 2019).

Çizelge 1. 3. Bazı ülkelerin son 5 yıllık güneş enerjisi üretimi (Anonim, 2019).

	2013	2014	2015	2016	2017
ÇİN	17.740	28.380	43.530	78.000	131.000
AMERİKA	12.079	18.317	25.674	40.400	51.000
JAPONYA	13.599	23.339	34.150	42.000	49.000
ALMANYA	36.710	37.900	39.224	40.716	42.394
İTALYA	18.198	18.606	18.915	19.291	19.700
HİNDİSTAN	1.283	3.290	5.168	9.418	19.047
İNGİLTERE	2.937	5.528	9.535	11.899	12.760
FRANSA	4.748	5.702	6.605	7.125	8.000
AVUSTRALYA	3.226	4.088	5.109	5.950	7.200
İSPANYA	5.354	5.376	5.425	5.453	5.600
GÜNEY KORE	1.555	2.481	3.493	4.400	5.600
BELÇİKA	3.058	3.153	3.250	3.516	3.800
TÜRİYE	18	58	266	800	3.400
KANADA	1.272	1.904	2.579	2.688	2.900
HOLLANDA	723	1.123	1.560	2.047	2.900
TAYLAND	824	1.299	1.420	2.449	2.700
YUNANİSTAN	2.579	2.596	2.604	2.604	2.604
DİĞER AVRUPA	1.204	1.452	1.719	2.023	2.551
ŞİLİ	15	242	576	1.603	2.110
ÇEK CUMHURİYETİ	2.064	2.068	2.075	2.068	2.061
DİĞER ÜLKELER	129186	166.902	212.876	284.450	376.327
TOPLAM (MW)	137260	178090	226907	302782	399613

Çizelge 1. 4. Bazı ülkelerin son 5 yıllık rüzgar enerjisi üretimi (Anonim 2019).

	2013	2014	2015	2016	2017
ÇİN	76.731	96.819	131.598	148.983	164.061
AMERİKA	61.292	66.146	72.573	81.287	87.544
ALMANYA	33.477	38.614	44.580	49.586	55.876
HİNDİSTAN	20.150	22.465	25.088	28.700	32.878
İSPANYA	22.958	22.975	22.938	23.025	23.120
İNGİLTERE	11.282	13.074	14.315	16.217	19.836
FRANSA	8.164	9.337	10.324	11.761	13.559
KANADA	7.813	9.684	11.214	11.972	12.313
BREZİLYA	2.202	4.888	7.633	10.124	12.293
İTALYA	8.561	8.703	9.162	9.410	9.662
İSVEÇ	4.474	5.524	6.128	6.594	6.820
TÜRKİYE	2.760	3.630	4.503	5.751	6.516
POLONYA	3.441	3.885	5.149	5.796	6.446
DANİMARKA	4.747	4.778	4.966	5.137	5.412
PORTEKİZ	4.557	4.683	4.770	5.049	5.049
AVUSTRALYA	3.489	4.056	4.189	4.327	4.572
HOLLANDA	2.714	2.876	3.402	4.268	4.281
MEKSİKA	1.988	2.510	3.271	3.735	4.213
İRLANDA	2.100	2.322	2.500	2.887	3.425
JAPONYA	2.722	2.840	3.038	3.230	3.399
DİĞER ÜLKELER	285.621	329.809	391.341	437.838	481.274
TOPLAM (MW)	303113	351618	417144	467698	514798

1.2.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yerkabuğunun altında magma kütlesiyle etkileşim halinde olan akışkanların oluşturduğu bir enerji çeşididir. Yeraltına sızan çevresel, denizsel, akarsu ve göl suları burada gözenekli ve geçirimli kayalarda toplanır, tektonizmanın da etkisiyle yerkabuğunun çatlaklı bölgelerinden akışkanlar sayesinde yeryüzüne çıkar. Böylece hidrotermal sistemler oluşur. Yerkabuğu içinde suyun doğal dolaşımına izin

verecek nitelikte fay yoksa buna rağmen ısı birikimi varsa oluşturulacak sondaj kuyuları ile içinde dolaşımı sağlanacak su ile bu enerjiden faydalanmak mümkündür.

Çizelge 1. 5. Bazı ülkelerin son 5 yıllık jeotermal enerjisi üretimi (Anonim 2019).

	2013	2014	2015	2016	2017
A.B.D	3.765	3.757	3.812	3.805	3.719
FİLİPİNLER	1.868	1.918	1.917	1.916	1.928
ENDONEZYA	1.345	1.405	1.435	1.640	1.860
TÜRKİYE	311	405	624	821	1.064
YENİ ZELLANDA	805	971	978	978	978
MEKSİKA	823	813	874	894	919
İTALYA	876	916	916	916	916
İZLANDA	663	663	663	663	708
KENYA	253	450	605	676	676
JAPONYA	537	539	544	544	549
KOSTARİKA	208	208	208	208	208
EL SALVADOR	204	204	204	204	204
NİKARAGUA	160	160	160	160	160
RUSYA	82	82	82	82	82
PAPAU YENİ GİNE	56	56	56	56	56
ŞİLİ	0	0	0	0	48
GUATEMALA	48	48	48	48	48
ALMANYA	30	33	33	39	39
HONDURAS	0	0	0	0	35
PORTEKİZ	29	29	29	29	33
DİĞER ÜLKELER	12.063	12.658	13.188	13.679	14.230
TOPLAM	12134	12725	13258	13751	14305

1.2.4. Hidrojen enerjisi

Hidrojen doğada serbest olarak bulunmazken, tabiatta bileşikler halinde oldukça büyük miktarda bulunur. Bundan dolayı doğrudan bir enerji kaynağı olarak kullanılamaz. Ayrıca hidrojen birincil enerji kaynaklarından veya farklı hammaddelerden elde edilebilmekte ve üretiminde bazı endüstriyel dönüştürme

süreçleri kullanılmaktadır. Bundan dolayı geleceğin alternatif enerji kaynağı olarak görebileceğimiz bir enerji taşıyıcısıdır (Kumbur ve ark., 2001). Hidrojen, verimliliği yüksek ve çevreye zararsız bir yakıt türüdür. Bu iki özellik hidrojenin kullanılmasını özendirilen temel iki nedendir (Ültanır, 1997).

Hidrojen bünyesinde karbon bulundurmadığından fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlara yol açmaz. Hidrojen ısınmadan elektrik üretimine kadar farklı alanların ihtiyacına cevap verebilecek niteliktedir (Kumbur ve ark., 2001).

1.3. Hidrojen Enerji Sistemleri ve Özellikleri

1.3.1. Hidrojen elementi

Hidrojen; Yunanca su yapan anlamına gelen, element sembolü H olan, 1 atom numaralı kimyasal elementtir. Periyodik cetvelde sol üst köşede yer alan hidrojen normal koşullarda kokusuz, tatsız, renksiz oldukça yanıcı iki atomlu gazdır. 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler içinde en hafif olanıdır.

Hidrojenin doğada en yaygın doğal izotopu, nötronsuz protiyumdur. H_2 , pek çok elementle bileşik verebilir, suda ve birçok organik molekülün bünyesinde bulunmaktadır. Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, keşfedilişinden 200 yıl sonra yanabilme özelliğinin farkına varılmış, bilinen en basit ve evrende en çok bulunan elementidir. Havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır.

Yıldızların vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağını oluşturmaktadır. $-252.77^{\circ}C$ 'de sıvı hale getirilebilmektedir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacmine kıyasla düşük olup, sadece 1/700'ü kadar olmaktadır. Hidrojen bütün yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerjiye sahip yakıttır. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Buna rağmen birim enerji başına düşen hacmi yüksektir (Umegaki ve ark., 2009).

Hidrojen gazı, yapay olarak ilk defa T. Von Hohenheim tarafından güçlü asitlerle metallerin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Ancak tepkime sonucu elde edilen bu gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu elde edilen hidrojen tekrar keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish metal asit reaksiyonuyla

elde edilen, havada yanan, yanma ürünü olarak su açığa çıkaran hidrojenin farklı bir element olduğunu tespit etmiştir. 1783'te Antoine Lavoiser Laplace bu gaza hidrojen adını vermiştir (Umegaki ve ark., 2009; Zahmakıran ve ark., 2010).

Elementel hidrojen dünyada az bulunmakta, hafif olması nedeniyle kendine kıyasla daha ağır gazlara göre yerçekimi kuvvetinden kolayca kurtulmaktadır. Bu nedenle dünya atmosferinde hidrojen gazı oranı -1 ppm- oldukça düşüktür (Umegaki ve ark., 2009).

Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri: Hidrojenin havaya göre yoğunluğu 0.07'dir ve bu bakımdan maddelerin en hafifidir. Dolayısıyla gözenekli çeperlerden diğer gazlara göre daha hızlı geçmektedir. Hidrojen helyumdan sonra sıvılaştırılması en zor olan gazdır. Hidrojen atmosfer basıncında -253°C 'de kaynar ve -259°C 'de katılaşmaktadır. Isıyı oldukça iyi iletmektedir (Umegaki ve ark., 2009).

Hidrojen sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girmektedir. Orta kuvvette bir indirgendir. Çok kararlı bileşikler indirgeyememektedir. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. pek çok metal oksidi indirgemektedir (Fakiroğlu ve ark., 2004).

Alkali ve toprak alkali metallerle bileşik oluşturabilen hidrojen ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşmektedir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri vermektedir. Kükürtle 250°C 'de birleşmekte ve azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlamakta, kurşun ve bakır gibi değerli metallerin oksitlerini indirgemektedir (Zahmakıran ve ark., 2010).

Çevresel uygunluk ve ekonomik faktörler: Yakıtın zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, yanma ürünlerinin zehirliliği, patlama enerjisi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından hidrojen en emniyetli yakıttır. Emniyet faktörü benzinde 0.53 ve metanda 0.80 iken hidrojeninde 1'dir (Umegaki ve ark., 2009).

Yakıtların ekonomik olarak birbirine göre değerlendirilmesi efektif maliyete göre yapılır. Efektif maliyet ise iç maliyet ve çevre zararlarını içeren maliyet ile kullanım veriminin fonksiyonudur. Çevre zararlarını içeren uzun soluklu olabilecek dış maliyet ise yeni bir kavramdır. Dış maliyetten yakıtın birim miktarının çevreye verdiği zararın maddi karşılığı anlaşılmalıdır. Ekonomiklik faktörü hidrojeninde 1 iken doğal gaz dışındaki fosil yakıtlarda 0.37-0.61 arasında yer alır. Ancak, doğal gaz günümüz koşullarında hidrojeninden daha ekonomiktir (Fakiroğlu ve ark., 2004).

Çizelge 1. 6. Hidrojenin temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri (Umegaki ve ark., 2009).

Özellikleri	Değer
Atom Numarası	1
Element Serisi	Ametaller
Grup, periyot, blok	1,1,1
Görünüş	Renksiz
Atom Ağırlığı	1.00794(7) g/mol
Elektron Dizilimi	1 s ¹
Enerji Seviyesi Başma Elektronlar	1
Maddenin Hali (0°C, 101.325 kPa)	Gaz
Yoğunluk	0.00008988 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	2.267 g/cm ³
Ergime Isısı	(H ₂) 0.117 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	(H ₂) 0.904 kJ/mol
Isı Kapasitesi	(H ₂) 28.836 (25 °C) J/(mol·K)
Kristal Yapısı	Kübik
Yükseltgenme Seviyeleri	1, -1
Elektronegatifliği	2.20 Pauling ölçeği
İyonlaşma Enerjisi	1312.0 kJ/mol
Atom Yarıçapı	25 pm
Atom Yarıçapı (Hes.)	53 pm
Kovalent Yarıçapı	37.3 pm
Van der Waals Yarıçapı	120 pm

1.3.2. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki farklılıkları giderebilmek için depolanması gerekmektedir. Farklı hidrojen depolama sistemleri vardır. Hidrojenin yoğunluğunun düşük olması depolamada bir dezavantajdır. Endüstride hidrojenin depolanması tuz yatakları ya da basınçlı tanklar yoluyla gerçekleşmektedir (Sherif ve ark., 2005).

Gaz fazında depolama: Hidrojenin endüstriyel olarak en yaygın depolama yöntemi, hidrojeni gaz fazında basınçlı tanklarda depolamaktır. Hidrojen çok hafiftir ve buna bağlı olarak hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Tank içindeki basıncı dengelemek için depolama tanklarının duvarları mukavemetli olmalıdır (Muir ve Yao, 2011). Günümüzde kullanılan metalurjik malzemeler göz önüne alındığında bu mukavemeti

sağlayacak tankların ağır olmasına yol açmaktadır. Bu durum, hidrojenden elde edilecek verimi azaltacak bir etkidir.

Sıvı fazda depolama: Hidrojenin sıvılaştırılması işlemi enerji harcanmasına yol açmaktadır. Sıvılaştırma için kullanılan bu enerji, sıvı hidrojen enerjisinin yaklaşık %30'u kadardır. Kısıtlı depolama hacimlerinin olduğu uzay çalışmalarında hidrojenin sıvılaştırılması işlemiyle üretilen yüksek enerji yoğunluklu bu ürün kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra prototip olarak üretilen bazı taşıtlarda sıvı hidrojen tankları kullanılmaktadır (Sherif ve ark., 2005).

Düşük yoğunluklu olması nedeniyle gaz fazındayken kapladığı hacim fazladır. Hidrojenin gaz halinde kapladığı bu hacmi azaltmanın bir yöntemi, hidrojeni sıvı fazda depolamaktır. Yüksek basınç ve soğutma işleminin aynı anda uygulanması ile bu mümkündür. Sadece basınç yoluyla sıvılaştırma işlemi yapılması durumunda bu basıncın 900 bar olması gerekir. Bu basıncı azaltmak ve ortaya çıkabilecek tehlikeleri de azaltmak için soğutma işlemi de yapılmaktadır (Muir ve Yao, 2011).

Hidrojenin gaz halinden sıvı hale dönüşümü işleminde temel sorun yüksek basınç ve soğutma işlemlerinin maliyeti iken, sıvı depolama işlemi bittikten sonraki temel sorun ise hidrojenin sürekli olarak ortam ısınımlarını alarak gaz fazına geçmesidir. Buda tankların iç basıncının sürekli artmasına yol açar (Muir ve Yao, 2011).

Kimyasal depolama: Metal hidritler kafes yapılarının hidrojeni alabilecek kadar büyük olması nedeniyle hidrojeni bünyelerine alabilirler. Hidrojen depolaması için kullanılır. Hidrojen gazı metal hidrit tarafından emilerek gözenekleri içinde depolanır. Belirlenen koşullarda metal hidritler ve bazı alaşımlar hidrojeni emebilir ve serbest bırakabilir (Rand ve Dell, 2005).

Özellikle son yıllarda yüksek depolama kapasitelerinden dolayı alüminyum ve bor içeren karmaşık hidrürler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

1.4. Amonyak Boranın Özellikleri ve Katalitik Hidrolizi

AB (NH_3BH_3), kimyasal hidrojen depolama uygulamaları için ilgi çeken bir moleküldür. Her temel element grubu başına üç H atomu ve düşük moleküler ağırlığıyla birlikte, AB sıkı kütleli ve hacimsel hidrojen depolama kapasitesi, taşıt uygulamaları için gerekli hedefleri karşılayacak potansiyele sahiptir. Düşük molekül ağırlığı (30.7

g.mol⁻¹) ve yüksek kütleli hidrojen kapasitesi (ağ. %19.6) kombinasyonu hidrojen eldesi için son zamanlarda yapılan araştırmalarda dikkat çekmiştir. Verimli ve çevreci bir kimyasal bir süreç tasarlamak, özellikle taşıtlarda sürdürülebilir bir ulaşım yakıtı geliştirilmesine yönelik gerçekçi ve önemli bir aşamadır (Güngörmez, 2015).

1.4.1. Amonyak boranın fiziksel ve kimyasal özellikleri

B-N bileşikleri içerisinde önemli gruplardan biri, borun azot ile halkalı yapıya sahip olduğu AB bileşikleridir (Görgülü ve Aslan, 2003).

B-N arası mesafe 1.58(2) Å, B-H ve N-H mesafesi ise 1.15 ve 0.96 Å'dur. AB doğal yapısı itibariyle yüksek polarlığa sahiptir. AB oldukça basit ancak özellikleri açısından ilginç bir moleküldür ve birçok araştırmacı bu Lewis asit-baz kompleksinin fiziksel özelliklerini araştırmıştır. Amonyak boranlar, endüstri açısından önemli bileşiklerdir. Bor türevleri değişik sıcaklık ve basınç uygulamaları ile polimerleşmektedir. 1200 °C'de bornitrüre dönüşebilmektedir. Bornitrür yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup başta seramik, fiber optik ve ateş tuğlası yapımında refrakter olarak kullanıldığı gibi kübik bornitrür sert malzemelerin kesilmesinde kullanılır (Güngörmez., 2015).

1.4.1. Amonyak boranın hidrolizi

Katı hidrojen depolama malzemesi olarak göz önünde bulundurulmuş en basit B-N bileşiği amonyak borandır. AB yakıt hücresi uygulamaları için günümüz koşullarında ideal bir kaynaktır. AB toksik olmayan, çevreye duyarlı ve kararlı bir malzemedir ve kayıplara yol açmadan hidrojeni güvenle taşıyabilir. AB, 70 °C üstünde sıcaklıklarda hidrojeni serbest bırakabilmektedir ve en yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Diğer bir taraftan, hafif koşullar altında AB'in katalitik hidrolizi yolu ile de hidrojen gazı serbest bırakılabilmektedir. AB'den hidrojen salınımı termoliz ve hidroliz yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. AB'nin genel kullanım alanları Çizelge 1.7'de verilmiştir (İmamoğlu, 2013).

Çizelge 1. 7. Amonyak boranın genel kullanım alanları (İmamoğlu, 2013).

Malzeme/Karışım	Uygulama Alanı
NaBH ₄ ve Amonyak boran tuzları	Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı
Suda çözülebilir özellikli amonyak boran	Altın kaplama endüstrisi
Amonyak boran, Fe ₂ O ₃ , NaBH ₄	Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı
Amonyak boran, Al, Ni	Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı
Amonyak boran ve türevleri	Uzay uygulamalarında özellikle hidrojen üretiminde katı halde roket yakıtı
Tersiyer amonyak boran katkıları	Epoksi kürleme maddesi

Amonyak borandan hidrojen üretimi gelecekteki uygulamalar açısından umut vericidir.

- AB suda yüksek çözünürlüğe sahip (33.6 g/100 g su) ,
- Kendi başına hidrolizi sulu çözeltide yüksek stabiliteye sahip,
- Hidroliz normal koşullarda sadece uygun katalizörün varlığında farkedilebilir oranda gerçekleşmektedir,
- Hidroliz her bir mol AB için 3 mol H₂ üretmektedir

Hidroliz tepkimesi farklı katalizörler kullanılarak hızlandırılabilir. Genel olarak, soy metal (Pt, Rh, Pd) ve bazı soy olmayan metallerin (Co, Ni, Cu...) borhidrürlerin hidrolizini katalizlediği bilinmektedir. Özellikle soy olmayan metallerin daha ucuz olmaları sebebiyle başta NaBH₄ olmak üzere AB'nin hidrolizinde tercih edilmektedir. AB'nin hidrolizi için hazırlanan katalizörler, kimyasal indirgenme ve çöktürme yöntemleri ile üretilmişlerdir (Due ve ark., 2013).

1.4.2. Yakıt pili uygulamaları

Yakıt pili, ilk olarak 1839 yılında suyun elektrolizini çalışan Sir William Grove tarafından elektrokimyasal bir tepkime olarak tanımlanmıştır.

1923 yılında Haldane yaptığı çalışmaları rüzgar enerjisi ve suyun elektrolizi ile hidrojen elde edilebileceğini ve sıvılaştırılıp depolanabileceğini ve yakıt olarak kullanılabilirliğini öngörmüştür (Haldane, 1923). 1938 yılında Sikorsky tarafından teknik detayları tanımlanmıştır (İmamoğlu, 2013).

Doğrudan elektrik enerjisi elde etmek için yakıt pilleri elektrokimyasal bir süreç kullanırlar. Bu işlem sürecinde içten yanmalı motorlarda yanma evresinin oluşturduğu emisyonlar oluşmaz. Yakıt pili hidrojen ve havadaki oksijeni birleştirip su oluşturur. Tepkime ekzotermik olduğundan ısı açığa çıkar (İmamoğlu, 2013).

Yakıt pilleri kullandıkları yakıtta, elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre farklı isimler alır. Kullanıldıkları elektroda göre yakıt pilleri; alkali yakıt pili, polimer elektrolit ve proton taşıyan zar yakıt pili, fosforik asit yakıt pili, erimiş karbonat yakıt pili ve katı oksit yakıt pili olmak üzere 5 çeşittir (İmamoğlu, 2013).

Çizelge 1. 8. Yakıt pillerinin çeşitleri (İmamoğlu, 2013).

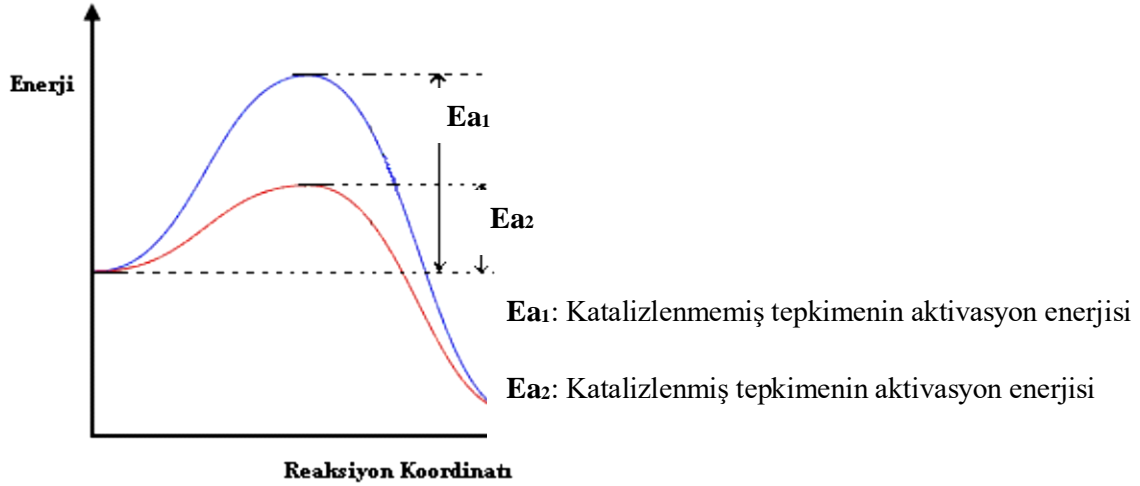
Kullandıkları yakıtta göre yakıt pilleri	Çalışma sıcaklıklarına göre yakıt pilleri	Kullandıkları elektrolite göre yakıt pilleri
1.Proton geçiren polimer zarlı yakıt pili	1.Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (0-100 °C)	1.Alkali elektrolitli yakıt pilleri
2.Doğrudan metanol yakıt pili	2.Orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (100-500 °C)	2.Katı polimerli yakıt pilleri
3.Alkali yakıt pili	3.Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (500-1000 °C)	3.Fosforik asit yakıt pilleri
4.Fosforik asit yakıt pili		4.Erimiş karbonatlı yakıt pilleri
5.Erimiş karbonatlı yakıt pili		5.Katı oksitli yakıt pilleri
6.Katı oksitli yakıt pili		
7.Rejeneratif yakıt pili		
8.Silindirik yakıt pili		

1.5. Katalizörler

Katalizör, tepkime ortamında çok az miktarı büyük değişimlere neden olan ve tepkimenin hızını arttıran madde olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle katalizör,

kimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin hızını arttıran ve herhangi bir değişime uğramadan kalan madde olarak da tanımlanabilir. Katalizörler tepkimeye girenler ile bağ kurdukları için tepkimenin dönüşümünü etkiler. Fakat tepkime dengesi üzerinde bir etkiye sahip değildir (Gates, 1992; Cengiz 2010; Yaşar, 2010; Köse, 2013).

Katalizör terimini ilk 1835 yılında Berzelius türetmiştir. Berzelius katalizör varlığında kimyasal hareketlenmenin olduğunu ve katalizörün olmadığı durumda ise kimyasal hareketliliğin olmadığı şeklinde ifade etmiştir. Daha sonraki dönemlerde ise Ostwald katalizörü, kimyasal tepkime sırasında değişime uğramayan, tükenmeyen ve varlığında ise termodinamik olarak tepkimeleri hızlandırdığını bildirmiştir. Katalizörler, kimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir mekanizma üzerinden yol olarak tepkimenin daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 1. 2. Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında aktivasyon enerji değişimi.

Girdikleri tepkimelerin hızını arttıran katalizörlerin yanında tepkime hızını azaltan katalizörlerde mevcuttur. Katalizörler var olan iki tepkimeden ancak birini katalizleyebilirler ve bu duruma da seçicilik denir. Ayrıca tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizörün aktifliği denir. Bir katalizör için seçicilik, etkinlik ve deaktivasyon en önemli parametrelerdendir. Teoride bir katalizör tükenmemelidir. Ama uygulamalarda tepkime sırasında katalizör bazı değişimlere maruz kalabilir. Buna bağlı olarak etkinlikte azalma olabilmektedir. Diğer bir yandan bazı katalizörler ise uzun süre

etkinliklerini koruyabilmektedir. Uzun süre aktif olabilen katalizörler endüstride sıklıkla tercih edilir. Etkinliğin azalması; katalizör zehirlenmesi, tortuların aktif merkezleri tıkaması, ısıl süreçler ve katalizörün sinterleşmesi gibi faktörlere bağlıdır (Aslan, 2005).

1.5.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler homojen ve heterojen olarak iki temel grupta incelenir. Bir süreçte tepkimeye giren maddeler katalizör ile aynı fazda ise homojen katalizör, farklı fazda ise heterojen katalizör denir. Heterojen katalizörlerde, katalizörler genelde katı, girdiler ise sıvı ya da gaz halde olabilir (Gates, 1992; Cengiz, 2010; Yaşar, 2010; Köse, 2013). Homojen katalizörlerde girdiler ve katalizör aynı fazda olmasından dolayı katalizör ve girdilerin molekülleri birbirleriyle çarpışabilmeleri daha kolay olabilmektedir. Homojen katalizörler daha uygun tepkime ortamında gerçekleşebilmektedir. Bunun yanında ayrıca seçiciliklerinin de yüksek olmasından ötürü önemli avantajlara sahiptir. Homojen katalizörlerin geri kazanımı oldukça zordur. Bundan dolayı endüstride pek tercih edilmezler. Tepkime sonucundaki ürünleri katalizörlerden ayırmada destilasyon işlemi uygulanır ve bunun sonucunda katalizörlerde bozulmalar meydana gelebilmektedir. Bu sebeple ayırma işleminde bu yöntem kullanılmamaktadır. Bu yöntem dışında kromatografi ve ekstraksiyon gibi yöntemlerde katalizör kaybına neden olduğu için tercih edilmezler (Yaşar, 2010; Köse, 2013).

Heterojen katalizörler girenler ve ürünler farklı fazdadır. Heterojen katalizörlerde, girenler katalizörün yüzeyine adsorbe olur ve sonra yüzeyden ayrılırlar. Bu kataliz sistemleri girenlerden farklı bir fazda buldukları için tepkime sonunda kolay ayrılabilir. Heterojen katalizörlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Tepkime koşullarının fazlasıyla zorlu olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve seçiciliğin düşük olması gibi dezavantajları vardır. Bu katalizör sistemleri çoğunlukla metal, metal oksit ve asitlerden oluşur. Pd, Pt, Fe, Co, Ni, Mn, Ag, Cu, Cr metalleri yaygın olarak kullanılan metal katalizörlerdir. Metal oksit katalizörleri, Fe_3O_4 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZnO , NiO asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 'tür.

Heterojen katalizör çeşitleri arasında bulunan destekli katalizörlerde alüminyum oksitler, TiO_2 , aktif karbon, silika jel, magnezyum oksit, zirkonyum oksit ve aluminasilikatlar gibi destekler kullanılır ve bunlar genellikle inert maddelerdir.

Heterojen katalizörler bu desteklerin yüzeylerine metaller gibi aktif maddelerin biriktirilmesiyle oluşan katalizörlerdir (Tanaka, 1999).

1.5.2. Katalizör Sentez Yöntemleri

Nanoboyutlu destekli ya da desteksiz partiküllerin sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

- Emdirme yöntemi
- Birlikte çöktürme
- Sol jel yöntemi
- Poliyol yöntemi
- Kimyasal indirgeme

Emdirme yöntemi: Emdirme yöntemi aktif bileşen (metal tuzu) uygun bir çözücüde çözündürülerek destek üzerine belirli bir sıcaklıkta yüklenmesi şeklinde olur. Destek ve aktif bileşen (metal oksit) ve çözücü karıştırılır, daha sonra çözücü ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntemde yüzeyin elektronik durumu önem arz eder. Genel olarak zeolitler iyon değiştirici özelliğe sahiptirler. Emdirme yönteminde yıkama işlemi uygulanmaz. Bunun yerine kurutma ya da kalsinasyon işlemi uygulanır. Bu yöntem, çöktürme yöntemine kıyasla hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. En bilenen dezavantajı ise yükleme yavaş olmasından dolayı uzun süre gerektirmesidir.

Birlikte çöktürme yöntemi: Birlikte çöktürme yönteminde metal tuzunun çözücü içerisinde çözündürülmesi ile hidroksit formları oluşturulur. Yöntem esasında, çözelti ortamının asitlik ve bazlık durumunu çeşitli ajanlar vasıtasıyla değiştirerek metal tuzundan metalin çökmesine dayanır. Metallerin çökme hızı bazı parametrelere bağlı olarak farklılığından dolayı homojen bir çökelti elde etmek oldukça zordur. Ayrıca bu yöntemde çevre koşullarının katalizörün hazırlanması üzerinde büyük etkisi vardır. pH ve sıcaklık gibi değişimlerin büyük etkisi vardır (Campanati ve ark., 2003).

Sol-jel yöntemi: Sol-jel yöntemi ile istenilen özellikte destekli metal oksitler, kompozit materyaller, film, elyaf, cam, polimer ve kaplama maddeleri hazırlanabilmektedir. Sol-jel yönteminde bir sıvı “sol” sisteminin bir katı “jel” sistemine geçişini kapsar. Sol sıvı

içindeki kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyondur. Jel ise bu kolloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen katı ve sıvı arasında bulunan faza sahip çökeleklerdir (Lev ve Sampath, 2010).

Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş destekli metal katalizörler yüksek termal kararlılığa sahiptir. Ek olarak tanecik boyutu, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı kontrolü bu prosesin kolaylıkları arasındadır. En bilindik dezavantajı, ekonomik bir yöntem olmamasıdır.

Poliyol yöntemi: Poliyol yöntemi organik çözücülerin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı, diolun ya da poliollun indirgeyici özelliğinin sıcaklığa bağlı olarak partikül sentezleme yöntemidir. Öncül maddelerin (metal tuzları) polioll içinde yüksek sıcaklıklarda indirgenmesi bu yöntemin ilk basamağıdır (Bagkar ve ark., 2009).

Başlangıç maddesinin çözücüsü ve indirgeme ortamında, genel olarak etilen glikol gibi kaynama noktası yüksek polialkoller kullanılır. Bu yöntemle makro boyutlarda ve daha küçük boyutlarda metal partiküllerin elde edilmesi mümkündür (Bagkar ve ark., 2009).

Kimyasal indirgeme yöntemi: Kimyasal indirgeme yöntemi, H_2 , $NaBH_4$, N_2H_4 , H_2O gibi kuvvetli bir indirgeyici ajan eşliğinde metal iyonların indirgenmesine dayanan bir yöntemdir. İndirgeme hem sulu hem organik çözücü ortamlarında yapılabilmektedir. Sulu ve organik çözücülerde elde edilen partiküllerin yapıları farklıdır. Sentezlenen partiküllerin istenilen boyut ve yapısının elde edilmesi için bu metodu etkileyen bütün parametrelere dikkat edilmesi gerekir (Tütünoğlu, 2007).

1.5.3. Cevap yüzey yöntemi

Cevap yüzey yöntemi (CYY) süreçleri geliştirmek, iyileştirmek ve optimize etmek için faydalı olan istatistiksel ve matematiksel teknikler koleksiyonudur. Ayrıca, yeni ürünlerin tasarımında, geliştirilmesinde ve formülasyonunda kullanıldığı gibi mevcut ürün tasarımlarının geliştirilmesinde önemli uygulamalara sahiptir. Özellikle birkaç girdinin, değişkeninin potansiyel olarak ürün veya işlemin bazı performans ölçütlerini veya kalite özelliklerini etkilediği durumları incelemek için kullanılır. Belirlenen bu performans ölçüsü veya kalite karakteristiği yanıt olarak adlandırılır.

Bu yöntem “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir (Myers ve Montgomery, 1995). Süreçlerin geliştirilmesi ve optimum parametreleri belirlemek için gerekli olan değerleri istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Yan ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmada Fe nano parçacıkları, FeSO₄'ün NaBH₄ ile indirgenmesiyle sentezlemiş ve daha sonra katalitik olarak hidrolize edilecek AB çözeltisine hemen ekleyerek (AB / FeSO₄ / NaBH₄, 1.0: 0.12: 0.16) üretilen gazı, kütle spektrometresi ve hacimsel olarak ölçmüşlerdir. Daha sonra FeSO₄ ve AB çözeltisi kuvvetlice çalkalanarak üzerine NaBH₄ ekleyerek yerinde indirgenmişler ve aynı oranlarda (AB / FeSO₄ / NaBH₄ 1.0: 0.12: 0.16) deneyi tekrar etmişlerdir. Her ne kadar Fe nano parçacıkları hızlı bir şekilde elde edilse de, 134 mL hidrojenin çevrimi 160 dakikadan fazla sürmüştür. Beklenmedik bir şekilde, yerinde indirgeme yöntemiyle yapılan deney 8 dakika içinde tamamlanmıştır. Bu katalitik etkinlik, önceden sentezlenmiş Fe nano parçacıklarınınkinden yaklaşık 20 kat daha yüksektir (Yan ve ark., 2008).

Umegaki ve arkadaşları (2009), poli (N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile stabilize edilmiş amorf bir nikel katalizörü, sulu bir NaBH₄ / AB çözeltisinde indirgeyerek sentezlemiştir. Hem desteksiz nikel katalizörü hem de PVP ile desteklenmiş nikel katalizörünün, indirgemediği sonra şekilsiz bir yapıya sahip taneler içerdiğini bildirmişlerdir. PVP destekli nikel katalizörü, AB'nin hidrolizi için, 5 tekrar kullanımda stokiometrik miktarda hidrojen üretmek için yüksek etkinliği sürdürürken, desteksiz nikel katalizörü ile yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinde tepkime hızı, döngü sayısı azalmıştır. Beş döngüden sonra, PVP destekli nikel katalizörü amorf yapıyı korumuştur. Sonuçlar PVP'nin nikel nano partiküllerinin aglomerasyonunu ve kristalleşmesini önlediğini ve desteksiz nikel katalizöründen daha yüksek dayanıklılığa yol açtığını göstermiştir (Umegaki ve ark., 2009).

Yao ve arkadaşları (2018), AB'nin hidrolizi için, CeO_x ile karıştırılmış ve grafen (Ni-CeO_x / grafen) ile desteklenmiş Ni nano katalizörleri indirgemiş ve oda sıcaklığında denemişlerdir. Sentezlenen Ni-CeO_x / grafen nano kompozitler (NC'ler), 68,2 dk⁻¹ kadar yüksek bir devir frekansı (TOF) ile iyi bir katalitik etkinlik sergilemiştir. Bu, basit bir Ni nano parçacık katalizörüne göre 49 kat daha yüksektir. AB hidrolizinde geçiş metal katalizörler için bildirilen en yüksek değeri elde etmişlerdir (Yao ve ark., 2018).

Yang ve arkadaşları (2014), indirgenmiş grafen oksit (RGO) destekli bakır nano parçacıkları (NP'ler), ile hazırlanan nano katalizörler tatmin edici katalitik etkinlik

sergilemişlerdir. Şu ana kadarki en iyi Cu nano katalizörler gibi görünmektedir (Yang ve ark., 2014).

Akbayrak ve arkadaşları (2014), silika kaplı kobaltferrit (Pd (0) / SiO₂-CoFe₂O₄) üzerinde desteklenen palladyum (0) nano parçacıkları, yerinde sentezlemiş, tepkime çözeltisinden kalıcı bir mıknatıs kullanılarak izole etmişlerdir. Pd (0) / SiO₂ – CoFe₂O₄, diğer palladyum katalizörlere kıyasla, amonyak boran hidrolizinden hidrojen oluşumunda 10. kullanımda TOF değeri 198 dk⁻¹ olan en yüksek katalitik etkinliği sağlamışlardır. Tepkimenin aktivasyon enerjisini (E_a = 52 kJ mol⁻¹) olarak belirtmişlerdir (Akbayrak ve ark., 2014).

Chandra ve arkadaşları (2006), oda sıcaklığında AB'nin hidrolizi için geçiş metali katalizör kullanmışlardır. AB havasız ortamda, stabil bir çözelti oluşturmak için suda çözündürülmüş ve çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilere Pt, Rh ve Pd ile hazırlanan katalizörler eklemişlerdir. Pt katalizörleri en aktif olanı olarak belirlenmiş ve tekrar kullanım açısından aktivasyonunda düşüş gözlemişlerdir (Chandra ve ark., 2006).

Wei ve arkadaşları (2018), yüksek oranda dağıtılmış Pd ve PdNi nano parçacıkları (NP'ler), mezo gözenekli karbon nitrür (KN) üzerine, kolay bir indirgeme yaklaşımıyla sentezlemişlerdir. Elde edilen Pd / KN katalizörü, oda sıcaklığında 125 dak⁻¹ TOF değeri belirlemişlerdir. Bugüne kadar rapor edilen mono metalik Pd-tabanlı katalizörler için değerler. Pd₇₄Ni₂₆ / KN katalizörü, 246.8 dak⁻¹ TOF ile en iyi katalitik performansı göstermiştir (Wei ve ark., 2018).

Chen ve arkadaşları (2012), ultra ince Pt nano parçacıkları, metal-organik bir çerçevenin (MIL-101) gözenekleri içinde, başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Yaptıkları karakterizasyon çalışmaları ile ultra ince Pt/ NP'lerin MIL-101'in iç boşlukları boyunca üç boyutlu düzenli dağılımını tespit etmişlerdir (Chen ve ark., 2012).

Lai ve arkadaşları (2013), desteksiz demir-nikel (Fe-Ni) alaşımı ve SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) ile desteklenmiş birkaç Fe-Ni alaşımı (Fe-Ni / SBA) hazırlamış ve katalizör olarak kullanılmışlardır. AB'den hidrojen üretimi için sabit bir Fe – Ni konsantrasyonunu koruyarak, SBA-15 desteğinin AB'nin hidroliz tepkimesi üzerinde Fe-Ni katalizörünün katalitik etkinliğini araştırmışlardır. En iyi SBA-15/Fe-Ni oranının 1:1 olduğunu belirtmişlerdir (Lai ve ark., 2013).

Cao ve arkadaşları (2014), grafenle desteklenmiş iyi dağıtılmış RuCu nano parçacıkları yerinde ve normal koşullar altında, rutenyum (III) klorür, kuprik (II) klorür ve grafit oksit (GO) çözeltisinin amonyak boran (AB) ile indirgenmesi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen NP'ler, AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için tek metalli Ru ve Cu, NaBH₄ ile indirgenmiş iki metalli RuCu / grafen ve desteksiz RuCu, benzerlerinden daha yüksek katalitik etkinlik sergilemişlerdir. Ek olarak, grafen ile desteklenen NP'ler, SiO₂, γ -Al₂O₃ ve karbon siyahı gibi diğer geleneksel desteklere sahip katalizörlerden daha yüksek katalitik etkinlik sergilemişlerdir. Ru₁Cu_{7.5} / graphene NP'lerin (TOF) cinsinden etkinliği, 135 dak⁻¹ olarak ve AB'nin Ru₁Cu_{7.5} / grafenNP'lerin varlığında hidrolizi için aktivasyon enerjisi, 30.59 kJ mol⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Cao ve ark., 2014).

Feng ve arkadaşları (2017), iyi dağıtılmış, manyetik olarak geri dönüştürülebilir iki metalli Co_xNi_{1-x} (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) grafen ile desteklenen nanopartikülleri (NP'ler), sodyum borhidrür yöntemiyle metilamin kullanarak yerinde sentezlemişlerdir. Test edilen tüm CoNi / grafen katalizörleri arasında, Co_{0.9}Ni_{0.1} / graphen NP'leri, AB'nin hidrolizine yönelik en yüksek katalitik etkinlik sergilerken, TOF değeri, 16.4 dak⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Dahası, aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, sentezlenmiş olan Co_{0.9}Ni_{0.1} / grafen katalizörlerinin amonyak boranın katalitik dehidrojenasyonu için 13.49 kJ / mol olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca bu katalizörün manyetik olarak yeniden kullanılabilirlik gösterdiğini bildirmişlerdir (Feng ve ark., 2017).

Qilu ve arkadaşları (2016), Mo takviyeli modifiye edilmiş Ni nano partikülleri, grafen levhalarında, kimyasal indirgeme yolu ile sentezlenmişlerdir. AB'nin hidrolizinden hidrojen eldesi için soy metal içermeyen bu katalizörlerin TOF değeri 66.7 dk⁻¹ olarak rapor etmişlerdir (Qilu ve ark., 2016).

Amali ve arkadaşları (2013), metal esaslı nano yapı malzemelerin şeklinin AB'nin katalitik hidrolizi için önemli olduğunu bildirmişlerdir. PdPt kübik nanoparçacıklarının (cNP'ler) katalitik etkinliğinin, aynı tepkime koşulları altında Pd, Pt ve PdPt ve Pd cNP'lerinin küresel nano partiküllerinin (sNPs) etkinlikleri ile karşılaştırıldığında en iyi olduğunu bildirmişlerdir (Amali ve ark., 2013).

Aranishi ve arkadaşları (2013), Fe_{0.3}C_{0.7} katkılı karbon aerogel bileşik katalizörleri kimyasal indirgeme yöntemiyle yerinde sentezlemiş ve oda sıcaklığında

AB 'nin hidrolizinde kullanmışlardır. Hazırlanan katalizörlerden özellikle yüksek katalitik etkinlik ve uzun dayanıklılık gösteren ağırlıkça %40 $\text{Fe}_{0.3}\text{C}_{0.7}/\text{C}$ numunesi olduğunu bildirmişlerdir. Maksimum hidrojen üretim hızı 298 K'de $13.695 \text{ ml dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi sadece 20.83 kJmol^{-1} olarak rapor etmişlerdir (Aranishi ve ark., 2013).

Aranishi ve arkadaşları (2011), bir dizi yeni Cu_1Fe_x alaşımlı nano parçacık sentezlemiş, normal koşullarda AB'nin sulu çözeltisinden hidrojen üretimi için katalizör olarak kullanmışlardır. $\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}$ alaşımlı NP'lerinin hidroliz aktivasyon enerjisi yaklaşık $43.2 \text{ kJ / mol}^{-1}$ olarak rapor etmişlerdir (Aranishi ve ark., 2011).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

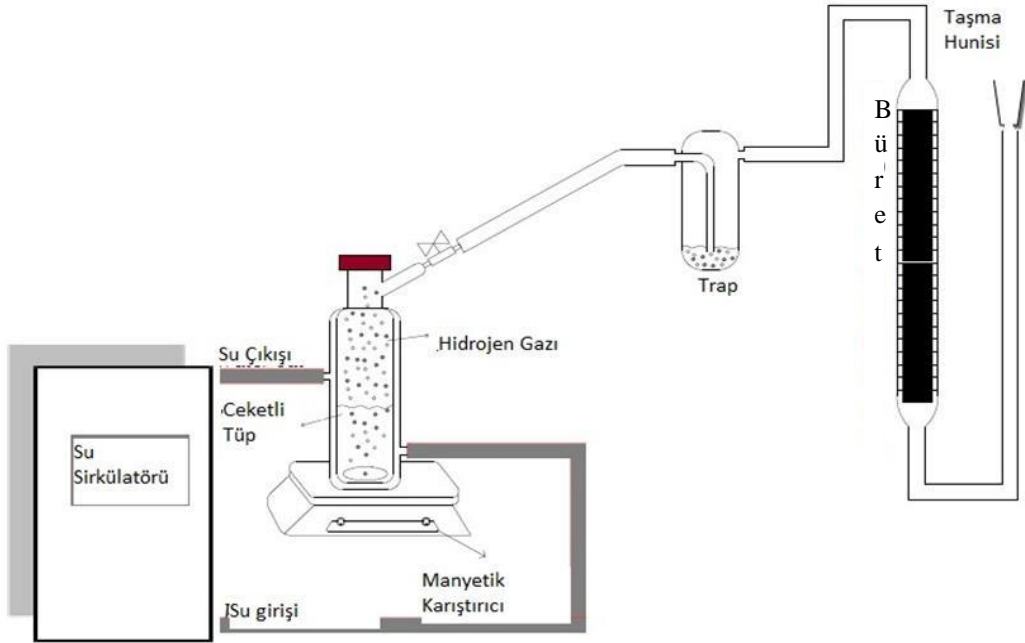
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan kimyasallar maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

- Potasyum tetrakloropalladat (K_2PdCl_4) % 99.99 - ALFA AESAR
- Kobalt (II) klorür ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) % 98 -SİGMA ALDRİCH
- Gümüş nitrat ($AgNO_3$) % 99 - SİGMA ALDRİCH
- Amonyak boran % 97 - SİGMA ALDRİCH
- Sülfürik asit % 97 -CHEM-LAB

3.1.2. Deney Düzeneği



Şekil 3. 1. Deney düzeneği şematik görünümü.

Amonyak borandan hidrojen üretiminin yapıldığı deneylerde temel olarak iki ana kısımdan meydana gelen tepkime sistemi oluşturuldu. Tümü pyrex camdan oluşturulan sistemin birinci kısmında, ısıtıcı-karıştırıcı plaka, tepkime sıcaklığını sabit

tutabilmek için su banyosu, 50 mL hacimli 3 boyunlu cam reaktör, 25 mL hacimli basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı, geri soğutucu, geri soğutucuya soğuk su beslemesi yapmak için sirkülötör, ortam sıcaklığını kontrol altında tutmak için termometre ve bağlantı elemanları kullanıldı.

İkinci kısımda ise, amonyak gazı gibi oluşan yan ürünleri tutmak amacıyla 250 mL hacimli yıkama şişesi, oluşan hidrojeni ölçmek amacıyla 100 mL hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için 250 mL hacimli damlatma hunisi kullanıldı. Deneye başlamadan önce gaz büret sistemi ile damlatma hunisi plastik bir hortum yardımıyla birbirine bağlandı. Damlatma hunisine su beslemesi yapılarak gaz büret sisteminin içerisine istenen seviyeye kadar su dolduruldu. Karıştırıcı ve ısıtıcı plaka üzerinde bulunan su banyosunun içerisine yerleştirilen 3 boyunlu cam reaktörün içerisine ilk olarak teflon kaplı manyetik karıştırıcı konuldu. Daha sonra reaktörün boyunlarından birine basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı bağlandı ve orta kısmındaki boynuna geri soğutucu yerleştirildi ve geri soğutucuya bir pompa yardımıyla soğuk su beslemesi yapıldı, son boyuna ise termometre yerleştirildi.

Ultra saf su: Çözeltilerin hazırlanmasında ve diğer tüm işlemlerde(yıkama gibi) kullanılan ultra saf su, HUMAN ZeneerPower1 marka saf su cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu suyun direnci 18,3MΩ.cm'dir.

Ultrasonik banyo: Katalizörlerin hazırlanma aşamasında partiküllerin homojen dağılımı ve diğer tüm kullanımlarda ISOLAB marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Sirkülötör: Geri soğutucuya sıcak ve soğuk su beslemesi yapılması için JSR /JSIB-11T model sirkülötör kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Çözeltiler

Deneylerde amonyak boran ve sülfirik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Amonyak boran çözeltisi: Deneylerde amonyak boran daima deney sırasında yeni hazırlanarak kullanıldı. Deneyde kullanılmak üzere 0.5, 1, 2 ve 3 milimollerde amonyak boran çözeltileri hazırlandı.

Sülfirik asit çözeltisi: %97'lik sülfirik asitten 5.32 mL alınarak üzerine 200 mL'ye tamamlanacak şekilde saf su eklenerek, 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi elde edilmiştir.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Katalizörün Hazırlanması

Bu çalışmada katalizör hazırlama için kimyasal indirgeme yöntemi kullanıldı. Pd/AC, PdCo/AC ve PdCoAg/AC katalizörleri K_2PdCl_4 , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $AgNO_3$ metal öncü tuzlarından sodyumborhidrür ($NaBH_4$) indirgeme metodu ile sentezlendi. Destek maddesi olarak aktif karbon (AC) kullanıldı.

Pd/AC katalizörü için 0.0307 g K_2PdCl_4 10 mL deiyonize suda çözündürülmesini takiben bu çözeltiye 0.1 g aktif karbon (AC) eklendi. Oluşan bu karışım ultrasonik banyoda 10 dakika, oda sıcaklığında normal karıştırıcıda ise 90 dakika karışması sağlandı. Daha sonra metal miktarının 10 katı olacak şekilde $NaBH_4$ eklenerek, indirgenmenin tamamlanması ile karışım deiyonize su ile yıkandı ve vakumlu etüvde $85\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutuldu.

Benzer yöntemle Co/AC ve Ag/AC katalizörleri 0.022 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.0158 g $AgNO_3$ metal tuzları deiyonize suda çözündürülerek, $NaBH_4$ ile indirgendi. Akabinde bol su ile yıkanarak vakumlu etüvde $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu.

PdCo/AC katalizörü ortamda bulunan metale ikinci bir metalin eklenmesinin hidroliz tepkimesi üzerindeki etkisi araştırılmak için sentezlendi. PdCo/AC katalizörü, 0.0307 g K_2PdCl_4 ve 0.012 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzlarının 10 mL deiyonize suda çözündürülmesinden sonra ortama 0.1 g aktif karbon eklendi. Karışım ultrasonik banyo ve normal karıştırıcı da bekletildikten sonra ortama $NaBH_4$ eklendi ve indirgeme tamamlandıktan sonra sırasıyla süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapıldı.

Son olarak PdCoAg/AC nano katalizörleri değişen Pd;Co;Ag ($Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/AC$, $Pd_{0.8}Co_{0.1}Ag_{0.1}/AC$ ve $Pd_{0.4}Co_{0.3}Ag_{0.3}/AC$) molar oranlarda $NaBH_4$ indirgeme yöntemiyle sentezlendi. Farklı molar oranlarda hazırlanan $Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/AC$ katalizörü 0,0307 g K_2PdCl_4 , 0.0039 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.0051 g $AgNO_3$ metal tuzları 10 mL deiyonize suda çözündürülmesinden sonra 0,1 g aktif karbon eklendi. Elde edilen bu karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı ve 3 saatlik bir karıştırmadan sonra sulu $NaBH_4$ çözeltisi ortama damla damla eklenerek bir saat daha karıştırılmıştır. İndirgemenin sonunda katalizör bolca suyla yıkanmış, süzölmüş ve vakumlu etüvde $85\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur.

3.2.2. Katalizörün Karakterizasyonu

Ürünlerin kristal yapılarının XRD kırınım desenleri CuK α radyasyonu (40 kV, 20 mA) donanımlı bir Rigaku X-ışını difraktometresi D / max-2200 / PC ile kaydedilmiştir. Elde edilen ürünün morfolojisi ve bileşimi SEM ve EDX analizleriyle incelenmiştir. Sırasıyla 20 ve 10 kV'lık ivmelenme hızlarında çalışan FEI ZEISS SİGMA 300 mikroskoplarında SEM görüntüleri alındı.

Hazırlanan numunelerin morfolojisini ve boyutunu belirlemeye yarayan, standart mikro grafiklerin mikroskopisini almak için enerji dağıtıcı bir X-ışını detektörü ile donatılmış 200 kV'da kullanılan Hitachi H-8000 model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanıldı. Katalizör yüzeyindeki Pd, Co ve Ag'nin elektron bağlanma yapıları, bir Specs-Flex elektron spektrometresi ve X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edildi.

3.2.3. Hidrojen Üretim Testi

Üretilen hidrojen hacmi, su yer değiştirme yöntemiyle bir laboratuvar sistemi kullanılarak ölçüldü. Kısaca, 1 mmol (31 mg) AB (25 °C, 0.908 atm basınç ve 80.7 mL altında maksimum teorik hidrojen miktarına karşılık gelen, 3 mmol gaz içeren bir çözelti termostatik bir su banyosuna denge halinde yerleştirildi, daha sonra 50 mg katalizör, bir tepkime şişesinde 2 mL damıtılmış su içerisinde dağıtıldı ve tepkime karışımı, 600 rpm'de karıştırıldı. AB'nin hidrolizi hemen başladı. Tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen çözeltiler santrifüjlendi ve süzüldü ve birkaç kez suyla yıkandı.

3.2.4. AB'nin Hidrolizi İçin Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Çarpışma teorisine göre, tepkimenin başlaması ve bağların kırılması için yeterli enerjiye sahip moleküller etkin çarpıştığı zaman tepkime gerçekleşir. Katalizör (PdCoAg / AC) tarafından sağlanan alternatif yol, katalize edilmemiş tepkimeden daha düşük bir aktivasyon bariyerine sahiptir (Nautiyal ve ark., 2014).

Aktivasyon enerjisinin ölçümü için, PdCoAg / AC alaşımları tarafından katalize edilen AB'nin hidrolitik reaksiyonu, farklı sıcaklıklarda (25, 30, 40 ve 50 °C) 20 mg katalizör ve 1 mmol AB çözeltisi ile gerçekleştirildi. AB'nin hidrolizi için aktivasyon

enerjisi, Arrhenius ve Eyring denklemlerinin uygulanmasıyla hesaplandı (Park ve ark., 2013).

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (3.1)$$

$$\ln(k/T) = \ln(K_B/h) + (\Delta S/R) - (\Delta H/R)(1/T) \quad (3.2)$$

Ea aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık, K_B Boltzmann sabiti, ($1.381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$), h Planck sabiti, ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH aktivasyon entalpisi, ΔS aktivasyon entropisidir ve R ideal gaz sabitidir ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

3.2.5. Merkezi Kompozit Tasarım Deney Tasarımı

Cevap yüzey yönteminin amacı uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde ederek sürecin gelecekteki cevabını tahmin eden ve en iyi cevabı veren optimum değerleri belirlemek olup, merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken tasarımı ve D-optimal tasarım olmak üzere farklı faktöriyel tasarımları kapsar. Merkezi kompozit tasarım ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir (Körbahtı ve Tanyolaç, 2008).

İlk olarak, AB konsantrasyonunun (X_1 , mmol / 5 mL), katalizör miktarının (X_2 , mg) ve sıcaklığın (X_3 , °C) H_2 üretim hızı (mL / g.dak) üzerindeki etkisi CYY'de MKT kullanarak incelenmiştir. MKT'ye göre, $2^k + 2k + 6$ eşitliği kullanılarak bağımsız parametrelerin sayısı (k), her iki tasarım için de 3'tür ve yapılan deney sayısı 20'dir. Her iki tasarım matrisindeki orta noktaların altı kopyası deneysel hatayı belirlemek için yapılmıştır. Her iki tasarım için seçilen bağımsız parametreleri analiz etmek için üç farklı seviye (-1, 0, +1) kullanılmıştır (Çizelge 5.1).

Deney sistemini açıklayan ikinci dereceden polinom denklemi "Eş.3.3"te verilmiştir.

$$\hat{y}_n = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.3)$$

Burada \hat{y}_n öngörülen yanıt ise, X_i bağımsız parametreleri temsil eder; β_0 , β_i , β_{ii} ve β_{ij} ise sırasıyla, kesişme, doğrusal, kuadratik ve etkileşim katsayılarıdır (Şahan ve ark., 2018).

Çizelge 3. 1. Tasarım için seçilen bağımsız parametreler.

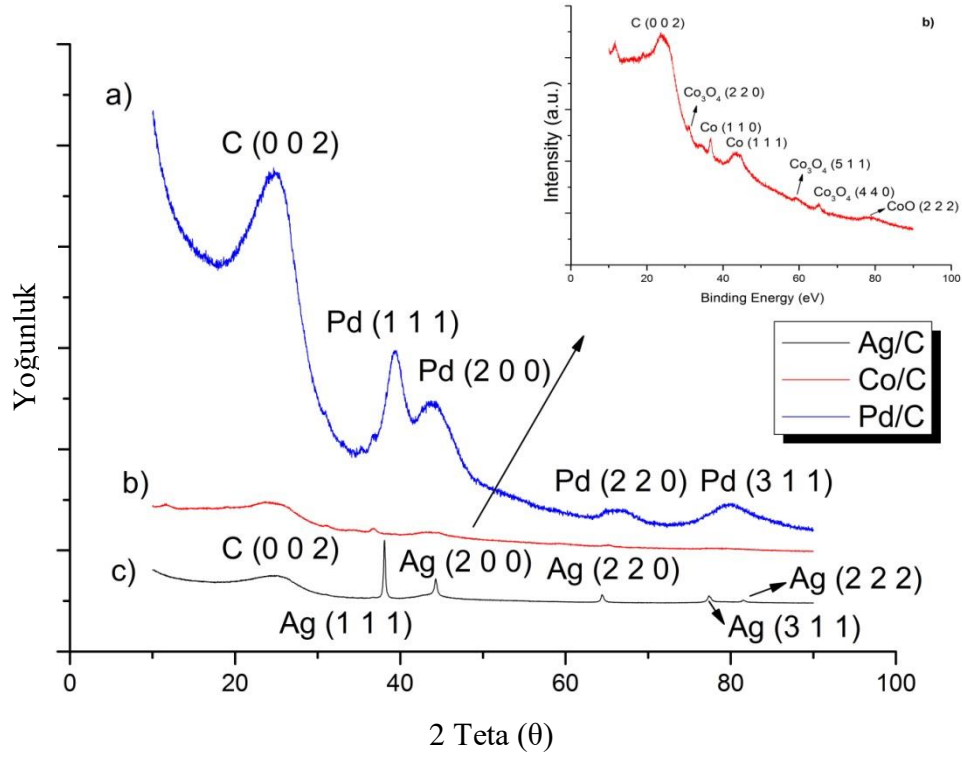
H ₂ Üretim Hızı (mL/g.dak)	Kodlanmış ve Kodlanmamış Değerler		
Bağımsız Parametreler	-1	0	+1
AB kons. (mmol/5 mL) (X_1)	0.1	2.55	5
Katalizör Miktarı (mg) (X_2)	1	15.5	30
Sıcaklık (°C) (X_3)	20	35	50

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Karakterizasyonu

PdCo / AC ve PdCoAg / AC nano katalizörün faz yapısı XRD analizi kullanılarak belirlenmiştir. Karşılaştırma için tek metalli Pd / AC, Co / AC ve Ag / AC katalizörleri de çalışılmıştır.

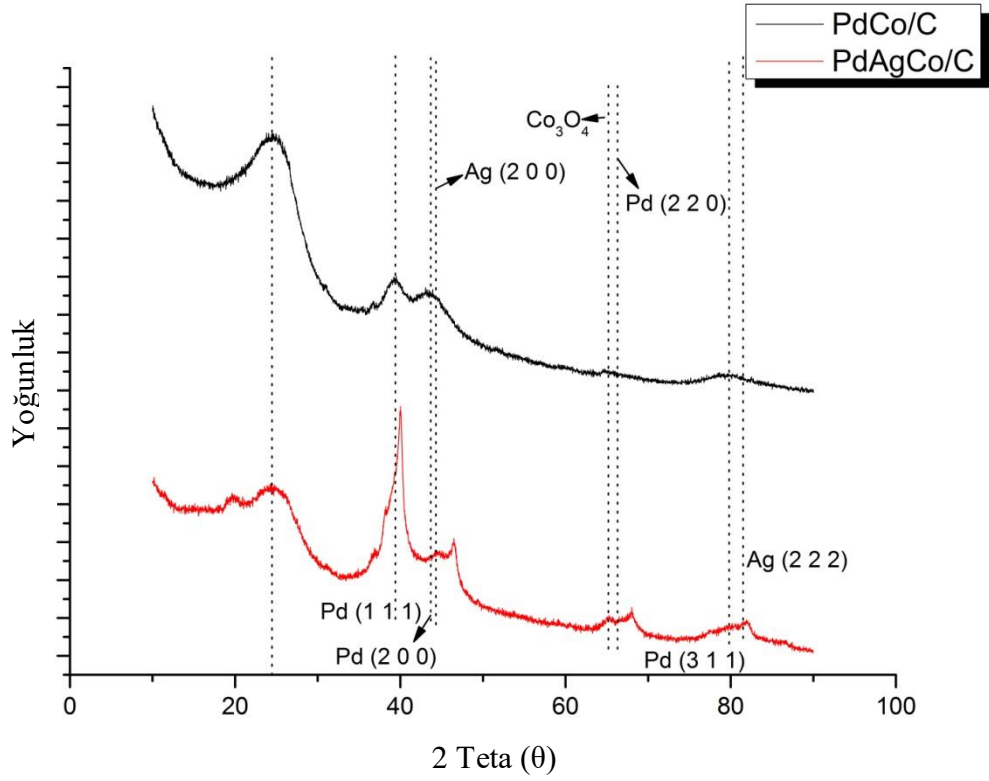
Şekil 4.1, Pd / AC, Co / AC ve Ag / AC'nin XRD kırınım desenlerini gösterir. Şekil 6.1a'dan, yaklaşık 39.4° , 43.7° , 66.3° ve 79.8° 'deki kırılma pik pozisyonu, sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) Pd yüzey merkezli kübik (fcc) yönlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 6.1b, kobalt pik noktalarının daha net görülebilmesi için büyütülmüştür. Co_3O_4 (2 2 0), Co (1 1 0), Co (1 1 1), Co_3O_4 (5 1 1), Co_3O_4 (4 4 0) ve CoO (2 2 2)'nin kırınım pik noktaları yaklaşık olarak 2θ of 31.1° , 36.7° , 43.6° , 59.1° , 65.2° ve 78.6° JCPDS 42-1467 ve JCPDS 43-1004) (Xu ve ark., 2013; Xue ve ark., 2016) gözlemlendiği Şekil 6.1b'den görülebilir. Şekil 6.1c'ye göre, 38.1° , 44.3° , 64.4° , 77.4° ve 81.5° 'deki pikler, (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) ve (2 2 2)'ye ve Ag'nin fcc (JCPDS 04-0783) düzlemine aittir.



Şekil 4. 1. Ag/AC, Co/AC ve Pd/AC'nin XRD kırınım deseni.

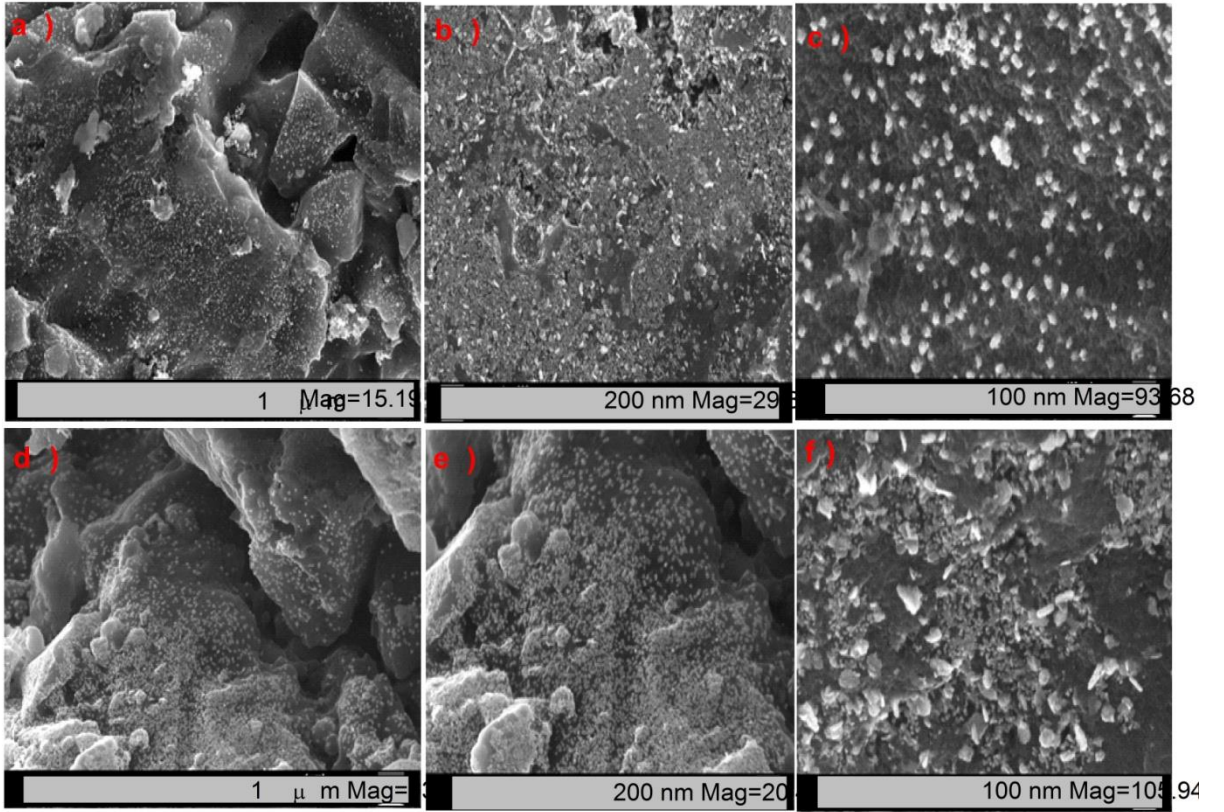
Şekil 4.2, PdAg / AC ve PdCoAg / AC'nin XRD desenini gösterir. Kesikli çizgilerle pik pozisyonları, sentezlenmiş tek metalli katalizörlerin yüzeylerine aittir. PdCo/C katalizörünün XRD şablonunda, 39.5° , 43° , 64.9 ve 79.4 2θ açılarında gözlemlenen pikler, sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Co_3O_4 (4 4 0) ve Pd (3 1 1) yönleriyle uyum sağlamaktadırlar. PdCo / C 2θ açısının Pd / AC, Ag / AC ve Co / AC ile karşılaştırıldığında negatif bir kayma gösterdiği açıktır. Bu, tek metalli katalizörlerden farklı bir kristal yapı oluştuğunu gösterir. PdCoAg / AC için kırınım desenleri, sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 0 0), Pd (2 2 0), Co_3O_4 (4 4 0) ve Ag (2 2 2) yönelimi ile 2θ / 40.0° , 44.4° , 46.5° , 65.3° , 68.0° ve 81.9° 'da gözlemlenmiştir. Bu piklerde gözlenen pozitif kayma, Co atomlarının Pd yapısına nüfuz etmesinden dolayıdır (Kazıcı ve ark., 2017). Bu, alaşımın adrecesinin arttığını kanıtlar (Cheng ve ark., 2017). Katalizörlerin kristal büyüklüğü Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı. Sentezlenen katalizörlerin kristal büyüklüğü sırasıyla Pd / AC, Co / AC, Ag / AC, PdCo / AC

vePdCoAg / AC için sırasıyla 5.13 nm, 4.22 nm, 36.6 nm, 4.77 nm ve 6.02 nm olarak hesaplandı.



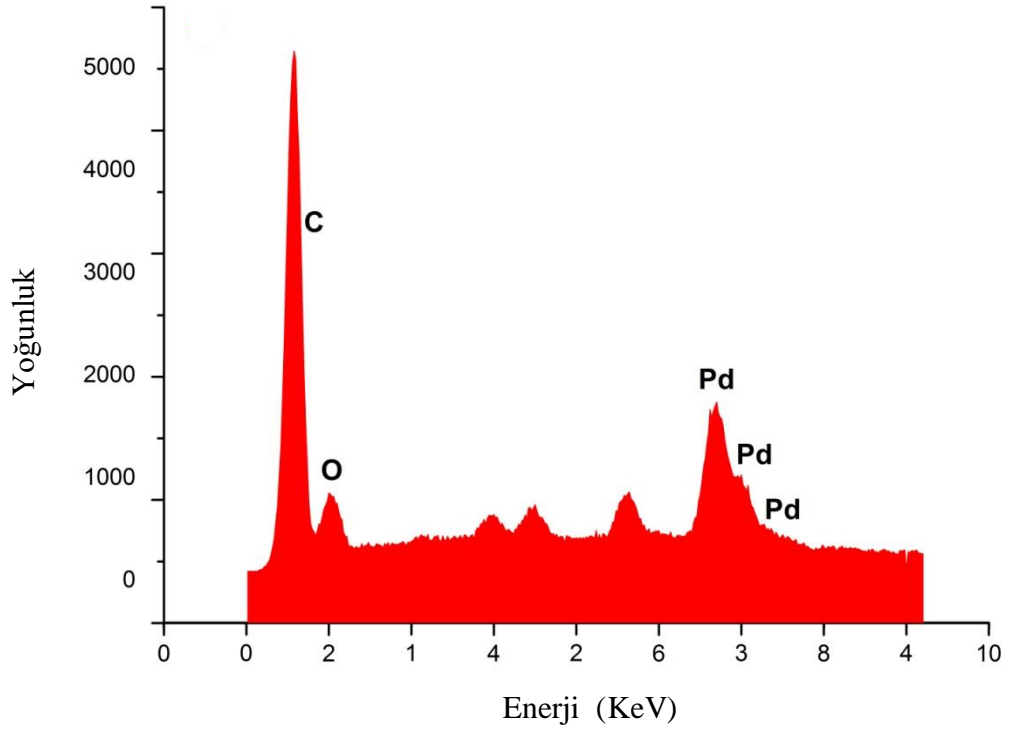
Şekil 4. 2. PdCo/AC ve PdCoAg/AC'nin XRD kırınım deseni.

SEM analizi kullanılarak Pd / AC, PdCo / AC ve PdCoAg / AC'nin morfolojisi belirlenmiştir. Şekil 4.3a ve 4.3d'den görülebileceği gibi, Pd ve PdCo parçacıkları destek üzerinde homojen bir dağılım gösterir. Bununla birlikte, Şekil 4.3e ve 4.3f'den PdCoAg alaşımli katalizörünün bazı yerlerde topaklaşma gösterdiği görülebilir.

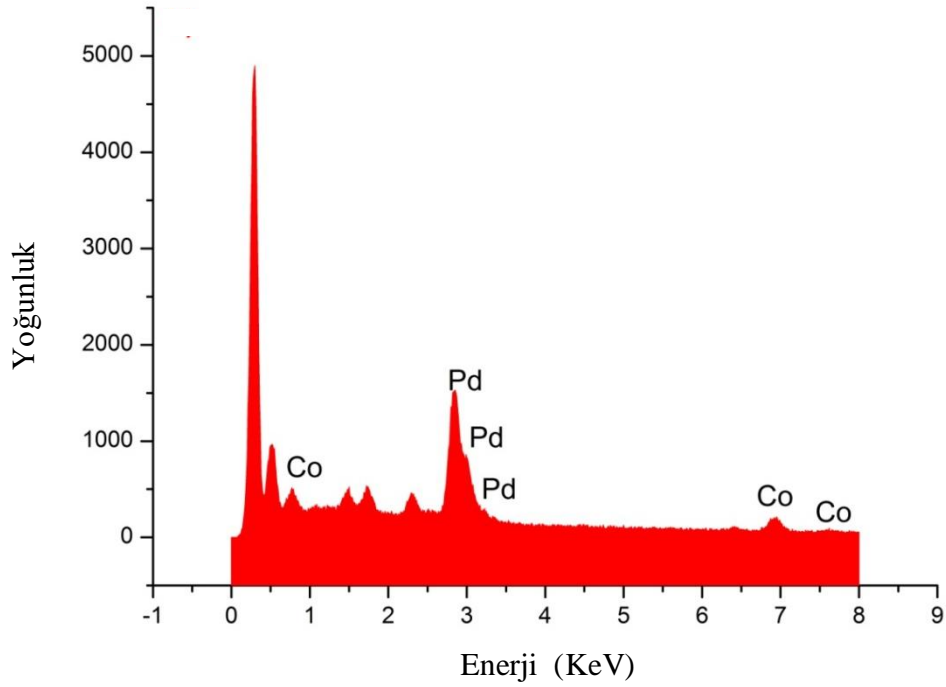


Şekil 4. 3. Pd / AC (a, b), PdCo / AC (c, d) ve PdCoAg / AC (e, f) SEM görüntüleri.

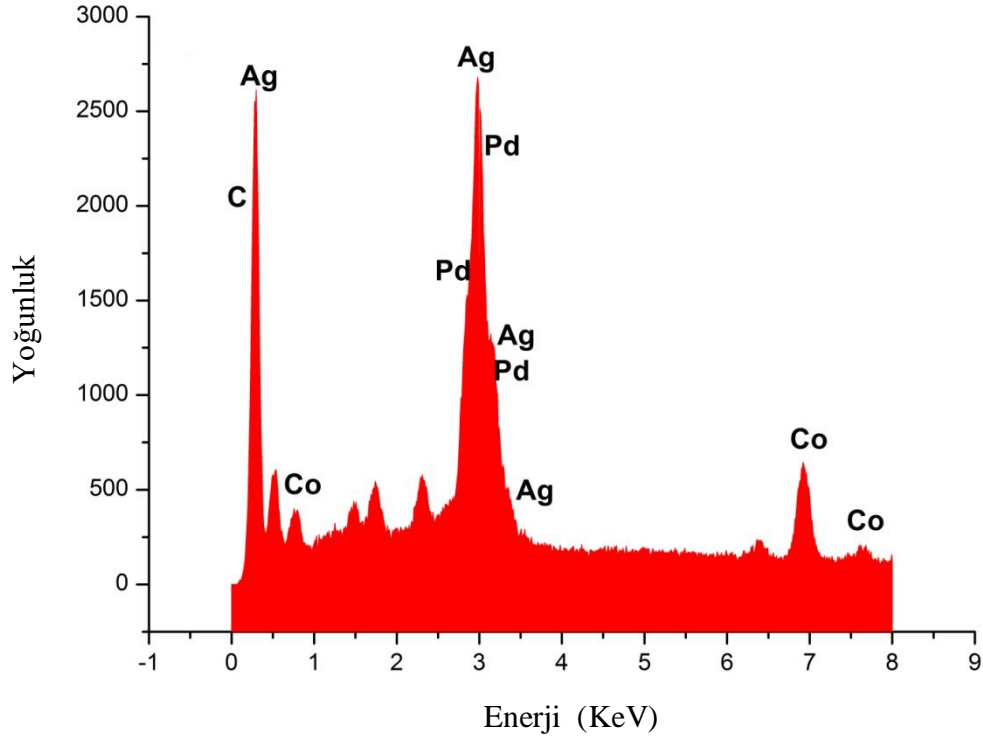
Hazırlanan Pd / AC, PdCo / AC ve PdCoAg / AC'nin morfolojik analizi SEM-EDX ile yapılmış olup bu sonuçların spektrumu Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. EDX profilinden bazı indirgeyici madde ve metal tuzundan kalan maddeleri gösterdiği düşünülen tanımlanmamış pikler gözlenmiştir. Ek olarak, Pd, Co ve Ag için belirgin pikler gözlenmiştir (Şekil 6.6). Bu pikler, Pd, Co ve Ag'nin verilen koşullar altında sodyumborhidrür (NaBH_4) yöntemi ile indirgenip sentezlenebileceğini ve sentez sırasında üç metalli alaşım NP'lerin oluşumuna katkıda bulunduğunu göstermiştir. PdCo / AC ve PdCoAg / AC'nin molar bileşimleri $\text{Pd}_{76}:\text{Co}_{24}$ ve $\text{Pd}_{27}:\text{Co}_{39}:\text{Ag}_{33}$ olarak bulunmuştur. İki metalli PdCo / AC katalizörünün molar atomik oranları hedeflenen oranlara çok yakın olmasına rağmen, üç metalli PdCoAg / AC katalizörü hedeflenen oranından bir sapma göstermiştir. Bu, PdCoAg / AC'nin SEM görüntülerinde gözlenen topaklanma ile açıklanabilir.



Şekil 4. 4. Pd/AC katalizörünün EDX spektrumu.

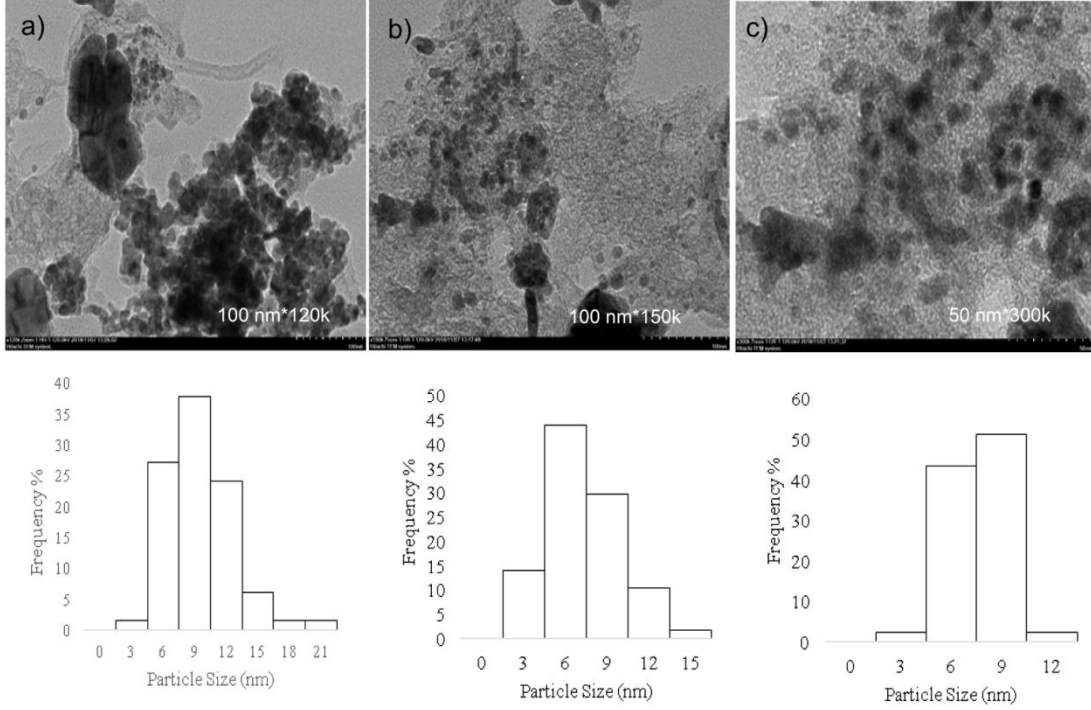


Şekil 4. 5. PdCo/AC katalizörünün EDX spektrumu.



Şekil 4. 6. PdCoAg/AC katalizörünün EDX spektrumu.

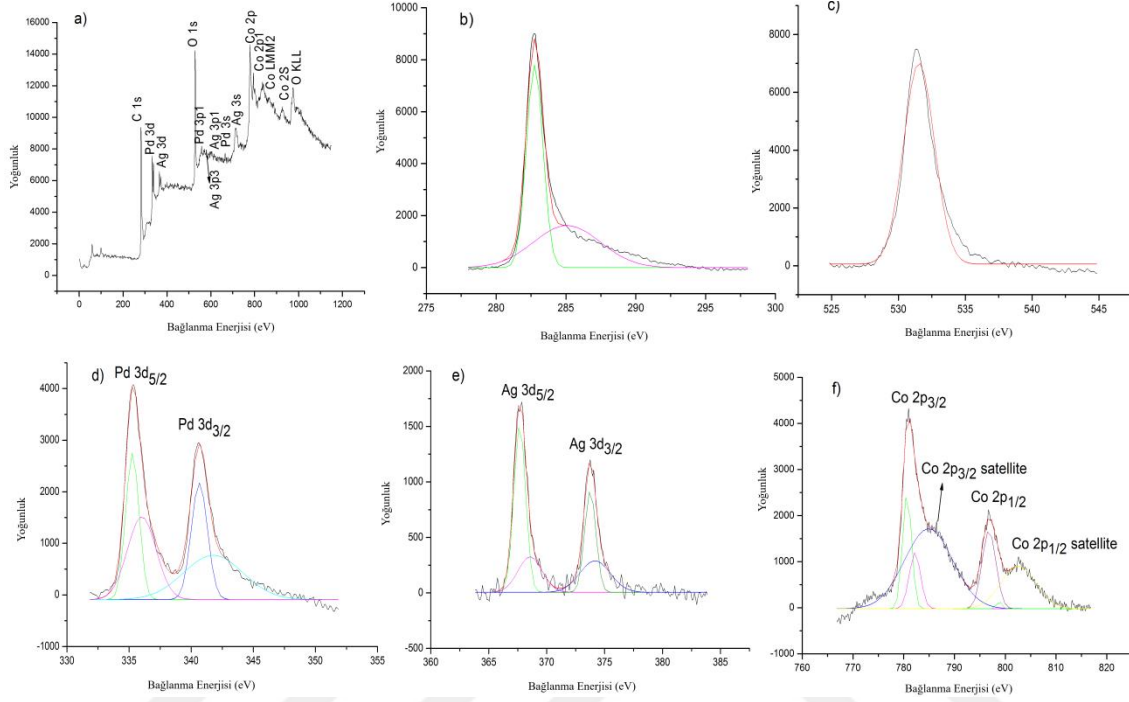
PdCoAg / AC katalizörünün morfolojisi ve parçacık büyüklüğü TEM kullanılarak incelenmiştir. TEM görüntüleri ve karşılık gelen PdCoAg / AC parçacık büyüklüğü histogramları, Şekil 4.7'de sunulmuştur. Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.7(c)'den görülebileceği gibi, metaller AC desteğinde kısmen topaklanma göstermiştir. TEM ve SEM görüntüleri topaklanma açısından birbirleriyle uyumludur. TEM görüntülerine karşılık gelen histogramlardan, nano partiküllerin AC desteği üzerine dar bir ölçekte dağıtıldığı açıkça görülebilir. PdCoAg / AC katalizörünün ortalama parçacık büyüklüğü, ImageJ yazılımı kullanılarak 6.65 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, Scherrer denkleminde hesaplanan kristal boyutuna paraleldir. ICP sonuçlarına göre PdCoAg / AC katalizöründe kütlece %1.197531 Co, % 3.5974107 Pd ve % 1.1714938 Ag bulunmaktadır.



Şekil 4. 7. TEM görüntüleri ve PdCoAg/AC'nin partikül büyüklüğü.

PdCoAg / AC'nin oksidasyon durumunu incelemek için XPS çalışması yapılmıştır. PdCoAg / AC'nin C1, O1, Pd 3d, Ag 3d, Co 2p ve genel XPS ölçümü Şekil 4.8'de sunulmuştur. Elde edilen XPS spektrumlarının dekonvolüsyonları, Origin 7.5 yazılımı kullanılarak yapıldı (Çizelge 4.1). Bu çalışmada, tüm spektrumların bağlanma enerjileri, 284.6 eV C1 bağlanma enerjisine göre ayarlanmıştır. PdCoAg / AC'nin bütün karakteristik pikleri, yani C1s, O1s, Pd 3d, Ag 3d ve Co2p, Şekil 4.8a'dan gözlemlendi. Şekil 4.8d'den Pd 3d_{5/2} ve Pd 3d_{3/2} PdCoAg / AC tepelerinin sırasıyla 335.24 eV ve 340.66 eV'de gözlemlendiği görülebilir. PdO ve PdO'nun nispi yoğunlukları % 68.32 ve % 31.68 olarak hesaplandı. PdO, katalizörün yüzeyinde bulunsa da, Çizelge 4.1'den ana bileşenin PdO olduğu açıkça görülmektedir. PdCoAg / AC'nin XPS spektrumundaki Ag 3d pikleri, Şekil 4.8e'de gösterildi. PdCoAg / AC için, Ag 3d_{5/2} ve Ag 3d_{3/2} pikleri sırasıyla 367.57 ve 373.68 eV bağlanma enerjisinde yerleşti. Katalizörün yüzeyindeki gümüş, Ago, AgO ve AgO₂ olmak üzere üç formda bulunur, ancak Ag'nin temel element formundan oluştuğu Çizelge 4.1'den açıkça görülmektedir. Hem Pd hem de Ag için ana kimyasal durumun, bu metallerin (PdO ve Ago) temel biçimi olması, PdCoAg /

AC'nin sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini gösterir. Ayrıca, bu bulgular XRD sonuçlarını doğrulamaktadır. Çekirdek düzeyindeki Co2p spektrumları, Şekil 4.8f'de gösterildiği gibi, sırasıyla Co2p3 / 2 ve Co2p1 / 2'ye atfedilen 781.26 eV ve 796.51 eV'de iki pikten oluşur.



Şekil 4. 8. PdCoAg / AC'nin oksidasyonun XPS görüntüsü.

Ayrıca, 784.64 eV ve 802.44 eV'de gözlemlenen karakteristik pikleri CoO ve Co₃O₄ gibi kobalt oksitlerin varlığına işaret eder (Chen ve ark., 2015). Ana elementin Co₃O₄ olduğu ve bunun XRD sonuçlarına paralel olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4. 1. Pd, Ag ve Co XPS sonuçları.

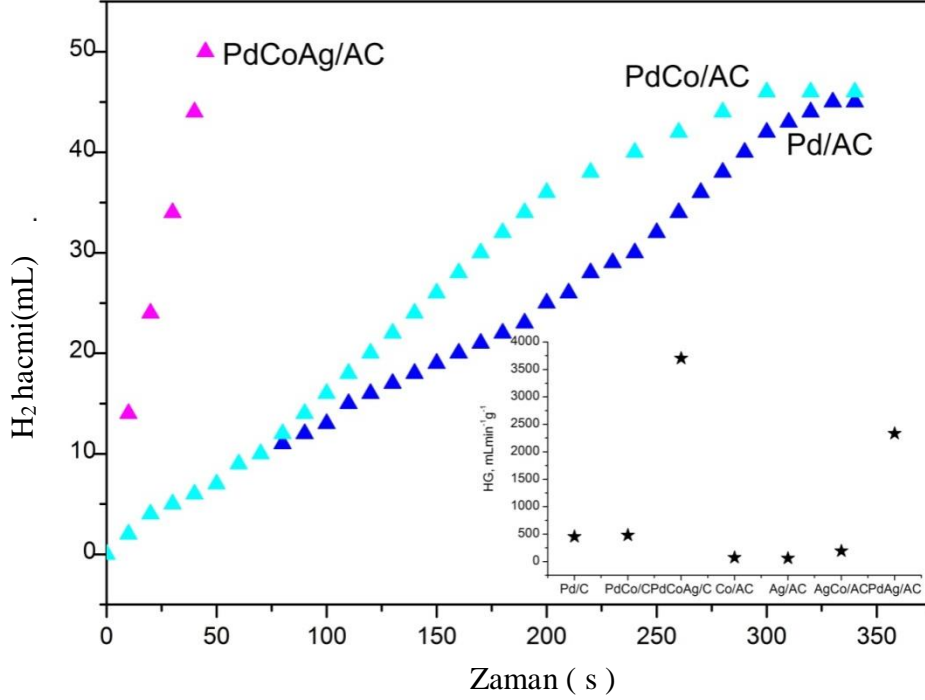
Katalizör	Türler	Bağlanma Enerjileri (eV)	Kimyasal yeri	Bağlı yoğunluk (%)
PdCoAg/AC	Pd 3d	335.24	Pd ⁰	38.15
		336.02	PdO	20.98
		340.66	Pd ⁰	30.17
		341.78	PdO	10.70
	Ag 3d	367.57	Ag ⁰	49.40
		368.59	Ag ₂ O	10.82
		373.68	Ag ⁰	30.16
		374.17	AgO	9.62
		Co 2p	780.41	Co ₃ O ₄
	782.14		CoO	22.83
	784.92		Satellite	-
	796.51		Co ₃ O ₄	31.47
			802.56	Satellite

4.2. Tekli, İkili ve Üç Metalli AC Bazlı Katalizörlerin Karşılaştırılması

Tekli, ikili ve üçmetalli AC bazlı katalizörlerin AB'nin hidrolizi üzerindeki etkisi Pd / AC, PdCo / AC ve PdCoAg / AC nano partikülleri ile çalışılmıştır. Ağırlıkça % 1 AB çözeltisinin 10 mL'sinin hidrolizinde 50 mg katalizör kullanılmıştır. Pd / AC, PdCo / AC ve PdCoAg / AC nano partikülleri tarafından katalize edildiğinde AB hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin değişimini gösterilmiştir (Şekil 4.9). Hidrojen, PdCoAg / AC kullanılırken 50 saniye içinde tamamen serbest kalmış ve %100 teorik hidrojen verimi ile elde edilmiştir. Pd / AC ve PdCo / AC katalizörü için teorik hidrojen verimi sırasıyla 15 ve 10 dakikasında elde edilmiştir.

PdCoAg / AC katalizörü, aşağıdaki koşullar altında en yüksek hidrojen üretim (HG) 3703 mL dak⁻¹ g⁻¹ hızına ulaşmıştır (1 mmol AB, 50 mg katalizör ve 25 °C). Tekli ve iki metalli katalizörler olmak üzere, Pd / AC (454.54 mL dk⁻¹ g⁻¹) ve PdCo / AC'den (479.16 mL dk⁻¹ g⁻¹) HG değeri üç metalli katalizöre göre yaklaşık sekiz kat daha düşük elde edilmiştir. Pd bazlı aktif karbon destekli katalizörlere ek olarak, aynı tepkime koşulları altında AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonuna yönelik Co / AC, Ag / AC, AgCo / AC ve PdAg / AC katalizörlerinin etkinliğini de incelenmiştir. Sonuçlar, Co / AC ve Ag / AC örneklerinin 26 ve 22 dakika içinde tamamen suyla tepkimeye girdiğini ve sırasıyla 73.42 ve 61 mL dak⁻¹ g⁻¹ hidrojen ürettiğini göstermektedir. Öte yandan, AgCo / AC ve PdAg / AC iki metalli katalizörler, tek metalli Ag ve Co katalizörlerine kıyasla daha iyi hidroliz performansı sergilerken, hidrojen üretim hızları sırasıyla 194

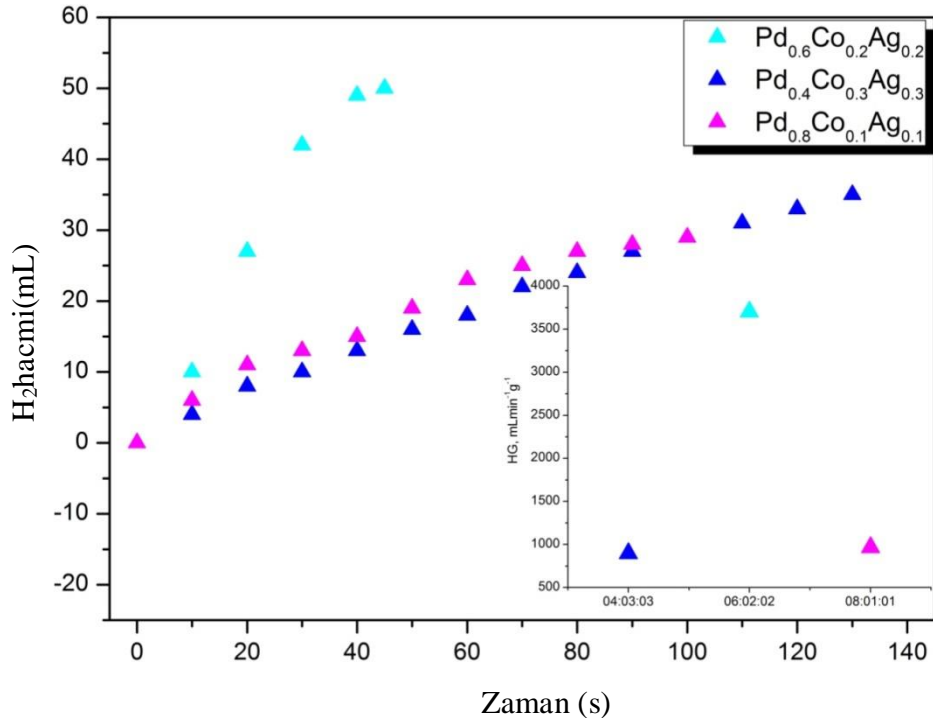
mL dak⁻¹ g⁻¹ ve 2333 mL dak⁻¹ g⁻¹'dir. Üçüncü metal eklendiğinde, PdCoAg / AC'nin 3703 mL dak⁻¹ g⁻¹ kombinasyonu ile daha yüksek bir hidrojen üretim ulaşıldığı açıktır. Üçlü metallerin hidroliz tepkimesi üzerinde önemli bir sinerjik etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4. 9. AC destekli tekli, ikili ve üç metalli katalizörlerin AB'nin hidrolizine etkisi (Tepkime koşulu: 5 mL saf su içinde 1 mmol AB ve 50 mg katalizör, 25 ° C, 600 rpm).

4.3. Farklı Molar Oran Etkisi

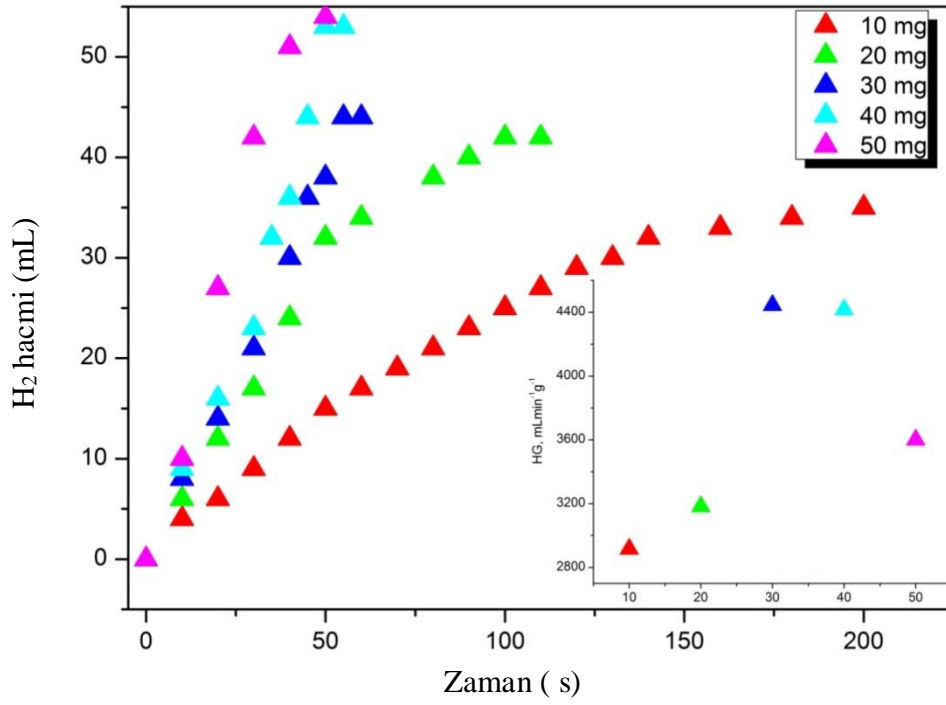
Katalizörlerin molar oranının etkisi AB'nin hidrolizini büyük ölçüde etkiler. Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2} / AC, Pd_{0.8}Co_{0.1}Ag_{0.1} / AC ve Pd_{0.4}Co_{0.3}Ag_{0.3} / AC metal oranlarına sahip katalizörler kullanılarak AB'nin sıvı fazda dehidrojenasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, PdCoAg / AC metal nano parçacıklarının hidrojen üretimi araştırılmış ve sonuçlar aşağıda gösterilmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4. 10. Katalizörün atomik oranının AB'nin hidrolizine etkisi (Tepkime koşulu: 5 mL saf su içinde 1 mmol AB ve 50 mg katalizör, 25 °C, 600 rpm).

4.4. Katalizör Miktarının Etkisi

HG oranlarını incelerken fazla katalizörden kaçınmak için, katalizör dozajını 25 °C'de ağırlıkça %1 AB çözeltisinde 0.01 ila 0.05 g arasında değiştirerek optimum katalizör yüklemesini değerlendirmek için deneysetleri incelenmiştir (Şekil 4.11).



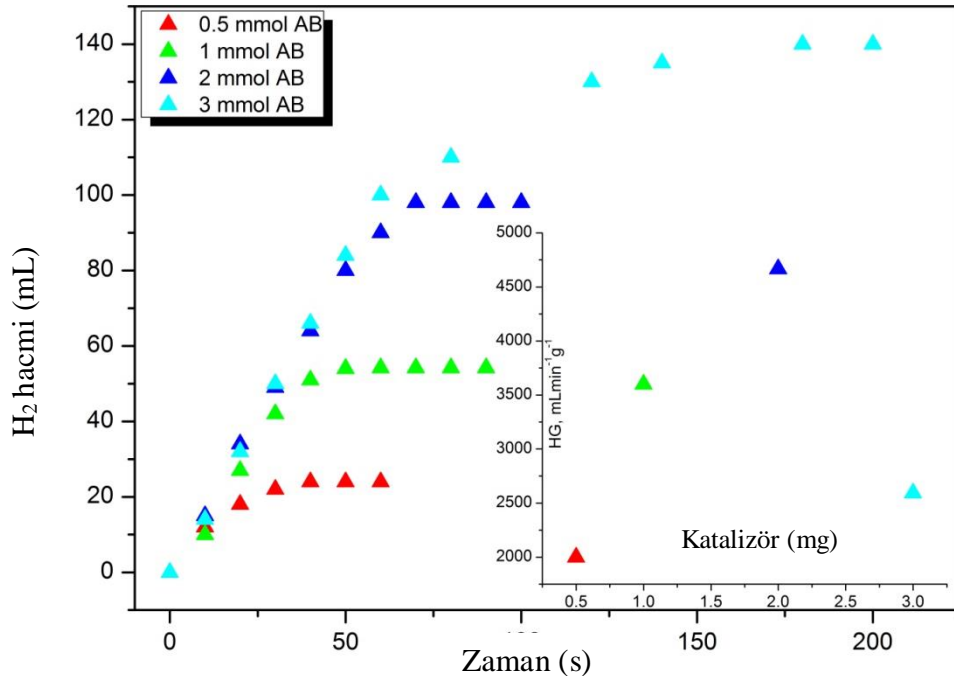
Şekil 4. 11. Katalizör miktarının AB'nin hidrolizine etkisi (Tepkime koşulu: 5 mL saf su içinde 1 mmol AB, 25 °C, 600 rpm).

Şekil 4.11'den görülebileceği gibi, katalizör miktarı arttıkça, katalizör birimi başına hidrojen içeriği miktarı azalır. Muhtemel sebep, katalizör miktarı arttıkça, bütün aktif katalizör yüzeylerinin sabit bir AB konsantrasyonunda kullanılmasıdır. Bu nedenle, hidroliz tepkimesi sadece katalizörün belirli aktif bölgelerinde gerçekleştiğinden, diğer aktif bölgeler kullanılamaz durumdadır. AB'nin hidrolizinin tamamlanma süresi, katalizör dozajının artmasıyla azalma sergilemiştir. Maksimum hidrojen üretim hızı, 30 mg Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2} katalizörü için 4666.66 mL dak⁻¹ g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

4.5. AB Konsantrasyonunun Hidrojen Üretiminin Etkisi

AB konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi, çeşitli başlangıç AB konsantrasyonları (0.5-3 mmol) ile araştırılmıştır. Çeşitli AB konsantrasyonları için zamana karşı hidrojen hacminin grafiğini göstermektedir (Şekil 4.12).

Çözeltinin viskozitesi, AB başlangıç konsantrasyonu ile artar. Bu nedenle, AB'nin katalizör yüzeyine kütle transferi sınırlıdır. Ek olarak, konsantre çözeltilerin pH'ındaki bir artış, hidrojen üretiminde bir azalmaya yol açan stabilize edici bir etki gösterir. Bu nedenle, hidrojen üretim hızı 3 mmol AB çözeltisinde azalmıştır. En yüksek hidrojen üretim hızı değeri 2 mmol AB çözeltisinde elde edilmiştir. Bununla birlikte, 1 mmol AB çözeltisinde nispeten kabuledilebilir bir hidrojen üretim hızı değerinde olduğu için, tüm deneylerde AB başlangıç çözeltisinin miktarı 1 mmol'de sabit tutulmuştur.



Şekil 4. 12. AB konsantrasyonunun hidrojen üretimine etkisi (Tepkime koşulu: 50 mg katalizör, 25 °C, 600 rpm).

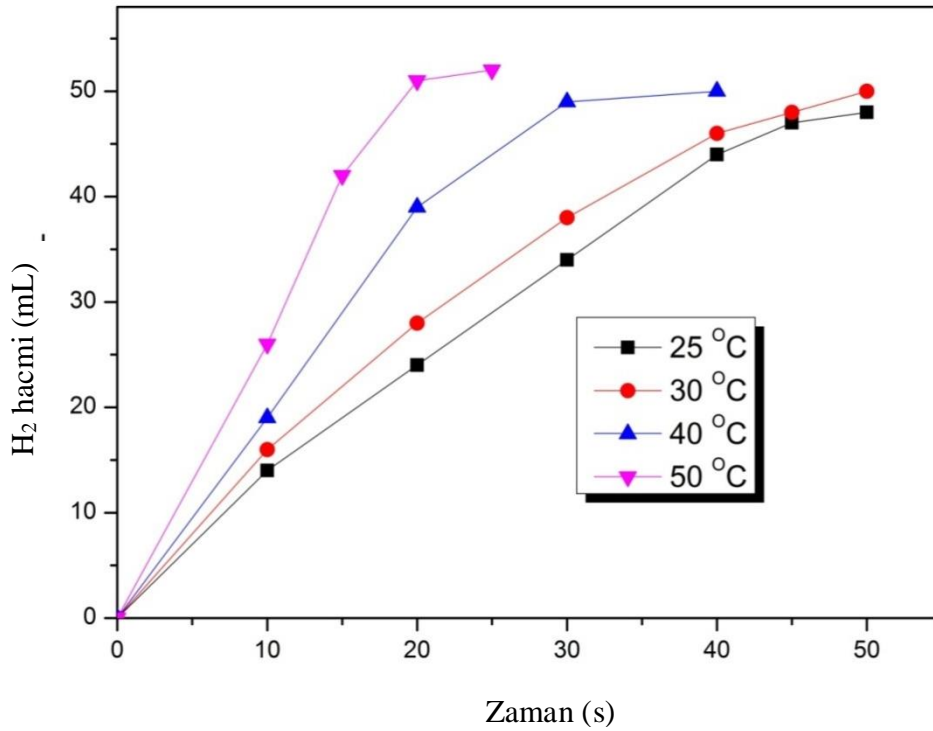
Ek olarak, 25 °C'de AB'nin (100 mM) hidrolizinden hidrojen üretimi için toplam çevrim frekansı (TOF) değeri "Eş. 4.1" den hesaplanmıştır.

$$\text{TOF} = \frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{Katalizörün mol miktarı} \cdot \text{zaman}} \quad (4.1)$$

$\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}$ / AC katalizörünün TOF değeri, 25 °C'de AB'nin hidrolizinde 6624 sa^{-1} kadardır. $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}/\text{AC}$ AB'nin hidrolizinde diğer palladyum, kobalt ve gümüş bazlı katalizörler ile karşılaştırıldığında mükemmel etkinlik göstermiştir.

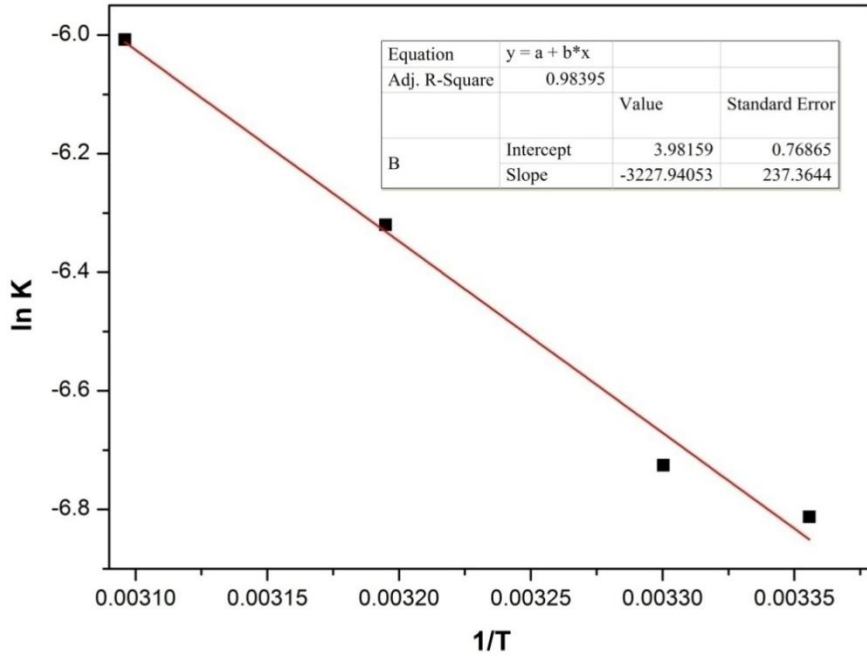
4.6. PdCoAg / AC Katalizörünün Hidroliz Kinetiği

Şekil 4.13'te gösterildiği gibi, tepkime hızı, tepkime sıcaklığındaki bir artışla hızlanmıştır. Dört farklı sıcaklıkta hidrojen hacminin zamana karşı grafiğinin lineer bölümlerinden tespit edilen hız sabiti k değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklarda AB'nin hidrolizinin zamana karşı grafiği.

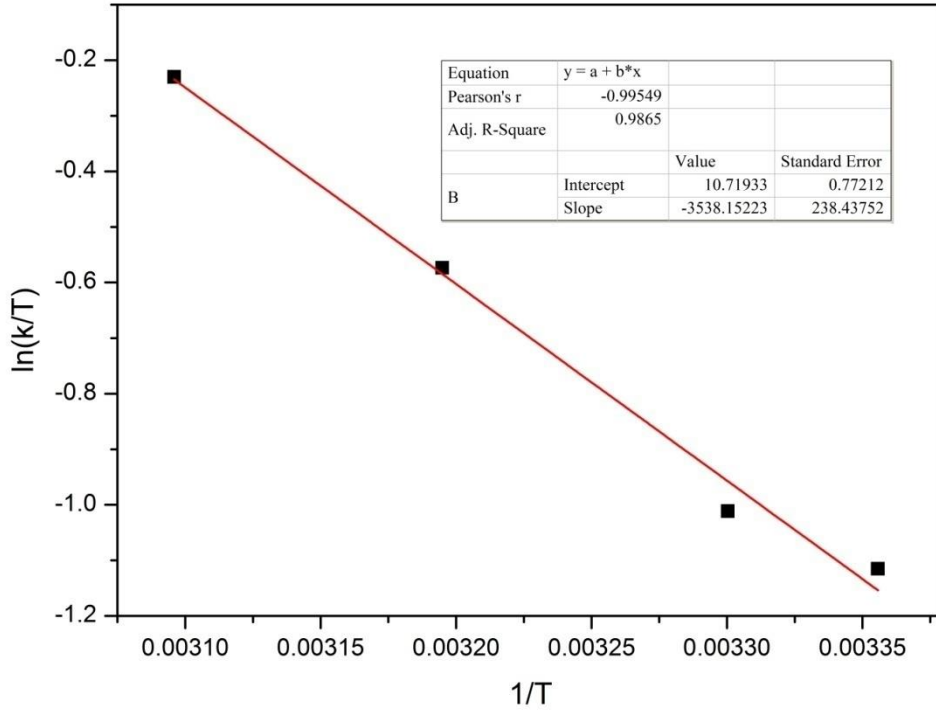
Hız sabitleri, Şekil 4.14'de verilen Arrhenius eğrisi ile hesaplanmıştır.



Şekil 4. 14. Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2} / AC nanopartiküller tarafından katalize edilen AB'nin hidrolizi için Arrhenius grafiği.

Hesaplanan tepkime hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinin sıcaklığa bağlı olduğu bilindiğinden bu denklemin de logaritması alınarak doğrusal hale getirmek suretiyle frekans sabiti (A) ve aktivasyon enerjileri (E_a) grafiksel yaklaşımla 26.84 kJ / mol olarak belirlenmiştir.

Diğer önemli kinetik parametreler olan, ΔH ve ΔS, Eyring denklemi kullanılarak sırasıyla 29.42 kJmol⁻¹ ve -108.42 JK⁻¹mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.15).

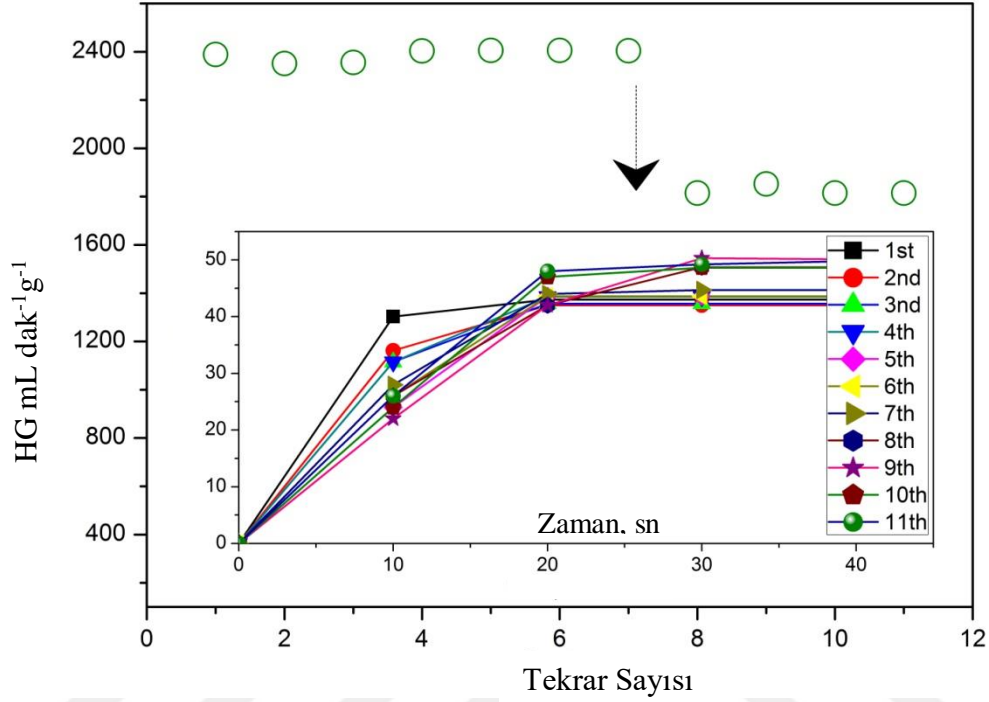


Şekil 4. 15. Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/ AC nano partiküller tarafından katalize edilen AB'nin hidrolizi için Eyring eğrisi.

4.7. PdCoAg / AC'nin Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörün (Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/ AC) AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği, deneyin art arda çalışması sırasında H₂ üretim hızının ölçülmesiyle test edilmiştir (Şekil 4.16). Bu amaç için deney, 25.0 ± 0.1 °C'de 150 mg Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/ AC 31 mg ve AB (1.00 mmol = 100 mM) içeren 5 mL sulu çözelti ile başlatıldı. Stokiyometrik H₂ gazı salınmasından sonra (3.0 mol H₂ / mol AB), katalizör tepkime çözeltisinden santrifüjleme ile izole edildi ve 3 defa 10 mL su ile yıkandı. İzole edilmiş katalizör 5 mL su içinde yeniden dağıtıldı ve 31 mg AB (1.00 mmol = 100 mM) eklendi. Hidroliz başlatılmış ve hidrojen salımı 25.0 ± 0.1 ° C'de kayıt edilmiştir. Bu prosedür 11 deney boyunca tekrar edildi ve sonuçlar AB'nin art arda hidrolizinde Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/ AC'nin ilk katalitik etkinliğinin yüzdesi olarak ifade edilmiştir. 1. katalitik çevrimden 7. katalitik çevrime kadar, hidrojen üretim hızı değeri önemli bir değişim göstermemiştir

ve 7. döngüden sonra katalizör yüzeyinin kapanması nedeniyle etkinliğini yitirmiş olduğugözlenmiştir.



Şekil 4. 16. Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2} / AC katalizörünün tekrar kullanıma karşılık hidrojen üretim hızı grafiği.

4.8. MKT'ye Dayalı Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

H₂ üretim hızı (mL / g.dak) için seçilen bağımsız parametrelerin etkileşimleri, CYY bazlı MKT ile yapılmıştır. Üç bağımsız parametrenin optimizasyonu ve H₂ üretim hızının belirlenmesi, Design-Expert 7.0 yazılımı ile analiz edildi. MKT'den elde edilen veriler ve karşılık gelen cevaplar Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Yanıtlar ve gerçek parametreler arasındaki ampirik ilişki sırasıyla "Eş. 4.2"de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. MKT deney verileri ve karşılık gelen sonuçlar.

Deney No	AB Kon. (X_1 , mmol/5 mL)	Katalizör Miktarı (X_2 , mg)	Sıcaklık (X_3 , °C)	H ₂ Üretim Hızı (mL/g.dak)
1	2.55 (0)	1 (-I)	35 (0)	5263.16
2	0.1 (-I)	30 (+I)	50 (+I)	2000
3	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
4	0.1 (-I)	1 (-I)	50 (+I)	6481.48
5	5 (+I)	15.5 (0)	35 (0)	4950.72
6	5 (+I)	1 (-I)	20 (-I)	1190.48
7	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
8	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
9	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
10	2.55 (0)	15.5 (0)	20 (-I)	2150.54
11	2.55 (0)	15.5 (0)	50 (+I)	11414.4
12	5 (+I)	1 (-I)	50 (+I)	5133.61
13	0.1 (-I)	15.5 (0)	35 (0)	3154.12
14	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
15	0.1 (-I)	1 (-I)	20 (-I)	2982.46
16	5 (+I)	30 (+I)	50 (+I)	6637.43
17	5 (+I)	30 (+I)	20 (-I)	1750
18	2.55 (0)	15.5 (0)	35 (0)	8513.6
19	2.55 (0)	30 (+I)	35 (0)	4851.85
20	0.1 (-I)	30 (+I)	20 (-I)	1666.67

$$[\text{HG (mL/g.dak)} = - 598.91890 + 1478.66157 (\text{AB kon.}) + 207.70314$$

$$(\text{katalizör miktarı}) + 139.08038 (\text{sıcaklık}) + 27.65873(\text{AB kon.})(\text{katalizör miktarı})$$

$$+ 17.00071(\text{AB kon.})(\text{sıcaklık}) - 1.27666(\text{katalizör miktarı})(\text{sıcaklık}) - 463.63515 (\text{AB kon.})^2 - 8.45605(\text{katalizör miktarı})^2 - 0.23522(\text{sıcaklık})^2] \quad (4.2)$$

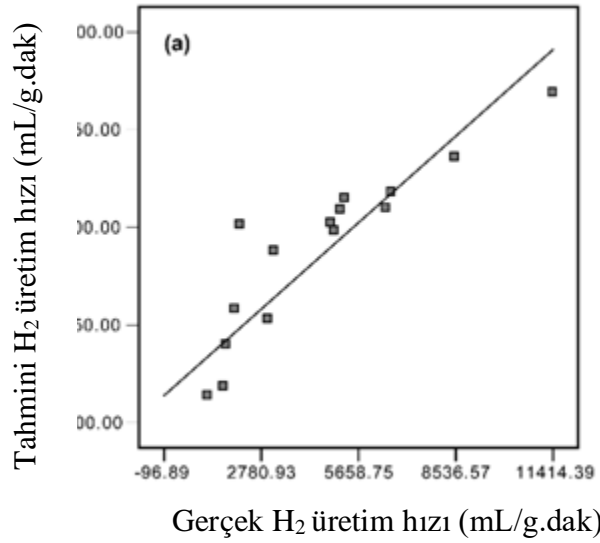
Seçilen bağımsız parametreler ve bunlara karşılık gelen cevaplar arasındaki etkileşim istatistiksel olarak değerlendirmek için Design Expert programı ile varyans

analizi (ANOVA) kullanılmıştır. H₂ üretim hızı için kuadratik modellerin ANOVA sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmektedir. ANOVA testi sonuçlarına göre, H₂ üretim hızı için belirleme katsayısı (R²) değerleri sırasıyla 0.85 bulunmuştur. Bu değerler, model kullanılarak öngörülen değerlerin, cevapların gerçek değerleri ile uyduğunu göstermektedir. P değeri 0.05'e eşit veya daha küçük ise, bu değerler güven aralığındadır. Kuadratik modellerin p değerleri 0.05'ten düşük olması MKT tarafından oluşturulan kuadratik modelin istatistiksel olarak kayda değer olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4. 3. H₂ üretim hızı için ANOVA sonuçları.

H ₂ Üretim Hızı	Karaler Toplamı	df	Kare Ortalaması	F Değeri	p-Değeri
Model	1.481E+008	9	1.645E+007	6.05	0.0447
X ₁ -ABKon.	1.141E+006	1	1.141E+006	0.42	0.5316
X ₂ -Katalizör Miktarı	1.718E+006	1	1.718E+006	0.63	0.4450
X ₃ -Sıcaklık	4.808E+007	1	4.808E+007	17.69	0.0018
X ₁ X ₂	7.724E+006	1	7.724E+006	2.84	0.1227
X ₁ X ₃	3.123E+006	1	3.123E+006	1.15	0.3089
X ₂ X ₃	6.168E+005	1	6.168E+005	0.23	0.6440
X ₁ ²	2.130E+007	1	2.130E+007	7.84	0.0188
X ₂ ²	8.692E+006	1	8.692E+006	3.20	0.1040
X ₃ ²	7702.90	1	7702.90	2.835E-003	0.9586

H₂ üretim hızı için deneysel verilere karşı tahmin edilen verilerin karşılaştırılması verilmiştir (Şekil 4.17). Şekil'de görüldüğü gibi tahmin edilen ve deneysel veriler iyi bir uyum göstermiştir.



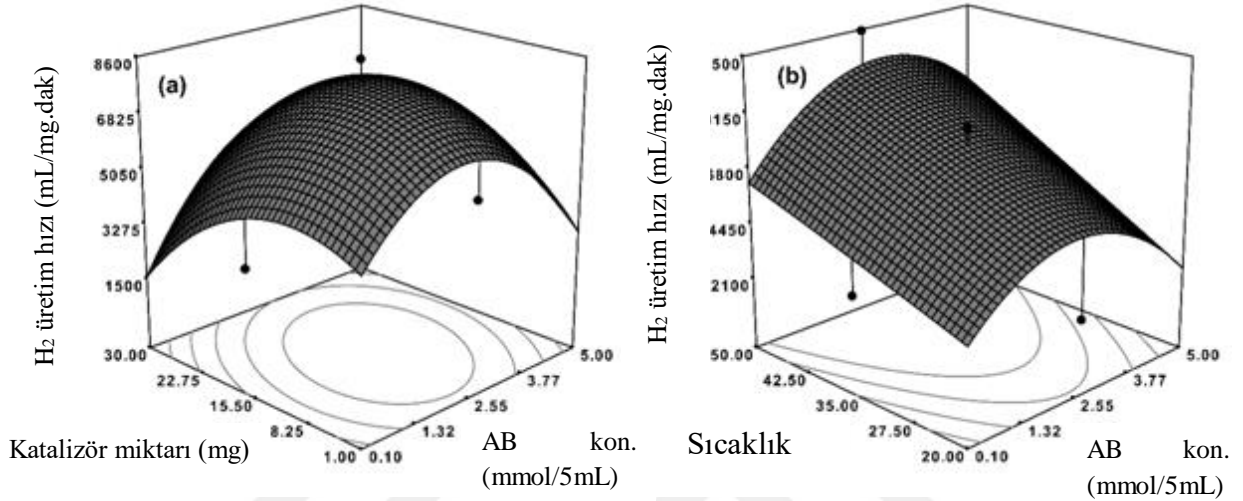
Şekil 4. 17. Gerçek ve tahmini H₂ üretim hızı arasındaki bağıntı.

Bağımsız değişkenlerin sırasıyla H₂ üretim hızı ve miktarı üzerindeki etkileşimini tanımlamak için 3D grafikler çizilmiştir (Şekil 4.18). Şekil 4.18a'daki 3D grafiği, AB'nin hidrolizinden elde edilen H₂ üretim hızı üzerinde katalizör miktarı ve AB konsantrasyonunun etkisini göstermektedir.

Sabit tepkime sıcaklığında (35 °C), AB konsantrasyonu (0.1 ve 5mmol / 5 mL) ve katalizör (1-30 mg) miktarı etkisi ile H₂ üretim hızı, artan katalizör miktarı veya AB konsantrasyonu ile artış göstermiş, ancak daha sonra katalizör miktarı veya AB'deki bir artışla azalmıştır. Katalizör miktarının, AB konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çok değiştiği ve Şekil 6.18a'da gösterildiği gibi, en yüksek H₂ üretim hızınının 2.55 mmol / mL AB konsantrasyonunda ve 15.50 mg katalizör miktarında elde edildiği tespit edildi. H₂ üretim hızındaki artış, AB konsantrasyonunun artırılmasının katalizör ve girenlerin temasını artıracak gerçeğine bağlanmıştır. Ancak, her iki parametre için optimum noktadan sonra, hidrojen üretim hızınının düştüğü görülmüştür. AB'deki artış, buna bağlı olarak, etkili kütle transferi veya katalizör ve reaktif etkileşimini inhibe eden bir faktör olan viskoziteyi arttırmıştır (Pornea ve ark., 2019). Böylece, hidrojen üretim hızı üzerindeki en büyük etkileşim etkisinin katalizör miktarı ve AB konsantrasyonu için görülebildiğini gözlemlemek mümkündür.

Şekil 4.18b'deki 3D çizim AB'nin hidrolizi için H₂ üretim hızı üzerine sıcaklık ve AB konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. Katalitik tepkime üzerindeki,

sıcaklığın ve AB konsantrasyonunun etkisine ilişkin araştırma, katalizör miktarını 15.50 mg'da sabit tutularak, tepkime sıcaklığının 293 K ile 323 K aralığında ve AB konsantrasyonunun (0.1 ve 5mmol / 5 mL) arasında değiştirilmesiyle gerçekleştirildi. Sıcaklıktaki artışın, Şekil 4.18b'de gösterildiği gibi hidrojen üretimindeki artışla doğrudan orantılı olduğu açıktır. Bu, hidroliz sıcaklığının katalitik etkinlik üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu gösterir.



Şekil 4.18.H₂ üretim hızı üzerine eş zamanlı etkileşimi gösteren 3D yanıt yüzey grafikleri,(a) katalizör miktarı ve AB konsantrasyonu, (b) sıcaklık ve AB konsantrasyonu.

Bağımsız değişkenler üzerine yapılan ANOVA analizi ile H₂ üretim hızının en çok katalizör miktarı/AB konsantrasyonu etkileşiminden etkilendiğini ortaya koymuştur. Katalizör miktarı/AB konsantrasyonu etkileşimi için elde edilen 0.1227 p değeri, hidrojen üretim hızı üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

4.9. Sayısal Analiz ile Optimizasyon İşlemi

H₂ üretim hızı için seçilen bağımsız parametrelerin optimum noktaları, MKT'de sayısal optimizasyon yöntemi kullanılarak yapıldı. Sayısal metoda dayanarak H₂ üretim hızı için optimum değerler 2.91 mmol / 5 mL AB konsantrasyonu, 13.26 mg katalizör miktarı ve 50 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu optimal koşullarda, maksimum H₂

üretim hızı 10105.6 mL / g.dak olarak bulundu. Modelin H₂ üretim hızını öngörme yeterliliğini doğrulamak için, Çizelge 4. 4 'te gösterildiği gibi, deney ve öngörülen verilerin birbirine yakın olduğunu belirten optimum seviyeler kullanılarak yeni bir deney yapıldı. Yapılan analiz sonucunda CYY yaklaşımının H₂ üretim hızını optimize etmek ve modellemek için umut verici olduğu söylenebilir.

Çizelge 4. 4. H₂ üretim hızı değerlerinin öngörülen ve deneysel optimum sonuçlarının karşılaştırılması.

Parametreler	Optimum Değer	H ₂ üretim hızı (mL/g.dak)	
		Öngörülen	Deneysel
(X ₁ , mmol/5 mL)	2.91	10105.6	9459.92
(X ₂ , mg)	13.26		
(X ₃ , °C)	50		

5. SONUÇ

AC destekli $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}$ nanopartiküllerinin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili temel bulgular ve AB'nin hidrolizinden elde edilen hidrojen üretiminde katalitik etkinlikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- AC ile desteklenen Pd, $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ ve $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}$ nano partikülleri, sodyumborhidrür çözeltisi ile kimyasal indirgeme metodu kullanılarak hazırlanmıştır.
- Aktif karbon üzerinde nispeten dağılmış $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}$ nano partikülleri XRD, SEM-EDX, TEM ve XPS teknikleri gibi analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu ölçümler, bu katalizörlerin istenen atom oranlarında başarıyla hazırlandıklarını göstermiştir.
- AC destekli PdCoAg nano parçacıkları, AC destekli Pd ve PdCo katalizörlerine kıyasla 25 °C'de maksimum HG değeri $4666.66 \text{ mL dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ sağlayan AB hidrolizinden hidrojen üretiminde oldukça verimli bir katalizördür. Hidrojen üretimi incelenirken katalitik etkinlik sıralaması PdCoAg / AC > PdCo / AC > Pd / AC olarak tespit edilmiştir.
- Elde edilen AC destekli PdCoAg nano partikülleri, oda sıcaklığında 6624 sa⁻¹'lik bir başlangıç TOF ile AB'nin hidrolizi için oldukça iyi bir katalitik etkinlik gösterdi.
- Katalizörün tekrar kullanılabilirliği AB'nin hidrolizinde test edildiğinde, katalizör yedinci kullanımda bile AB molü başına 3 mol H₂ ürettiği gözlenmiştir.
- AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimine ait kinetik çalışmalarda, $\text{Pd}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}/ \text{AC}$ tarafından katalize edilen hidrojen üretimi tepkimesi için aktivasyon enerjisinin 26.84 kJ / mol olduğu hesaplanmıştır.

Ayrıca bu çalışmada AB'den PdCoAg / AC katalizörleri kullanılarak hidrojen üretimini araştırmak için MKT tasarımı ve CYYyaklaşımları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Maksimum H₂ üretim hızının ($11414.4 \text{ mLg}^{-1}\text{dak}^{-1}$), 2.55 mmol / 5mL AB konsantrasyonu, 15.50 mg katalizör miktarı ve 50 °C sıcaklık değerlerinde elde edileceği öngörülmüştür.

- AB'den PdCoAg / AC katalizörleri vasıtasıyla hidrojen üretiminde bağımsız değişkenlerin önemini araştırmak ve modelleri tanımak için elde edilen deneysel veriler ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir.

- Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında, MKT tabanlı CYY'nin, hidrojen üretiminde deneysel faktörlerin güvenilir bir şekilde optimizasyonu için yararlı ve teşvik edici bir araç olabileceği söylenebilir.

Yukarıda elde edilen veriler ışığında, Pd_{0.6}Co_{0.2}Ag_{0.2}/ AC, AB'nin hidrolizinden hidrojen üretilmesinde oldukça verimli ve tekrar kullanılabilir bir katalizör elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Aijaz, A. K., (2012). Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal-organic framework: a double solvents approach. *Journal of the American Chemical Society*, **134**:13926-13929.
- Akbayrak, S., M. K., (2014). Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobaltferrite: a highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**:387-393.
- Alcaraz, G., Galvan, E., Cabrera, N., & Javadi, M., (2015). Renewable energy resources short-term scheduling and dynamic network reconfiguration for sustainable energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **52**: 256-264.
- Amali, A. J., K. A., (2013). PdPt nanocubes: a high-performance catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Particle and Particle Systems Characterization*, **30**:888-892.
- Anonim, (2019). BP Statistical Review of World <https://www.bp.com/content>. BP Energy Outlook/ Energy Economics, Londra. Erişim tarihi: 31.07.2019.
- Aranishi, K., A. S., (5). Dendrimer-Encapsulated bimetallic Pt-Nin nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from chemical hydrogen storage materials. *Chem Cat Chem*, **5**:2248-2252.
- Aranishi, K., H. J., (2011). One-step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Nano Research* (4), 1233-1341.
- Aslan, G., (2005). *Metal Oksitler ile İyileştirilmiş Alkan Dehidrasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bagkar, N. C., Chen, H. M., Parab, H., Liu, R., (2009). *Electrocatalysts of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Chapter 2, pp. 89, 92, Eds. Liu H., Zhang, J., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., (2003). Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Catalysts Today*, **75**: 299-314
- Cao, N., K. H., (2014). RuCu nanoparticles supported on graphene: a highly efficient catalyst for hydrolysis of ammoniaborane. *Journal of Alloys and Compounds*, **590**:241-246.
- Cengiz, T., (2010). *Bazı Nano Boyutlu Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bu Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chandra, M., Q. X., (2006). A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Power Sources*, **156**:190-194.
- Chen, G. Z., S. D., (2012). Synthesis of Ni-Ru alloy nano particles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane. *Chemistry A European Journal*, **18**: 7925-7930.
- Çakan, Y., Ç., Gürü, M., (2008). Hydrogen cycle with sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 4634-4639.
- Du, J., Cheng, F., Liang C. ve Chen, J., (2013). Nanoporous Ni-based Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *Journal of Hydrogen Energy*, **38**:

- 5768-5774.
- Fakiroğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T.N., (2004). A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Compounds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**:1371-1376.
- Feng,W.Q., L. Y., (2014). *In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amineborane*, **39**:3371-3380.
- Gates, B.C., (1992) . *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York
- Gözde, Ö., (2016). *Tekli, Çoklu Ve Bimetalik Katalizörler İle Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması*. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106.
- Gürü, M., Çakan Y, Ç., Bilen, M., (2013) . Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, **72**:134–140.
- Haldane, J.B.S., (1923). *Daedalus Science and the Future*, Truber and Company Ltd., 72-110, London.
- İzgi, M.S., O. S., (2018). Microwave treatment and fluorine addition on Co-B catalyst to improve the hydrogen production rate. *Materials and Manufacturing Processes*, **33**:196-201.
- Karadeli, S., (2001). Rüzgar Enerjisi. *Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara*. 45 s.
- Keynes, J. M., (1936). The General Theory of Employment, Interest and Money. *London, United Kingdom: Palgra ve Macmillan*.
- Kılınç, N., (2008). *Hidrojen Enerjisinin ve Hidrojen Teknolojilerinin Ekonomideki yeri Pazar Gelişimi ve Pazar Payı Üzerine Bir Araştırma*. Sakarya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü , 1-130.
- Köse, D., (2013). *Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi* (Yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kruger, P., Blakeley J., Leaver J., (2003). Potential in New Zealand for use of hydrogen as a transportation fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**:795-802.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., (2001). Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması. *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 15 Ekim, Mersin, 1-7.
- Lai, S.W., H. L., (2013). Hydrolysis of ammonia-borane catalyzed by an iron-nickel alloy on an SBA-15 support. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**:4336-4647.
- Lev, O., Sampath, S., (2010) . Sol-Gel Electro chemistry Silica and Silicates. *Electro analytical Chemistry*, **23**: 211-304.
- Li, Z.F., Sumathy, K., (2000) . Technology development in the solar absorption air conditioning systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**:267-294.
- Lu, Z.H., J. L., (2013). Catalytic hydrolysis of ammoniaborane via magnetically recyclable copper iron nanoparticles for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**:5330-5337.
- Metin, Ö., Şahin, Ş., &Özkar, S., (2010). Water-Soluble Poly(4-styrenesulfonic acid-comelic acid) Stabilized Ruthenium(0) and Palladium(0) Nanoclusters As Highly Active Catalysts In Hydrogen Generation From The hydrolysis of Ammonia Borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 6304-6313.
- Muir, S.S., 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**:5983-5997.
- Pettersson, G., (2000). Perspective on The activated complex in chemical reactions. *Theoretical Chemistry Accounts*, **103**:190-195.
- Qilu, Y., L. Z.-H., (2016). High Pt-like activity of the Ni–Mo/graphene catalyst for hydrogen

- evolution from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Materials Chemistry*, **4**:8579-8583.
- Qilu, Y., L. Z.-H.-L., (2018). Facile synthesis of graphene-supported Ni-CeO_x nano composites as highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Nano Research*, **11**: 4412-4422.
- Qiu, F.Y., L. L., (2013). In situ synthesized Fe-Co/C nano-alloys as catalysts for the hydrolysis of ammoniaborane. *International Journal of Hydrogen Energy* (38), 3241-3249.
- Rakap, M., & Özkar, S., (2010). Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using in zeolite cobalt(0) nanoclusters catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 3341-3346.
- Rand, D.A.J., Dell, R.M., (2005). The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, **144**:568-578.
- Riis, T., Hagen, E. F., Vie, P. J., & Ulleberg, Q., (2006). Hydrogen Production and Storage. *OECD/IEA*, 1-38.
- Sherif, S.A., Barbir, F., Veziroğlu, T.N., (2005). *Wind Energy And The Hydrogen Economy Review Of The Technology*. Solar Energy, Ed: N.L. Nemerow, F.J. Agardy. Elsevier/Academic Press, Burlington, Massachusetts, 647-660.
- Smil, V., (1994). *Energy in World History*. Manitoba: Midwest Book Review.
- Stephens, F. H., Pons, V. ve Baker, R. T., (2007). *Ammonia-Borane: The Hydrogen Source Par Excellence*, Dalton Transactions.
- Chen, Y., Zhao, S., Liu, Z., (2015) Influence of the synergistic effect between Co-N-C and ceria on the catalytic performance for selective oxidation of ethylbenzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**:14012-14020.
- Cheng, F.Y., Ma, H., Li, Y.M., Chen, J., (2017) Ni_{1-x}Pt_x (x=0-0.12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. *Inorg Chem*, **46** :788-794.
- Görgülü, A.O., Arslan, M., (2003). Alternatif Bor Bileşikleri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **5**:42-50.
- Güngörmez, K., 2015. *Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif Ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu₃Pd Alaşım Nanopartikülleri* (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kazıcı, H.Ç., Yıldız, F., İzgi, M.S., Ulaş, B., Kıvrak, H., (2019). Novel activated carbon supported trimetallic PdCoAg nanoparticles as efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**: 10561-10572.
- Kazıcı, H.C., Salman, F., Kıvrak, H.D., (2017). Synthesis of Pd-Ni/C bimetallic materials and their application in non-enzymatic hydrogen peroxide detection. *Mater Sci-Poland*, **35** :660-666.
- Körbahti B.K., Tanyolaç, A., (2008). Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **151**: 422-431.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., (1995). *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 2. New York, John Wiley and Sons, A.B.D .675.

- Park, C.S., Kim, J. H., Park, Y.J., (2013). Catalytic activity of carbon-sphere/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2$ nano composite for Li-air batteries *J Electroceram*, **31** :224-230
- Sun, D.H., V. M., (2011). Catalytic hydrolysis of ammonia borane via cobalt palladium nanoparticles. *ACS NANO*, **5**:6458-6464.
- Şahan, T., Erol, F., Yılmaz, Ş., (2018). Mercury(II) adsorption by a novel adsorbent mercapto-modified bentonite using ICP-OES and use of response surface methodology for optimization, *Microchemical Journal*, **138**:360-368.
- Şimşek, T., (2013). *Amonyum Borandan Sıvı Fazda Hidrojen Üretimi İçin Stiren Divinil Benzen Ve Alümina Destekli Katalizör Geliştirilmesi*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü .
- Tanaka, K., Miyamoto, Y., Itoh, M., Bychkov, E., (1999) . Ionic Conduction in Glasses. *Physica status solidi (a)*. 173, 2
- Türkyılmaz, O., (2011). Türkiye'nin Enerji Görünümü, <http://esiad.org.tr/wp-content/uploads/2014/02/O%C4%9Fuz-T%C3%BCrky%C4%B1lmaz-T%C3%BCrkiyenin-Enerji-G%C3%B6r%C3%BCn%C3%BCm%C3%BC-ve-Gelece%C4%9Fi.pdf>. İzmir. Erişim tarihi: 31.07.2019.
- Tütünoğlu, Ç., (2007) . *Nanoteknoloji kprosesler ile nikel tozu üretimi* (Yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., (2009). Boron and Nitrogen Based Chemical Hydrogen Storage Materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**:2303-2311.
- Umegaki, T., J. Y., (2009). Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal Hydrogen Energy* , **31**:3816-3822.
- Ültanır, M.Ö., (1997) . Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri. *TMMOB Makine Mühendisleri Odası Çevre ve Enerji Kongresi*, 5-7 Haziran, Ankara, 395-231 s.
- Varınca, K., & Gönüllü, M., (2006). Türkiye'de Türkiye'de Güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma. Eskişehir: *Ulusal Güneş ve Hidrojen Kongresi*.
- Wei, W., L. Z.-H., (2018). Mesoporous carbonitride supported Pd and Pd-Nin nanoparticles as highly efficient catalyst for catalytic hydrolysis of NH_3BH_3 . *ChemCatChem*, **13**:1620-1626.
- Xue, H. R., Tang, J., Gong, H., Guo, H., Fan, X. L., Wang, T., He, J. P., Yamauchi, Y., (2016) Fabrication of PdCo Bimetallic Nanoparticles Anchored on Three Dimensional Ordered N-Doped Porous Carbon as an Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Acs Applied Materials & Interfaces*. **8**:20766-20771.
- Yan, J.M., X. Z., (2008). Iron-nanoparticle-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**: 2287-2289.
- Yang, Y.W., Z. Lei., (2014). Facile in situ synthesis of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Royal Society of Chemistry Advances*, **27**: 13749-13752.
- Yaşar, G., (2010) . *Nano Boyutta Zeolit Destekli Metal Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Karbon Monoksitin Metanlaşması Reaksiyonunda*

aktivitelerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi).Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zahmakıran, M.,Durap, F. ve Özkar, S., (2010). Zeolite Confined Copper(0) Nanoclusters as Cost-effective and Reusable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**:187-197.





ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Van/Gürpınar'da doğdu. 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2014 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2015 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.



T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:02/08/2019

Tez Başlığı / Konusu: Amonyum Borat Türevlerinden Hidrojen Eldesi İçin Uygun Katalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu Ve Optimizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 02/08/2019 tarihinde jüri/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % (13) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirlenen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

02.08.2019



Adı Soyadı: Fikret YILDIZ

Öğrenci No:159101076

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Program: Tezli

Statüsü: Y.Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

