

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORHİDRÜR'ÜN HİDROLİZ REAKSİYONU İÇİN ETKİN Co-Ti-B  
ÜÇLÜ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KİNETİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**MERAL AYDIN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORHİDRÜR'ÜN HİDROLİZ**  
**REAKSİYONU İÇİN ETKİN Co-Ti-B ÜÇLÜ**  
**KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KİNETİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**MERAL AYDIN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**YRD. DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**GEBZE**  
**2016**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF KINETIC  
PROPERTIES OF EFFICIENT Co-Ti-B CATALYSTS  
FOR SODIUM BOROHYDRIDE HYDROLYSIS**

**MERAL AYDIN**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**

**MASTER OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR

ASSIST. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

**GEBZE**

**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/12/2015 tarih ve 2015/77 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Meral AYDIN' ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada,  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonu için farklı titanyum tuzları ( $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) kullanılarak titanyum katkılandırılmış Co-Ti-B katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin sentezlenmesinde kimyasal indirgeme metodu ve indirgeyici ajan olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır. İlk olarak katalizörlerin optimum  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Co})$  mol oranı ve yakıt konsantrasyonu belirlenmiştir. Sonrasında, farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim testleri yapılarak ve Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Farklı titanyum tuzlarının etkisini açıklamak için katalizörlerin Brunauer Emmett Teller (BET) ile yüzey alanı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey yapıları ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yüzeylerinin elektronik yapıları incelenmiştir. Bunun yanı sıra, katalizörlerin uzun sürede dayanım testleri de yapıldıktan sonra en etkin katalizörün  $\text{TiCl}_2$  tuzu ile sentezlenen Co-Ti(2)-B katalizörü olduğu saptanmıştır. En etkin katalizör modifiye Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksitle desteklenmiştir. Co-B, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(2)-B/grafen katalizörlerinin varlığında üretilen hidrojen gazı doğrudan polimer elektrolit membran (PEM) tipi yakıt hücresine beslenerek performansları hem kendi aralarında hem de saf hidrojen ile kıyaslanmıştır. Sonuç olarak, Co-Ti(2)-B/grafen katalizörünün varlığında yapılan PEM testinde en yüksek akım çekilmiş ve en yüksek güç elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler: Sodyum Borhidrür, Hidrojen Üretimi, Kobalt-Titanyum-Bor.**

## SUMMARY

In this work, titanium doped Co-Ti-B catalysts were developed for hydrolysis reaction of  $\text{NaBH}_4$  using three different titanium salts ( $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ). In our study, wet chemical reduction method ( $\text{NaBH}_4$  as reducing agent) was used to synthesize the catalysts. First of all, optimum Ti/(Ti+Co) molar ratios and fuel concentration of the catalysts were determined. Then, activation energies were calculated by performing hydrogen generation tests at different temperatures and using Arrhenius equation. In order to explain effects of different titanium salts, catalysts surface area (by Brunauer Emmett Teller (BET)), surface morphology (by Scanning Electron Microscope (SEM)) and surface electronic state (by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) were investigated. Moreover, experiments and the long term stability tests showed that Co-Ti(2)-B catalyst synthesized with  $\text{TiCl}_2$  salt determined as the most effective catalyst and supported by graphene oxide which was synthesized by modified Hummers' method.

Hydrogen gas that was produced in the presence of Co-B, Co-Ti(2)-B and Co-Ti(2)-B/grapheme were fed to polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell directly and their performances were compared with each other. Finally, the highest current and power was obtained in the presence of Co-Ti(2)-B/graphene in PEM fuel cell tests.

**Key Words: Sodium Borohydride, Hydrogen generation, Cobalt-Titanium-Boride.**

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, azmini ve disiplinli çalışmasını örnek aldığım saygıdeğer danışmanım Yrd. Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a,

Tez çalışmam süresince, 113M551 no'lu TÜBİTAK projesinde çalışma fırsatı veren, tecrübe ve bilgi birikimini benden esirgemeyen, anlayışlı, sabırlı ve nazik duruşu ile örnek aldığım proje yürütücüm ve değerli hocam Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR'e,

Tez çalışmamı 'Sodyum Bor Hidrür'ün Hidroliz Reaksiyonu İçin Etkin Co-Ti-B Üçlü Katalizörlerin Hazırlanması ve Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi'başlıklı 113M551 numaralı proje kapsamında finanse eden TÜBİTAK'a,

Bütün çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve motivasyonumun düşmesine izin vermeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. Aydın HAŐIMOęLU'na,

Pek çok zorluklara göğüs gerip beni bugünlere getiren değerli annem Ümmü GÖÇMEN'e ve değerli babam Muzaffer GÖÇMEN'e, ağabeyim, ablalarım ve kardeşime,

Son olarak mutluluğuma mutluluk, hayatıma değer katan sevgili hayat arkadaşım Arş. Gör. Zafer AYDIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2.ENERJİ KAYNAKLARI	3
2.1.Yakıt Olarak Hidrojen	5
2.2.Hidrojenini Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.3.Hidrojenin Üretim Yöntemleri	7
2.3.1 Buhar Dönüşümü ile H <sub>2</sub> Üretimi	8
2.3.2 Karbondioksit Dönüşümü ile H <sub>2</sub> Üretimi	9
2.3.3 Kısmi Oksidasyon ve Gazlaştırma ile H <sub>2</sub> Üretimi	9
2.3.4 Suyun Elektrolizi ile H <sub>2</sub> Üretimi	10
2.4.Hidrojen Depolanması ve Taşınması	11
2.5. Hidrojenin Kullanım Alanları	14
3.SODYUM BORHİDRÜR DEN HİDROJEN ÜRETİMİ	17
3.1.Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri	18
3.2.Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltilerinin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi	19
3.2.1.Homojen Katalizörler	21
3.2.2. Heterojen Katalizörler	22
3.2.2.1. Kıymetli Metal Katalizörler	23
3.2.2.2. Düşük Maliyetli Katalizörler	24
3.2.2.2.1. Destek Malzemesi Kullanımı	24
3.2.2.2.2. Üç Metalli Katalizör Kullanımı	28



3.2.2.3. Co-B Bazlı Katalizörlerin Hazırlama Yöntemleri	29
4.SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ REAKSİYON KİNETİĞİ	32
4.1. Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Kinetiği	32
4.2. Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	33
4.3. n-inci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1. Materyal	35
5.2.Yöntem	36
5.2.1.Katalizör Sentezi	37
5.2.2.Destekli Katalizör Sentezi	38
5.2.3.Grafen Oksit (GO) Sentezi	38
5.2.4.Katalitik Aktivite Testi	39
5.2.5.Katalizör Karakterizasyonu	40
5.2.6.Üretilen Hidrojenin PEM Tipi Yakıt Piline Beslenmesi	42
6.BULGULAR ve TARTIŞMA	44
6.1.Katalizör Sentezleme Parametrelerinin Belirlenmesi	44
6.2.Co-B Katalizörünün Kalsinasyonu	47
6.3.Optimum Titanyum Ti/ (Ti+Co) Mol Oranının Belirlenmesi	53
6.4.Hazırlanan Katalizörler için Kullanılacak en Etkin Yakıtın Belirlenmesi	58
6.5.Hazırlanan Katalizörlerin Kinetik Çalışması	62
6.6.Co-Ti(x)-B Katalizörlerinin Uzun Süreli Dayanım Testi	71
6.7.TiCl <sub>3</sub> Tuzu ile Ti Katkılandırmasının Co-B Katalizörüne Etkisi	73
6.8.TiCl <sub>4</sub> Tuzu ile Ti Katkılandırmasının Co-B Katalizörüne Etkisi	76
6.9.Destekli Katalizör Sentezi	78
6.10. Co-B, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(2)-B/GR Katalizörlerinin PEM Testleri	81
7.SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	97
EKLER	98

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
$\theta$	: Açı
V	: Hacim
$r_A$	: Reaksiyon hızı
k	: Reaksiyon hız sabiti
$k_0$	: Sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabiti
$k_1$	: Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti
$k_n$	: n'inci dereceden reaksiyon hız sabiti
$\Delta H^\circ_f$	: Standart oluşum entalpi değişimi
$\Delta H$	: Entalpi değişimi
BE	: Bağlanma enerjisi
BET	: Brunauer Emmett Teller
CNT	: Karbon nanotüp
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	: Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GO	: Grafit oksit
GR	: Grafen
HGR	: Hidrojen üretim hızı
PEM	: Polimer elektrolit membran
PGM	: Platin grubu metalleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X Işını Fotoelektron
XPS	: X-Işını Fotoelektron

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Şekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Sürdürülebilir ve sürdürülemeyen enerji kaynakları şemaları.	6
2.2: Buharla dönüşüm prosesinin şeması.	8
2.3: Hidrojen için üretim, depolama ve tüketim şeması.	12
2.4: PEM tipi yakıt pilinin çalışma prensibinin şeması.	15
3.1: Sodyum borhidrürün karakterizasyonu üzerine yapılan bilimsel çalışmaların yıllara göre dağılımı.	17
3.2: Sodyum borhidrür (NaBH <sub>4</sub> )'ün kimyasal yapısı.	18
3.3: Grafen sentezi ve Co/grafen kompozit malzemesinin sentezlenmesi.	27
5.1: Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesinde kullanılan düzenek.	39
5.2: X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı.	40
5.3: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.	41
5.4: Brunauer Emmett Teller (BET) cihazı.	41
5.5: X Işını Fotoelektron (XPS) cihazı.	42
6.1: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan NaBH <sub>4</sub> :Co mol oranının HGR'ye etkisi.	44
6.2: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan çözelti pH'ı HGR'ye etkisi.	45
6.3: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan çözelti sıcaklığının HGR'ye etkisi.	46
6.4: Sentezlenen Co-B katalizörlerinin XRD eğrisi.	48
6.5: Co-B katalizörü için EDX spektrumu ve analizin yapıldığı alan görüntüsü.	48
6.6: Co-B katalizörlerinin XPS analizleri.	49
6.7: Co-B katalizörünün azot ortamında DSC ve TGA analizleri.	51
6.8: Hazırlanan Co-B katalizörlerinin zamana karşılık sıcaklık eğrisi.	51
6.9: 400 °C'de 2 saat kalsine edilmiş ve amorf Co-B katalizörlerinin XRD eğrileri.	52
6.10: Hazırlanan Co-B katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda, 2 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD eğrileri.	52

6.11:	400 °C’de 2 saat boyunca kalsine edilen 4 mg Co-B katalizörünün 50 °C’de yapılan aktivite testi.	53
6.12:	Titanyum konsantrasyonunun HGR’ye etkisi	54
6.13:	Hazırlanan katalizörlerin EDX spektrumu.	55
6.14:	Hazırlanan katalizörlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.	57
6.15:	Performans testlerinde kullanılan yakıt çözültisindeki NaOH derişiminin katalizör aktivitesine etkisi.	58
6.16:	Performans testlerinde kullanılan yakıt çözültisindeki NaBH <sub>4</sub> derişiminin katalizör aktivitesine etkisi. .	61
6.17:	Hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelere etkisi.	63
6.18:	Hidroliz reaksiyonunda kullanılan sodyum borhidür derişiminin hazırlanan katalizörlerin aktivitelere etkisi.	65
6.19:	Hidroliz reaksiyonunda kullanılan sodyum hidroksit derişiminin hazırlanan katalizörlerin aktivitelere etkisi.	67
6.20:	Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivitelere sıcaklığın etkisi.	69
6.21:	Co-Ti(x)-B katalizörlerinin uzun süreli aktivite testleri.	72
6.22:	Co-B ve farklı Ti katkılandırılmalı Co-Ti(3)-B katalizörlerinin SEM görüntüleri.	74
6.23:	Co-Ti-B katalizörünün varlığında alkali ve alkali olmayan NaBH <sub>4</sub> çözültilerinin hidroliz reaksiyonlarından üretilen hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi.	75
6.24:	Co-Ti(4)-B katalizörünün XPS analizleri.	76
6.25:	Grafit, grafit oksit ve Co-B/Grafen’e ait X-Işını kırınım desenleri.	78
6.26:	GO ve Co-B/Grafen yapılarına ait kızıl ötesi spektrumları.	79
6.27:	GO ve Co-B/Grafen yapılarına ait survey spektrumları.	80
6.28:	GO ve Co-B/Grafen - yapılarına ait C 1s XPS spektrumları.	81
6.29:	PEM testlerinde kullanılan düzenek.	82
6.30:	Co-Ti-B, Co-Ti-B/Grafen ve Co-B katalizörlerine ait polarizasyon ve güç eğrileri.	83

- 6.31: Zamana bağlı olarak anot potansiyelinin saf hidrojen (Mavi) ve  $\text{NaBH}_4$  (Kırmızı)'den elde edilen hidrojen ile değişimi. 85
- 6.32: Zamana bağlı olarak potansiyel (Mavi) ile akım (Kırmızı) değişimi. 87

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	7
3.1: Sodyum borhidrür (NaBH <sub>4</sub> )' ün farklı çözümlerdeki çözünürlüğü.	19
3.2: Katkılandırmama yapılan katalizörlerin ve Co-B katalizörünün göre BET yüzey alanları ve aktivasyon enerjileri.	29
6.1: Co-B ve Co-Ti(x)-B katalizörlerinin yüzey bileşenleri.	56
6.2: Hazırlanan katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve aktiviteleri.	70
6.3: Co-B ve Co-Ti(3)-B katalizörlerinin BET yüzey alanları.	73
6.4: XPS analizlerinden elde edilen bağ enerjileri.	77
7.1: Hazırlanan katalizörlerden elde edilen sonuçlar.	90

# 1. GİRİŞ

Artan nüfus, gelişen teknoloji, toplumların yaşam standartlarını yükseltme eğilimleri ve ülkelerin dünya çapında rekabetlerinin artmasıyla beraber enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. 20. yüzyılın başından bu yana enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlar olarak adlandırılan petrol, kömür ve doğal gaz gibi enerji kaynaklarından karşılanmaktadır.

Günümüzdeki temel yakıt kaynağı sayılabilecek fosil yakıtların kullanımındaki artışla beraber bu yakıtların sebep olduğu çevre felaketi de gün yüzüne çıkmıştır. Bir fosil yakıtın yakılmasıyla oluşan egzoz gazlarıyla çevreye salınan karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve kükürt oksitlerin (SO<sub>x</sub>) hem çevreyi hem de insan sağlığını ciddi tehdit ettiği anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra rezerv durumlarına bakıldığında geleceğin enerji ihtiyacını karşılayamayacağı öngörülmesinden dolayı araştırmacılar alternatif ve çevre dostu enerji kaynaklarına yönelmiştir.

Günümüzde güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal kaynaklar gibi yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bir rüzgâr enerji santralinde rüzgâr hızının zamanla değişkenlik göstermesi, hatta bazen hiç olmaması santralin sürekli enerji üretimine engel teşkil etmektedir.

Güneş enerjisi, biyokütle enerjisi ve jeotermal enerji gibi kaynaklarının bol ve temiz olmalarına karşı, bir ara taşıyıcıya gereksinim gösterdikleri için her alanda son kullanım için uygun değildir. Fosil yakıtlardan, sudan ve biyokütleden üretilebilen hidrojen, iyi bir enerji taşıyıcıdır [Web 1, 2015]. Hidrojen suyun elektrolizi, doğalgazın buhar-metan reformu, biyokütlenin pirolizi vb. yöntemler kullanılarak üretilebilmektedir. Ancak üretilen hidrojenin ihtiyacı karşılaması, üretilme maliyetinin makul olması, üretiminin devamlı olması ve üretilen hidrojenin depolanması en önemli konulardandır.

Elektriğin depolanamamasından dolayı hidrojen enerji depolama aracı olarak görülebilir. Üretilen hidrojenin kullanılacağı yere uygun bir şekilde depolanması esas alındığında; sıvılaştırılarak, basınçlı tüplerde sıkıştırılarak ya da kimyasal bağ oluşturmuş halde depolanabilir. Ancak sızdırmazlığın sağlanması ve tüplerde kullanılan malzemelerin ağır ve maliyetinin yüksek olması hem güvenilirliği hem de

uygulanabilirliği açısından kimyasal bağ oluşturmuş, hidrür formunda bulunan, hidrojeni ön plana çıkarmaktadır [Web 1, 2015].

Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) hidrürler arasında kütlece hidrojen depolama kapasitesi (% 10,8) oldukça yüksek bir bileşiktir. Sodyum borhidrürün zehirleyici etkisinin olmaması, yanmaz ve tekrar üretilebilir olması da diğer hidrürlere olan üstünlüğünü ön plana koymaktadır.  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonundan üretilen hidrojen aynı zamanda yüksek saflıkta olup doğrudan yakıt piline (yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyonla elektriğe dönüştürebilen sistem) beslenebilir ve geleceğin sabit ve hareketli sistemlerinde kullanılabilir elektrik üretimi yapılabilir.

Bu tez kapsamında sodyum borhidrürün alkali çözeltisinden hidrojen üretimi için etkin kobalt-titanyum-bor katalizörü geliştirilip kinetik özellikleri incelenmiştir. Böylece ticarileşmeye olanak vermeyen pahalı ve miktar olarak az bulunan katalizörlerle rekabet edebilecek bir ürün ortaya konulmaya çalışılmıştır.



## 2. ENERJİ KAYNAKLARI

Enerji bir sistemin iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanabilir. Bu nedenle insanoğlunun günlük ihtiyaçlarını karşılayıp hayatını devam ettirebilmesi için enerji kaynaklarına ihtiyacı vardır. Bu enerji kaynaklarını yenilenebilir ve yenilenemeyen olarak iki ana başlıkta ayırabiliriz. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının temelini fosil yakıtlar dediğimiz petrol, kömür, doğal gaz ve bunun yanı sıra nükleer enerji (uranyum ve toryum) oluşturmaktadır. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik, biyokütle, jeotermal, gelgit ve dalga enerjileri ise yenilenebilir enerji sınıfına girmektedirler.

Günümüzün enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtların kullanımı, 17. yüzyılda Avrupalıların kömürü keşfetmesi ve buharlı makinelerde kullanmasına dayanmaktadır. Bunu 18. yüzyılda odundan elde edilen enerji ve 19. yüzyılda ise petrol kaynaklarının keşfi takip etmiştir. 20. yüzyılda petrol kullanımının artması ve doğal gaz kullanımının başlamasıyla birlikte sanayileşme hızlanmıştır.

Fosil yakıtların çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri azımsanamayacak kadar çoktur. Bu yakıtların yanmasında açığa çıkan karbondioksit (CO<sub>2</sub>), karbon monoksit (CO), metan (CH<sub>4</sub>), azot ve sülfür gazları gibi kirletici gazların güneşten gelen ısıtıcı nitelikteki kızılötesi ışınların dışarıya kaçmasını engelleyerek sera etkisi oluşturmasının sonucunda yerkürenin ortalama sıcaklığı artmakta, kuzey kutbundaki buz kütleleri erimekte, deniz seviyesi yükselmektedir [Web 2, 2015]. Ayrıca fosil yakıt yanma reaksiyonunda ortaya çıkan diğer kirleticiler; uçucu organik karbon, partikül maddeler, asit aerosolleri, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metaller insan sağlığını tehdit etmektedir [Web 3, 2015].

Temel enerji kaynağı olan fosil yakıtların rezerv durumuna bakıldığında ise günden güne artan enerji talebine cevap veremeyeceği açıkça görülmektedir. Dünya genelinde fosil yakıtların toplam rezervi; kömür için 909 milyar ton, doğal gaz için yaklaşık 180 trilyon metreküp, petrol için ise 161,8 milyar ton'dur. Yeni rezervler bulunamaması durumunda; kömür rezervlerinin 164, doğal gaz rezervlerinin 67, petrol rezervlerinin ancak 40 yıllık ihtiyacı karşılayabileceği öngörülmektedir [Arı, 2007].

Fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarından biri olan nükleer enerji 20. yüzyılın ortalarına doğru atomun parçalanmasıyla keşfedilmiştir. Nükleer enerjisinin

diğer yenilenemeyen enerji kaynaklarına göre daha yüksek enerji üretebilme kapasitesinin olması, çevre kirliliği oluşturmaması ve kabullenilebilir radyasyon yayması tercih edilme sebeplerindedir. Ancak, santralde kaza riskinden kaynaklanan tehlike ve uzun yıllar radyasyon saçabilen nükleer artıkların saklanması ve santralin kurulum maliyetinin yüksek olması başlıca dezavantajlarındandır [Gezer, 2013].

Fosil yakıtların kısa ömürlerinin kalması ve nükleer enerjinin ise kaza durumunda geri dönüşü olmayan tahribatlar oluşturmamasından dolayı yeni nesil enerji kaynakları diyebileceğimiz yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına olan ilgi gittikçe artmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en yaygın olanlarından biri biyokütledir. Dünya genelinde enerji tüketiminin hemen hemen % 15'i, gelişmekte olan ülkelerde ise % 43'ü biyokütleden sağlanan enerjidir. Hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrıştırılmasıyla elde edilen biyogaz, bitkisel yağlardan transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel ve bazı bitkilerin fermentasyonu ile da biyoetanol elde edilerek ısınma, ulaşım, elektrik üretimi ve kimyasal üretimi gibi pek çok alanda kullanılabilir. Biyokütle, fosil yakıtlar gibi içerisinde kükürt bulundurmaz ve onlar kadar çevresel etki oluşturmazlar. Ancak, biyokütlenin düşük çevrim verimine sahip olması, tarım alanları için rekabet oluşturmaması ve su içeriğinin fazla olması en önemli sorunlarını oluşturmaktadır [Pulat, 2009].

Dünya genelinde yaygın olarak kullanılan bir diğer yenilenebilir enerji kaynağı ise güneş enerjisidir. Güneş enerjisinden elde edilen enerji sonucunda çevreyi kirlenici atıkların oluşmaması, yerel uygulamalarının kolay olması, işletme masraflarının az ve karmaşık bir teknolojiye sahip olmaması gibi üstünleri bulunmaktadır. Ancak, büyük ölçekli enerji ihtiyaçlarını karşılamada büyük tesis alanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun dışında en önemli problemlerinden biri de güneşin sürekli olmamasıdır. Sabit ve sürekli olmayan güneş ışınımından dolayı üretilen enerjinin depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır, fakat depolama imkânları kısıtlıdır [Pulat, 2009].

Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından olan rüzgar ise çevreye kirlenici gaz salınımı yapmaz, ancak rüzgar enerji sistemlerinin kurulum maliyeti yüksektir ve santral kurulumu için geniş arazilere ihtiyaç vardır. Aynı zamanda rüzgâr enerji

santralleri hem gürültü kirliliği hem de radyo, telefon gibi alıcılara parazit yapabilmektedir. Son olarak, en önemli problemlerinden biri ise rüzgâr hızının sürekli olmayışından dolayı ihtiyaç duyulan enerji miktarını her zaman karşılayamamasıdır.

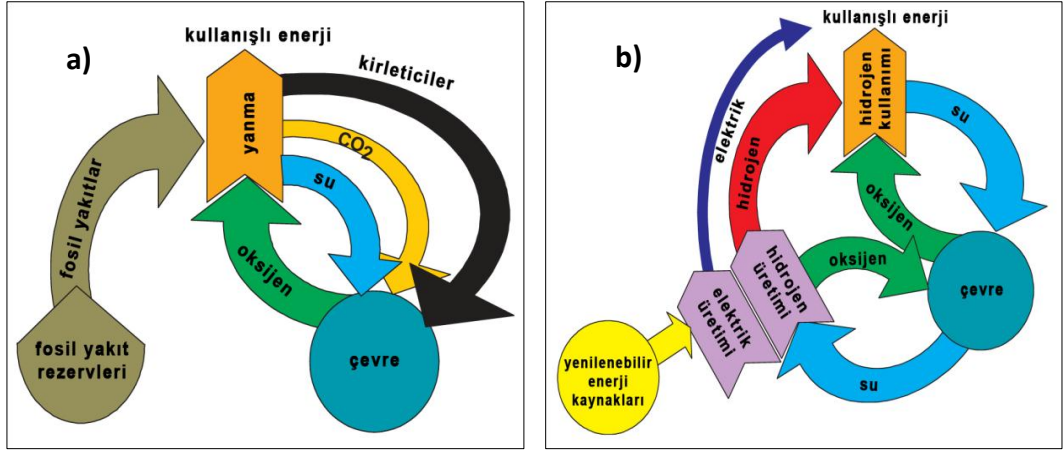
Fosil yakıtı dayanan enerji sistemlerinin aksine, yenilenebilir enerji kaynakları ile enerji taşıyıcı olan hidrojene dayanan enerji sistemleri ile sürdürülebilir enerji mümkün olabilir. Günümüzde fosil yakıtların kullanıldığı her alanda hidrojen kullanılabilir. Bunun yanı sıra, yakıt olarak hidrojen kullanımının sonucunda zehirli ve çevreyi kirlenici gaz salınımı fosil yakıtlarla kıyaslandığında yok denecek kadar azdır.

## 2.1. Yakıt Olarak Hidrojen

İlk olarak 1839'da İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schoenbein'in hidrojen ve oksijeni birleştirip elektrik akımı ve suyu üreterek hem hidrojenden enerji üretimini başarmış hem de yakıt hücresi etkisini keşfetmiştir. 1845'te ise Sir William Grove, Schoenbein'in buluşunu geliştirmiş ve yakıt hücresinin öncüsü olmuştur.

Evrenin yaklaşık % 75'ini hidrojen oluştursa da, serbest halde hidrojen bulunmamaktadır. Yani hidrojen diğer enerji kaynaklarının herhangi birinden üretilebilir. Aynı zamanda günümüzde fosil yakıtların kullanıldığı herhangi bir alanda çok daha az çevre kirliliğine sebep olarak kullanılabilir [Barbir, 2009]. Amerika'da "Amerikan ulusal hidrojen programı" adı altında yürütülen çalışmalarda 2025 yılında tüm enerji piyasasının % 8'lik kısmını hidrojene bağlı hale getirilmesi hedeflenmektedir [Baydaroğlu, 2013].

Hidrojen saf oksijenle yakıldığında çevre kirliliğine sebep olacak hiçbir zararlı gaz oluşmaz. Temiz, çok yönlü ve verimli yakıt olan hidrojenin tam manasıyla yararlarının fark edilmesi, ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından üretildiğinde olacaktır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, fosil yakıtların yerini yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojenin aldığı bir evrensel sistemde çevreyle tam bir dengede olunacak ve bunun sonucunda da sürdürülebilirlik sağlanacaktır [Barbir, 2009].



Şekil 2.1: a) Günümüzün fosil yakıtlara dayanan sürdürülemez enerji sistemi şeması. b) Geleceğin yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan sürdürülebilir enerji sistemi ve enerji taşıyıcı olarak hidrojen ve elektrik şeması.

Şekil 2.1 a)'da görüldüğü gibi fosil yakıtlara dayanan enerji üretimi sadece çevreyi kirletmekle kalmayıp, aynı zamanda sürdürülebilirliği de yoktur. Ancak Şekil 2.1 b)'de ise hem geri dönüşümü olan hem de kirleticilerin olmadığı bir sürdürülebilir enerji döngüsü görülmektedir.

## 2.2. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hidrojen evrende en çok bulunan element olsa da element halinde bulunmaz. Bol bulunması ve basit yapısına rağmen, hidrojen dünyada gaz formunda, doğal olarak meydana gelmez. Su ve birçok organik bileşiklerden üretilir [Momirlan and Veziroğlu, 2005].

Bir hidrojen molekülü, bir hidrojen molekülü 2 proton ve iki elektrondan oluşur. Standart basınç ve sıcaklık koşullarında zehirsiz, kokusuz, renksiz ve oldukça yanıcı bir gazdır. 2,016 gr molekül ağırlığıyla ve 0,0838 kg.m<sup>-3</sup> yoğunluğuyla bilinen en hafif gazdır. Hidrojenin bazı özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir [Baydaroğlu, 2013].

Tablo 2.1: Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Yüksek ısı değeri (Kütlesel)	141,9	MJ.kg <sup>-1</sup>
Düşük ısı değeri (Kütlesel)	119,9	MJ.kg <sup>-1</sup>
Kaynama noktası	20,3	K
Sıvı yoğunluğu	70,8	kg.m <sup>-3</sup>
Kritik sıcaklığı	32,94	K
Kritik basıncı	12,84	bar
Kritik yoğunluğu	31,40	kg.m <sup>-3</sup>
Alev alma sıcaklığı	858	K
Havada tutuşma limitleri	4-75	% hacimsel
Havada stokiometrik karışım	29,53	% hacimsel
Havada alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0,61	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Özgül ısısı	14,89	kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Hidrojen diğer tüm yakıtlara nazaran birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Tablo 2.1’de verildiği gibi kütleli yüksek ısı değeri 141,9 MJ.kg<sup>-1</sup>’dir. Bu değer yaklaşık olarak benzinin üç katı kadardır.

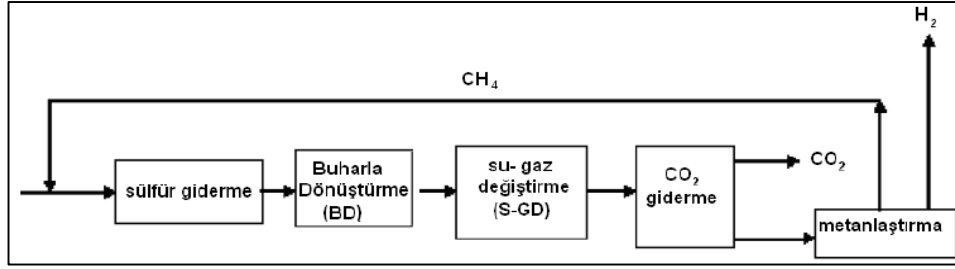
### 2.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen yaklaşık olarak, metanın % 25’ini, petrolün % 15’ini, suyun % 11’ini ve kömürün de % 1-5’ini oluşturmaktadır [Baydaroğlu, 2013]. Hidrojeni bu kaynaklardan elde etmek için birbirinden farklı yöntemler gerekmektedir.

Günümüzde hidrojen üretiminin çoğunluğu doğalgaz buhar çevrimi ve rafinerilerde ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile gerçekleşmektedir [Barbir, 2009]. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından da hidrojen üretimi yapılabilmektedir. Bu bölümde, suyun elektrolizi, doğalgaz-buhar dönüşümü, karbondioksit dönüşümü ve kısmi oksidasyon gibi çeşitli hidrojen üretim yöntemlerine kısaca değinilmiştir.

### 2.3.1. Buhar Dönüşümü ile H<sub>2</sub> Üretimi

Doğalgazdan su buharı dönüşümü yöntemi ile hidrojen üretimi günümüze kadar en çok tercih edilen ticari bir yöntemdir. Doğalgazdan hidrojen üretim prosesi; doğalgazın dönüşümü ve su buhar dönüşüm reaksiyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Buhar dönüşümünden hidrojen üretimi için genel akış şeması Şekil 2.2’de verilmiştir [Karaköse, 2010].



Şekil 2.2: Buharla dönüşüm prosesinin şeması.

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere, ilk olarak buharla dönüştürme işleminden önce doğal gazın içerisindeki kükürt bileşiklerinin giderilme işlemi uygulanmaktadır. Kükürt bertaraf işleminden sonra, 750-800 °C’de metan gazı su buharı ile reaksiyona girerek karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) karışımından oluşan sentez gazı üretilir. Prosesin ikinci aşamasında, su gaz değişim reaksiyonu olarak bilinen, ilk aşamada üretilen CO gazının genelde nikel bazlı katalizörler yardımıyla su buharıyla tepkimeye girip karbondioksit (CO<sub>2</sub>) oluşturma reaksiyonu gerçekleşir Su-gaz değişimi işleminden sonra da üretilen hidrojenden CO<sub>2</sub> ayrıştırılarak hidrojen saflaştırılır. Ayrılan CO<sub>2</sub> gazının bir kısmı metanlaştırılarak sisteme geri beslenir [Karaköse, 2010], [Web 4, 2015]. Tepkimeler, denklem 2.1 ve 2.2 ve toplam tepkime denklem 2.3’te verilmiştir:

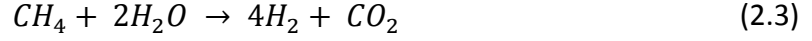
- 1.reaksiyon



- 2.reaksiyon



- Net reaksiyon



Denklem 2.3'te görüldüğü gibi toplam reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> oranı 4:1'dir. Buhar dönüşümü ile hidrojen üretimi yönteminde doğalgazın (metanın) yanı sıra metanol, benzin ve etanol gibi farklı hammaddelerin kullanımı da mümkündür.

### 2.3.2. Karbondioksit Dönüşümü ile H<sub>2</sub> Üretimi

Karbondioksit dönüşümü ile hidrojen üretiminin yaygın bir endüstriyel uygulaması görülmesi de uzun yıllardır bilinen bir yöntemdir. Buhar dönüşüm reaksiyonuna göre üretilen H<sub>2</sub>:CO oranı daha düşüktür. Ancak sera gazlarından olan CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının dönüşümü atmosferdeki oranlarını önemli derecede düşürecektir. Karbon dioksit dönüşüm reaksiyonu denklem 2.4'te verilmiştir [Wang et al., 1996]:

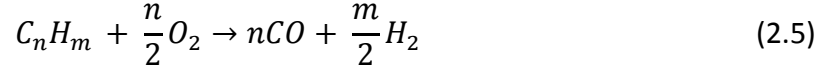


Denklem 2.4'te verilen reaksiyonun en önemli problemleri endotermik özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimi, oluşan karbon monoksit gazı seçiciliğinin yetersiz olması ve katalizör koklaşmasıdır.

### 2.3.3. Kısmi Oksidasyon ve Gazlaştırma ile H<sub>2</sub> Üretimi

Hidrojen üretiminde uygulanabilecek bir diğer teknoloji gazlaştırma yöntemidir. Gazlaştırma için fosil yakıtlar (kömür, petrol) ve biyokütle (ormanlardaki

ağaç atıkları, samanlar, yerleşim yerleri katı atıkları, v.s.) kullanılmaktadır. Gazlaştırma reaksiyonları temel olarak denklik 2.5 ve 2.6'daki gibidir:



Burada; kömür için, m'nin n'ye olan oranı 1'dir. Yani m ve n değerleri 1'e eşittir. Saf metan için ise, m'nin değeri n'nin 4 katıdır. Son olarak, petrol için m değeri n değerinin 2 katıdır [Higman and Burgt, 2003].

İlk aşamada, denklik 2.5'te verildiği gibi gazlaştırma yapılarak karbon monoksit ve hidrojen elde edilir. İkinci aşamada ise, denklik 2.6'da verildiği gibi, karbon monoksit dönüşüm reaksiyonuyla karbon dioksit ve hidrojene dönüştürülerek prosesin hidrojen verimi artırılır. Prosesin yan ürünü olarak CO<sub>2</sub> elde edilmiş olur.

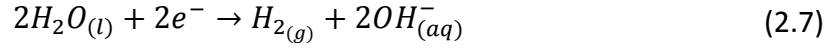
Biyokütle pirolizinde biyo-yağ denilen petrole benzer bir sıvı elde edilir; petrolden farkı biyokütlerde bulunan karbonhidratlar ve lignin nedeniyle çok reaktif oksijenli bileşikler içermesidir. Bu bileşikler hidrojen dahil çeşitli ürünlere dönüştürülebilir. Prosesin safsızlıkları H<sub>2</sub>S, HCN, Ni/Fe karboniller, karbon ve küldür [Web 4, 2015].

#### 2.3.4. Suyun Elektrolizi ile H<sub>2</sub> Üretimi

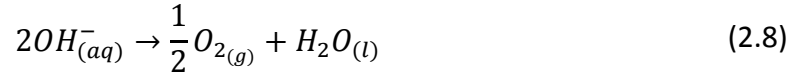
Elektroliz yöntemi, suya elektrik akımı uygulayarak suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırıldığı elektrokimyasal bir olaydır. Güvenli ve temiz bir yöntem olan elektroliz olayında su buharı üründen ayrılırsa ultra saf (% 99,99) hidrojen üretilebilir [Turner et al., 2008]. Pozitif yüklü hidrojen iyonları negatif yüklü katot elektrodunda toplanırken, negatif yüklü oksijen iyonları ise pozitif yüklü anot elektrodunda toplanır. Elektroliz reaksiyonunun elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonları denklem 2.7 ve 2.8'de verilmiştir:



- Katot tepkimesi

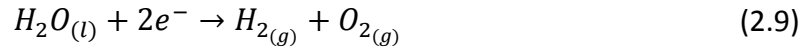


- Anot tepkimesi



Denklem 2.7'de verildiği gibi katotta hidrojen ve hidroksit iyonlarına ayrışırken, anot tarafında ise denklem 2.8'de verilen hidroksit iyonları elektron alarak oksijen gazı ve su moleküllerini üretir. Hücre içerisindeki net reaksiyon ise denklem 2.9'da verilmiştir:

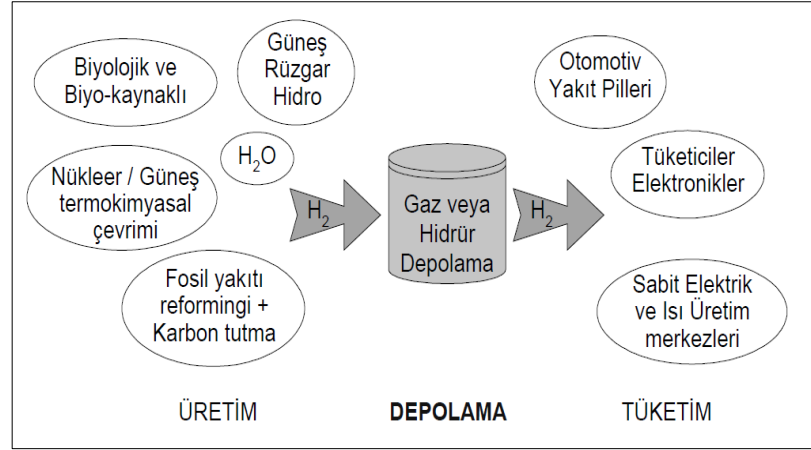
- Toplam tepkime



Uygulanan doğru akım pozitif elektrottan negatif elektroda, elektrotların daldırıldığı sıvı (elektrolit) üzerinden akar. Bu nedenle elektrolitin elektrik iletkenliğini arttırmak için NaCl, KOH, NaOH bileşikleri eklenebilir.

## 2.4. Hidrojen Depolanması ve Taşınması

Üretilen hidrojenin ihtiyaç duyulduğu zamanda ve miktarda kullanılabilmesi için depolama gerekmektedir. Saf hidrojen gaz veya sıvı fazında, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Farklı kaynaklardan üretilen, farklı yöntemlerde depolanabilen ve çeşitli alanlarda kullanılabilen hidrojenle ilgili şema Şekil 2.3'te verilmiştir [Web 4, 2015].



Şekil 2.3: Hidrojen için üretim, depolama ve tüketim şeması.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi fosil kaynaklardan, nükleer, biyolojik kaynaklardan ve rüzgar, güneş, su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojen çeşitli şekillerde depolanarak son kullanım için tüketiciye ulaştırılır.

Hidrojen basınçlı tanklarda ve cam mikro kapsüllerde gaz fazında depolanabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan basınçlı tanklarda en yüksek 20 MPa basınca kadar çıkılabilmektedir. Ancak basıncın yüksek olması depolama tanklarının hem maliyetini hem de ağırlığını arttırmaktadır. Bu yöntemin mobil uygulamalarda kullanılabilmesi için hafif ve dayanımı yüksek kompozit malzemelerden üretilmiş tanklara ihtiyaç vardır. Hidrojenin depolanması için ideal tanklar hidrojenle tepkimeye girmeyen, sızdırmayan, gerilme mukavemeti yüksek ve hafif malzemelerden yapılmış olmalıdır. Gelecekte 70 MPa'a kadar basıncı çıkarılabilen kompozit tankların üretilmesi planlanmaktadır [Züttel, 2003].

Cam mikro kapsüllerde hidrojen gazının depolanması ise diğer yöntemlerden biridir. Cam mikro kapsüller bir ucu açık olan ve çapları 25 ile 500 µm arasında değişen baloncuklar halindedir. 300 °C gibi yüksek sıcaklık ve 350-700 bar gibi yüksek basınç altında cam cidarları geçirgen hidrojeni içerisine alır ve oda sıcaklığına soğutulduğunda hidrojen içerisinde hapsolür. Bu yöntemin depolama kapasitesi yaklaşık % 5-6 civarındadır. 200-300 °C'ye tekrar ısıtıldığında ise kontrollü bir şekilde hidrojen üretimi yapılabilir. Ancak hem yüksek sıcaklık ve basıncın maliyeti arttırması hem de hacimsel yoğunluğun yüksek olması bu yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır [Özsaban, 2009].

Bir diğerk hidrojen depolama yöntemlerinden biri de sıvı halde kriyojenik tanklarda depolamadır. Sıvı depolama gaz halde depolamamaya nazaran daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Hidrojen 20 K sıcaklık ve 2 bar basınç koşullarında, oda sıcaklığında ise 10<sup>4</sup> bar'da sıvılaşmaktadır. Hidrojeni sıvı olarak depolamak için, önce basıncı arttırarak sıkıştırma sonra da soğutarak sıvılaştırma yapılmaktadır. Ancak uygulama esnasında hidrojen buharlaşma kaybına uğramaktadır. Bunun yanı sıra, depolama sistemleri de büyük ölçekler için oldukça pahalıdır [Kılınç, 2008].

Hidrojenin fiziksel ya da kimyasal olarak karbon nanotüplerin (CNT) yüzeyine adsorplanması depolama yöntemlerinden bir diğerkidir. Adsorplanan hidrojen miktarı adsorplanacak malzemenin yüzey alanına bağlıdır. Fiziksel olarak adsorplamanın avantajları; adsorpsiyon veya desorpsiyon için yüksek basınca ihtiyaç duyulmaması, gerekli malzemelerin (karbonanotüpler) diğerk depolama yöntemlerine nazaran daha düşük maliyette olması ve basit depolama tasarımının olmasıdır. Bunun yanı sıra hidrojen kaybı olmadan, adsorplanan kadar hidrojen geri alınabilmesi göz ardı edilemeyecek avantajlarından biridir.

Hidrojenin bir diğerk depolama yöntemi de bazı metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde kimyasal olarak absorplanarak hidrür bileşikleri oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Bu depolama yönteminde çeşitli metaller kullanılabilmekte ve ağırlıkça % 7'ye kadar hidrojen depolaması yapılabilmektedir. Hidrojenin geri kazanımı için metallere ısı işlem uygulanması gerekmektedir. Metal hidrürle depolama metodu ağır ve pahalı olsa da kapladığı hacim azdır ve tehlikesi yoktur. Şarj prosesinin ekzotermik ve deşarj prosesinin endotermik olduğu reaksiyonlar denklem 2.10 ve 2.11'de verilmiştir [Güldal, 2013].

- Şarj



- Deşarj



Denklem 2.10 ve 2.11’de verilen M metal, x ise metalin valensini ifade eder. Bu reaksiyonların hızları hidrürlerin yüzey alanına bağlı olmasından dolayı hidrürler genellikle toz halinde kullanılmaktadır.

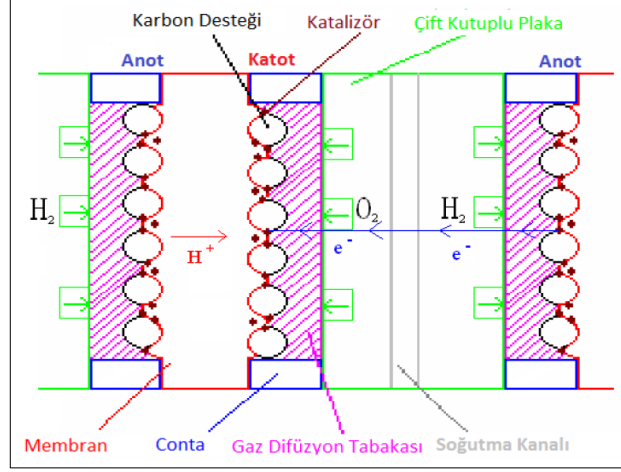
Metal hidrürler; maksimum hidrojen içeriği, normal şartlardaki hal ve yoğunluk, depolanabilirlik, kontrollü reaksiyonun gerçekleşmesi, elementlerin elverişliliği, düşük çevresel etki, geri dönüştürülebilirlik, reaksiyon ısı ve ekonomik fizibilite için potansiyel taşıması gibi bazı özelliklerine bakılarak değerlendirilebilirler [Baydaroğlu, 2013]. LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>’ den kütlece daha yüksek hidrojen kapasitesine sahiptir. Ancak, LiBH<sub>4</sub>’ün higroskopik (nem tutucu) ve kendiliğinden H<sub>2</sub> salınımı yapması, hidrojen salınım kinetiğinin yavaş olması, oluşan boratın (LiBO<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) engel oluşturması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle araştırmacılar hidroliz için NaBH<sub>4</sub> üzerinde yoğunlaşmıştır [Moussa et al., 2013].

Yüksek hidrojen depolama kapasitesine (kütlece % 10,8) sahip olan sodyum borhidrür bazik ortamda uzun süreli kararlıdır, çözeltileri yanmaz ve hidrojen üretimi heterojen katalizörler varlığında kolay kontrol edilebilir. Bunun yanı sıra, hidrojen üretimi hem düşük sıcaklıklarda mümkün hem de reaksiyon sonucunda yan ürün olarak üretilen boraks çevre dostu ve geri dönüştürülebilir özelliktedir [Aydın et. al, 2015].

## 2.5. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojenin üretimi ve üretiminden sonra depolanıp taşınması kadar önemli konulardan bir tanesi de hidrojenin kullanılmasıdır. Hidrojen rafinerilerde desülfirizasyon işlemlerinde, kimyasal üretim proseslerinde; toluen, diamin, hidrojen peroksit, amonyak, sentez gazı elde üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çelik endüstrisinde, cihaz üretiminde ve yiyecek endüstrisinde özellikle sıvı yağların hidrojenasyonunda da kullanılmaktadır [Nuralın, 2008].

Hidrojenin diğer kullanım alanlarından bir tanesi de, enerji üretimi için polimer elektrolit membran (proton geçirgen membran, PEM) yakıt hücresine (pile) yakıt olarak beslenip içerisindeki kimyasal enerjinin elektrokimyasal bir tepkimeyle elektrik akımına çevrilmesiyle enerji elde edilmesidir. PEM yakıt pilinin çalışma prensibi kısaca Şekil 2.4'te verilmiştir [Dündar, 2011].



Şekil 2.4: PEM tipi yakıt pilinin çalışma prensibinin şeması.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve elektrolit kısımlarından oluşur. PEM yakıt hücrelerinin ortalama çalışma sıcaklığı 80 °C' dir ve verimliliği % 40-50 aralığındadır. PEM tipi yakıt hücresinin anot ve katot bölgelerinde gerçekleşen reaksiyonlar, denklem 2.12 ve 2.13'te net reaksiyon ise denklem 2.14'te verilmiştir.

- Anot tepkimesi



- Katot tepkimesi



- Net tepkime



Anota gönderilen hidrojen yükseltgenir ve ayrılan elektronlar bir dış devre üzerinden katot tarafına akar. Yükseltgenmiş hidrojen iyonları ise elektrolit üzerinden katota iletilir ve katot elektrodunda dışarıdan beslenen oksijen ve devre üzerinden gelen elektronlarla tepkime vererek su moleküllerini oluşturur. Böylece dış devre üzerinden iletilen elektronlar elektrik akımını oluşturmuş olur [Oral ve Çelik, 2005].

PEM yakıt pilleri elektroliz olayının tam tersi bir çalışma prensibine sahiptir. Elektrolizde sisteme su beslenip elektrik akımı uygulanır, hidrojen ve oksijen gazı elde edilirken; PEM yakıt pilinde ise hidrojen ve oksijen sisteme beslenir ürün olarak elektrik akımının yanında su molekülleri elde edilmiş olur.

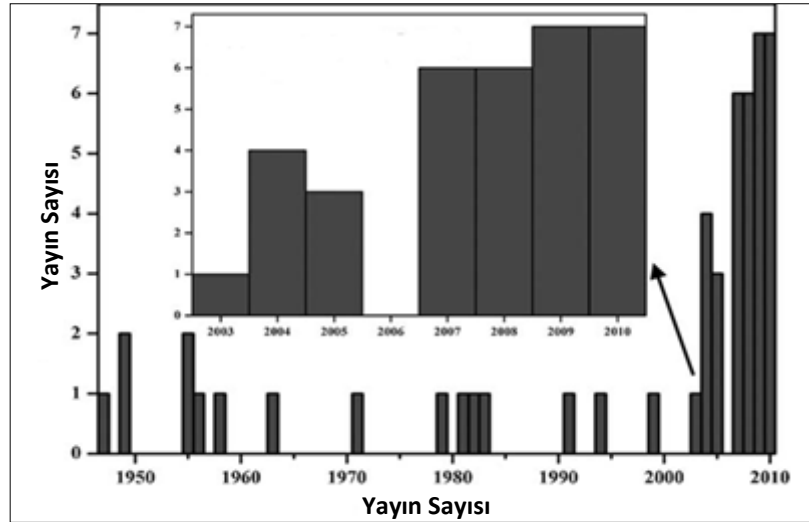
PEM yakıt pilleri taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalarda ve ulaşım sektöründe kullanılmaktadırlar. Taşınabilir uygulamalarda yüksek enerji yoğunluğu, sürekli yüksek performans, zamanla deşarj olmama, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, yer ve ağırlık tasarrufu sebebiyle tercih edilmektedir [Web 5, 2015].

Ulaşım endüstrisinde PEM yakıt pillerinin kullanılması petrol tüketimini azaltacak dolayısıyla da araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini de en aza indirecektir. Günümüzde kullanılan hidrojen yakıtlı araçlar; 2002 yılında Daimler-Chrysler yakıt pilli otobüsü geliştirmiş ve otobüs 300 km menzile sahip olup saatte 80 km hızla gidebilmektedir, General Motors' un "Precept" isimli modeli 800 km'lik menzile sahiptir. Ford firması "FORD FOCUS FCV" ve "P2000" modellerini geliştirmiştir. Gelecek için, Hyundai, PSA/Renault/Nissan, Honda, BMW, FIAT, Toyata, GM/Mitsubishi gibi pek çok firmanın çeşitli çalışması bulunmaktadır [Şenol vd., 2006].

### 3. SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Sodyum borhidrürler (sodyum tetrahidroborat) geçmişten günümüze kadar birçok alanda kullanılmıştır. Geri kazanılan kâğıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kâğıtların beyazlaştırılması, atık sulardan ağır metallerin arındırılması, ilaç hammaddesi, vitamin ve kozmetiklerin üretimi, keton ve yüksek alkollerden koku ve renk giderme gibi geniş kullanım alanına sahiptir [Oral, 2008].

Hidrojen depolama yöntemlerinden biri olarak sodyum borhidrür, taşınabilir uygulamalar için diğer depolama yöntemlerine nazaran daha avantajlıdır. Araştırmalar, sodyum bor hidrürün en yoğun sıkıştırılmış hava tankından daha fazla hidrojen tutabilme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir [Tabakoğlu vd., 2006]. PEM tipi yakıt hücreleri için gerekli olan saf hidrojen üretimine oldukça elverişlidir. Son zamanlarda araştırmacılar sodyum borhidrür karakterizasyonu üzerine bir çok araştırmalar yapmış olup, bu araştırmaların yıllara göre dağılımı Şekil 3.1’de verilmiştir [Baydaroğlu, 2013].

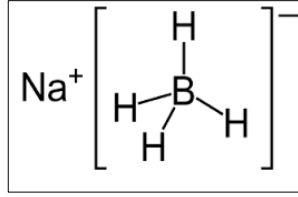


Şekil 3.1: Sodyum borhidrürün karakterizasyonu üzerine yapılan bilimsel çalışmaların yıllara göre dağılımı.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi 2010 yılında yapılan yayın sayısı 2000’li yılların başında yapılan yayın sayısının 7 katı kadardır.

### 3.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri

Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) beyaz renkli granül ya da toz halinde bulunan kokusuz bir kimyasaldır. Molekül ağırlığı  $37,83 \text{ g.mol}^{-1}$  olan  $\text{NaBH}_4$ 'ün neme olan duyarlılığı çok yüksektir. Lityum dışındaki alkali metal borhidrürlerin kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir [Baydaroğlu, 2013].



Şekil 3.2: Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ )' ün kimyasal yapısı.

$\text{NaBH}_4$  polar çözücülerde kolaylıkla çözünmekle birlikte, pH'ın azalmasıyla ve sıcaklığın yükselmesiyle çözünme hızı artmaktadır. Sodyum borhidrür çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için içerisine  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  gibi bazlar eklenerek pH değeri 13'e yükseltilir ve kendi kendine hidrolizi engellenmiş olur. Normal saklama koşullarında, % 12'lik  $\text{NaOH}$ 'teki  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin yıllık kaybı % 0,1'den daha azdır [Tabakoğlu vd., 2006].  $\text{NaBH}_4$  sulu çözeltisinin pH ve sıcaklığa bağlı yarılanma ömrü denklem 3.1'de verilmiştir:

$$\log(t_{0,5}) = pH - (0,34T - 1,92) \quad (3.1)$$

Burada;  $t_{0,5}$  dakika cinsinden yarılanma süresi ve T (Kelvin) sıcaklıktır. Denklem 3.1'den görüldüğü üzere yüksek pH ve düşük sıcaklık kendi kendine hidroliz olmasına karşın çözeltinin kararlı kalmasını sağlar [Retnamma et al., 2011]. Katalizör kullanılmadan, salınan hidrojen miktarı zamana bağlı olarak artar, ancak çözeltinin pH değerinin artmasından dolayı % 7 sabit dönüşüm değerine kadar ulaşır [Kojima et al, 2002].  $\text{NaBH}_4$ 'ün oda koşullarındaki farklı ortamlardaki çözünürlüğü Tablo 3.1'de verilmiştir [Baydaroğlu, 2013].



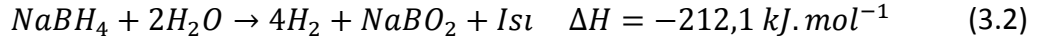
Tablo 3.1: Sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>)' ün farklı çözenlerdeki çözünürlüğü.

Çözücü	Çözücü Kaynama Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (g.100g <sup>-1</sup> çözücü, 25°C)
Su	100	55,0
Metil Alkol	37,7	16,4
Etil alkol	78,5	4,00
İsopropil amin	34,0	6,00
Dietileter	36,0	Çözünmez
Tetrahidrofuran	65,0	0,10
Toluen	111	Çözünmez
Amonyak	- 33,3	104
Dimetilformamid	153	18,0
Pridin	115,3	3,10
Etilen glikol mono etil eter	125	16,7
Dietilen glikol dimetil eter	162	5,50
Dimetil sülfoksit	189	5,80

Tablo 3.1'de görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> toluene ve dietileter içerisinde çözünmezken, en yüksek çözünürlüğe sırasıyla amonyak ve su ortamında ulaşmaktadır.

### 3.2. Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

Sodyum borhidrürden hidrojen elde etmek için öncelikle sodyum borhidrür sulu çözeltisi hazırlanır. NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltileri oda koşullarında kararlı olmaması ve kendi kendine hidroliz olmasından dolayı çözeltinin pH'ı 13'e çekilerek kararlı hale getirilir. Çözelti pH'ının 9'dan küçük olduğu durumlarda katalizör olmadan sodyum borhidrür'ün sulu çözeltisinin hidroliz reaksiyonu denklem 3.2'de verilmiştir:



Bu reaksiyonda oluşan 4 mol hidrojenin yarısı NaBH<sub>4</sub>'ten gelirken diğer yarısı ise H<sub>2</sub>O'dan gelmektedir. Üretilen hidrojenin teorik olarak ağırlık yüzdesi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{8 \text{ gr}_{H_2}}{37.83 \text{ gr}_{NaBH_4} + (2 \times 18) \text{ gr}_{H_2O}} \times 100 \quad (3.3)$$

Ekzotermik bir reaksiyon olan sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda teorik olarak (% 100 dönüşümde) kütlece % 10,8 oranında H<sub>2</sub> üretilmektedir ve açığa çıkan ısının teorik değeri 53 kJ.mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>'dir. Teorik reaksiyon ısı, her bir komponentin standart oluşum ısılarından hesaplanabilir. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonundaki her bir bileşenin oluşum ısıları denklem 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7'deki gibidir [Zhang et al., 2006]:

$$(\Delta H_f^\circ)_{NaBH_4} = -192 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3.4)$$

$$(\Delta H_f^\circ)_{H_2O} = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3.5)$$

$$(\Delta H_f^\circ)_{NaBO_2} = -975,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3.6)$$

$$(\Delta H_f^\circ)_{H_2} = 0 \quad (3.7)$$

Denklik 3.6 ve 3.7'de verilen hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin, NaBO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>, oluşum ısıları ile denklik 3.4 ve 3.5'te verilen hidroliz reaksiyonuna giren reaktantların, NaBH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O, oluşum ısıları farkı teorik reaksiyon ısını verir. Hidroliz reaksiyonu için reaksiyon ısı denklik 3.8'de verilmiştir.

$$\Delta H_{rxn} = (\Delta H_f^\circ)_{NaBO_2} + (\Delta H_f^\circ)_{H_2} - (\Delta H_f^\circ)_{NaBH_4} - 2(\Delta H_f^\circ)_{H_2O} = -212,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3.8)$$

Teorik reaksiyon ısı denklık 3.8'de  $-212,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ancak, literatürde reaksiyon ısı  $-217 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ya da  $-236 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak da kabul edilmektedir [Kojima et al, 2002], [Damjanovic et al., 2010]. Her iki çalışmada kullanılan her bir bileşen için kabul edilen oluşum ısıları farklılık gösterdiğinden hesaplanan teorik reaksiyon ısı birbirinden farklı değerlere sahiptir, ancak birbirine yakın değerler olmasından dolayı ikisi de kabul gormektedir. Diğer taraftan, Damjavonic ve çalışma arkadaşları'nın 2010 yılında yaptığı çalışmada ise doğrudan kalorimetri yontemiyle reaksiyon ısını olmüş ve deneysel olarak reaksiyon ısı değerine ulaşmışlardır. Bu nedenle reaksiyon ısı değerlerinde farklılıklar mevcuttur [Damjavonic et al, 2010].

Sodyum borhidrürün kendi kendine hidrolizi belirli bir ölçüde gerçekleşmektedir, ancak tamamının hidrolizi uygun homojen veya heterojen katalizörlerin varlığında olmaktadır. Homojen ve heterojen katalizörlerin her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

### 3.2.1. Homojen Katalizörler

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan sodyum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ) ortam pH'ını yükselttiğinden hidrojen üretim hızı reaksiyon süresince giderek azalmaktadır. Ortam pH'ının düşmesi hidroliz reaksiyonunu hızlandıracağından organik ya da inorganik asitler sodyum borhidrür hidrolizinde katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Homojen katalizör olarak oksalik asit, suksinik asit, forfor pentoksit, alüminyum klorür gibi kuvvetli asitlerin hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Borik asit zayıf bir asit olmasına rağmen hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı etkisi vardır, çünkü reaksiyon sonucunda oluşan sodyum metaboratla tepkimeye girip tetraborat oluşturur [Schlesinger et al., 1953]. Sodyum metaboratın ortamdaki uzaklaştırılması ortamın pH değişimini engellediğinden reaksiyon hızında artış gözlemlenmektedir.

Homojen katalizörlerin kullanıldığı hidroliz reaksiyonunda reaksiyonu kontrol etmenin zorluğu ve katalizörleri geri kazanıp tekrar kullanılabilirliğinin mümkün olmayışı heterojen katalizörleri ön plana çıkarmaktadır. Heterojen katalizörlerin

geniş pH aralıklarında çalışması, reaksiyon ürünü olan metaborattan ayrıştırılıp tekrar kullanılabilir olması ve reaksiyonun kontrol edilebilmesi homojen katalizörlere göre daha üstün kılmaktadır [Kaufman and Sen, 1985].

### 3.2.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörlerde, homojen katalizörlerin aksine, katalizör ve tepkimeye girecek maddeler farklı fazdadırlar. Heterojen katalizörlerde katı yüzeyin tamamında reaksiyon gerçekleşmez, sadece aktif yüzey alanı denilen bölgelerde gerçekleşir. Aktif yüzey alanlar yüzey düzensizlikleri, dislokasyon, kristal köşeleri ve tane sınırı boyunca oluşmuş çatlaklardan kaynaklanan bölgelerdir [Fogler, 2008]. Bu nedenle reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörlerden biri de aktif yüzey alanıdır. Heterojen katalizörlerde reaksiyonun mekanizması:

- Reaktantların gözenekler içine difüzyonu,
- Gözeneklerde reaktantların adsorpsiyonu,
- Katalizör yüzeyinde reaktanlardan ürünlerin oluşma reaksiyonunun gerçekleşmesi,
- Ürünlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu,
- Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu' dur.

Heterojen katalizörlerin mekanizmaları tam olarak bilinmemektedir, ancak d orbitalleri ve d elektronlarının etkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle genellikle geçiş metalleri ve bunların bileşikleri heterojen katalizör olarak kullanılırlar.

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu için birçok geçiş metalleri, metal klorürler ve kıymetli metal katalizörler üzerinde çalışılmıştır. Kıymetli metallerden Pt ve Ru ve geçiş metallerinden de Co ve Ni metallerinin üzerinde durulmuştur.

### 3.2.2.1. Kıymetli Metal Katalizörler

Kıymetli metal katalizörler, platin (Pt), rutenyum (Ru), rodyum (Rd), paladyum (Pd), osmiyum (Os) ve iridyumu(Ir) kapsayan platin grubu metalleri (PGM) ifade etmektedir. Brown and Brown'ın 1962'de yaptığı çalışmada Pt grubu metalleri ve Co,Fe, Ni tuzlarının sodyum borhidrür ile çalışmış; Pt, Ru ve Rh elementlerinin Co, Ni ve Fe'e göre daha etkin olduğunu, Pd ise pek etkili olmadığı sonucuna varmışlardır [Brown and Brown, 1962].

Ru, Pt, ve Pd gibi kıymetli metaller diğer geçiş metalleri ve metal klorürlere nazaran daha iyi performansla sahip olanlardır [Amendola et al., 2000b], [Kojima et al., 2002], [Bai et al., 2006], [Simagina et al., 2009]. Amendola ve arkadaşları, Ru elementini kullanarak oda koşullarında ve yüksek pH değerinde dahi sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun hızında önemli derece artış olduğunu göstermiş ve yüksek saflıkta hidrojen gazı elde etmişlerdir [Amendola et al., 2000b]. Sodyum borhidrür çözeltisi Ru katalizörüne temas ettiği sürece H<sub>2</sub> üretmekte ve istenildiğinde katalizör çözeltiden uzaklaştırılıp reaksiyon kontrol edilebilmektedir. Sistemin karışık olmaması pek çok uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Örneğin; PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanımında ve uzun vadeli kullanımlar için basınçlı tanklardan daha avantajlıdır [Amendola et al., 2000a].

Kojima ve arkadaşlarının 2002 yılında Pt katalizörünün üzerinde yaptığı bir çalışmada, üç farklı metal-oksitin (TiO<sub>2</sub>, CoO and LiCoO<sub>2</sub>) üzerine Pt kaplama yaparak, Pt bazlı katalizör hazırlamış ve Pt–LiCoO<sub>2</sub> katalizörünün en etkili katalizör olduğu sonucuna varmışlardır [Kojima et al., 2002].

Pt ve Ru gibi katalizörler sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda kullanılan en etkili iki katalizördür, ancak bu iki metalin az bulunması ve fiyatının yüksek olması ticarileşme için engel teşkil etmektedir. Bu nedenle ticarileşme için etkinlik bakımından Pt ve Ru ile rekabet edebilecek pahalı olmayan Co ve Ni bazlı katalizörlere ihtiyaç vardır.

### 3.2.2.2. Düşük Maliyetli Katalizörler

Sodyum borhidrürün hidrolizi için pahalı katalizörlerin yerine alternatif olarak düşük maliyetli katalizörler geliştirilmiştir. Brown and Brown' un yaptığı çalışmada Fe, Ni ve Co elementleri içerisinde en iyi performansı Co vermiştir [Brown and Brown, 1962].

Co ve Ni, B'lu formlarında (Co-B, Ni-B) kullanıldıklarında üstün bir katalitik özellik göstermektedir. Çünkü yapıya eklenen bor elektron transferiyle oksitlenmeye karşı aktif metal yüzeylerini korur. Bor ve fosfor gibi yarı metal elementler aktif metallerin elektron dizilimlerini değiştirerek süper katalitik aktivite göstermelerinde etkili olurlar [Patel et al., 2009].

Co, Ni, Co-B ve Ni-B gibi katalizörlerinin topaklanma, katalizör yüzeyinin oksitlenmesi, katalizör bileşeninin alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinde çözünmesi gibi dezavantajları vardır [Pinto et al., 2011].

Bunun yanı sıra, katalizör altlık (destek) malzemesinin bozulması da katalizörün bozulmasına sebep olmaktadır. Sıvı çözelti içerisinde hidrojen gazı üretimi esnasında hidrojen kabarcıkları hızlı bir şekilde hacimlerini büyütme eğilimindedirler. Hidrojen gazı üretimi ne kadar hızlıysa, hidrojen kabarcıklarının hacimlerini büyütme hızı da bir o kadar fazladır. Bu durumda, yüksek hidrojen üretim hızına ulaşıldığında katalizör destek malzemesi üzerinde güçlü bir şok etkisi oluşur [Liu and Li, 2009].

Bu problemleri çözüm olarak; hem katalizörlerin topaklanmasını engellemek hem de yüzey alanını arttırmak için destek malzemeleri kullanımı ve geçiş metalleri katkılanması yapılmaktadır.

#### 3.2.2.2.1. Destek Malzemesi Kullanımı

Destek malzemesi kullanımı gerek soy metallerde gerek düşük maliyetli katalizörlerde kullanılan bir yöntemdir. Katalizörler basit bir kimyasal indirgeme reaksiyonuyla kolayca sentezlenebilirler. Bu reaksiyonda iyon halinde bulunan geçiş metalleri ya da soy metaller elektron alarak metal formuna dönüşür. Ancak

reaksiyonun ekzotermik yapısı katalizör parçacıklarının, sahip oldukları yüksek yüzey enerjilerinden dolayı, topaklanmasına sebep olur. Topaklanma sonucu katalizörün partikül boyutu artar ve bununla birlikte aktif yüzey alanı küçülür, bu da katalizör aktivitesini düşürür [Fernandes et al., 2009]. Destek malzemeleri hem katalizör taneciklerinin daha homojen dağılmasını sağlayıp aktif yüzey alanını arttırır, hem de topaklanmayı önleyici rol oynar. Yüzey alanının artmasının sonucunda da katalizörün aktivitesinin artmasını sağlamaktadırlar. Destek malzemesi olarak, titanyum oksit ( $\text{TiO}_2$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), lityum kobalt oksit ( $\text{LiCoO}_2$ ) gibi metal oksitler ve karbon nanotüp, aktif karbon, camsi karbon, grafen gibi karbon yapıları, kullanılan destek malzemelerindedir.

Kojima ve arkadaşlarının 2002' de yaptığı bir çalışmada üç farklı destek malzemesi kullanarak Pt bazlı katalizörler, Pt– $\text{TiO}_2$ , Pt–CoO ve Pt– $\text{LiCoO}_2$ , hazırlamış ve bu katalizörlerin aktivitelerini incelemişlerdir. En yüksek aktiviteye Pt– $\text{LiCoO}_2$  katalizör varlığında ulaşmışlardır [Kojima et al., 2002].

Bir başka çalışmada ise  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  destekli Co katalizörleri yüksek dayanıma sahip olmasının yanı sıra alkali sodyum borhidrür çözeltisinin hidroliz reaksiyonu için yüksek aktiviteye sahiptir [Ye et al., 2007].

Zhao ve arkadaşlarının 2007'de yaptığı bir çalışmada Co-B katalizörünün karbon destek malzemesi üzerinde daha iyi bir dağılım göstererek daha küçük partikül boyutuna sahip olduğundan, Co-B katalizöründen daha iyi aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [Zhao et al., 2007].

Huang ve çalışma arkadaşları 2008'de Co-B için çok duvarlı karbon nanotüp ve karbonu (Vulcan XC 72) destek malzemesi olarak kullanmışlardır. Hazırladığı katalizörlerin aktivitelerini incelemiş ve desteksiz Co-B katalizöründen daha iyi aktiviteye sahip oldukları sonucuna varmışlardır. Destekli katalizörlerin yüzey alanlarını Brunauer–Emmett–Teller (BET) denklemi ile hesaplamış ve karbon destekli katalizörün çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizöre nazaran daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu görmüşlerdir. Histerisis izoterm eğrisi çok duvarlı karbon nanotüpün mezopor yapıda olduğunu, karbonun ise mikropor yapıda olduğu ispatlamışlardır. Mezopor yapısının sıvı ortamda kullanılması mikropordan daha avantajlıdır. Çünkü sıvı-contalama etkisinden dolayı mezopor yapıdaki katalizör yüzeyine kütle taşınımı mikropor yapıdakine göre daha kolaydır [Huan et al., 2008].

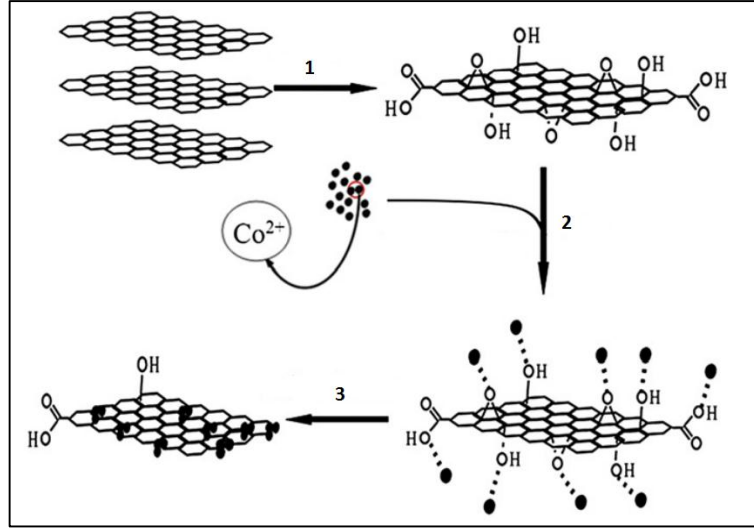
Son zamanlarda üzerinde pek çok çalışma yapılan malzemelerden biri olan grafen, katalizör destek malzemesi için de kullanılmıştır. 2004 yılından bu yana, grafenin iki boyutlu bal peteği görünümündeki kafes yapısı ve  $sp^2$  bağlarıyla sıkı paketlenmiş karbon atomlarının düzeysel tek katlı yapısı dikkatleri çekmektedir. Kendine özgü 2 boyutlu yapısı sayesinde mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklerine sahip olduğundan grafen ve grafenin fonksiyonel türevleri üzerine araştırmalar son zamanlarda artmıştır. Anorganik nanomalzemelerin grafen üzerinde dağılımıyla pek çok uygulama alanında kullanılabilecek yeni hibrit malzemeler elde edilmiştir [Zhang et al., 2012].

Son yıllarda çok sayıda grafen bazlı metal nanokompozit sentezi yapılmıştır. Sentezlenen altın-grafen (Au/GR) kompozitinin oksijen indirgeme ve glukoz oksidasyonundaki elektrokatalitik aktivitesi incelenmiş ve sadece altın yada sadece grafene göre daha iyi aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır [Hu et al., 2010].

Grafenle ilgili bir başka çalışmada ise, elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen platin-grafen (Pt/GR) kompozit malzemesinin metanol oksidasyonunda yüksek katalitik aktiviteye ve iyi stabiliteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum gelişmiş elektrik iletkenliğine ve yüksek yüzey alanına atfedilmiştir [Liu et al., 2010].

Zhang ve arkadaşlarının 2012'de yaptığı çalışmada Hummers metoduyla sentezlediği grafeni kullanarak, tek adım solvotermal yöntemiyle kobalt-grafen kompozit malzemesini sentezlemişlerdir. Hummer metodu ile grafen sentezi ve sonrasında Co/GR kompozit malzemesinin sentezlenmesi Şekil 3.3'te verilmiştir [Zhang et al., 2012]:





Şekil 3.3: Grafen sentezi ve Co/GR kompozit malzemesinin sentezlenmesi.

Şekil 3.3'te görünen şemada, genel olarak birinci aşamada çok katmanlı grafit malzemesine asit eklenmiş ve ısı ile işleme tabi tutularak tabakalarının birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Tek katmanlı tabaka haline gelen bu yeni yapı grafen oksit (GO) ya da grafit oksit (GO) olarak tanımlanabilir. İkinci aşamada ise grafen oksit ve genelde çözelti halinde bulunan kobalt karıştırılarak birbiriyle etkileşime geçmesi sağlanır. Bu aşamada etkileşimi hızlandıracak ya da iyileştirecek ilave kimyasallar eklenebilir. Üçüncü aşamada ise grafen oksit ve kobalt birlikte kimyasal indirgeme yöntemi ile indirgeyici ajan yardımıyla birlikte indirgeme yöntemiyle hem grafen oksit grafene indirgenir hem de kobalt iyonları ( $Co^{+2}$ ) metalik kobalta indirgenir.

Aydın ve çalışma arkadaşlarının 2015'te önce modifiye Hummers metoduyla grafen oksit sentezi yapmışlar, ardından bu grafeni kullanarak, kimyasal indirgeme yöntemiyle grafen destekli Co-B katalizörü sentezleyip alkali sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretimindeki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Grafenle desteklenmiş Co-B katalizörünün (Co-B/GR) camı karbonla desteklenmiş Co-B ve desteksiz Co-B katalizörlerine göre daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu sonucuna varmışlardır [Aydın et al., 2015].

### 3.2.2.2. Üç Metalli Katalizör Kullanımı

Üç metalli katalizör, Co-B ve Ni-B gibi ucuz maliyetli katalizörlerin aktiviteyi arttırmak amacıyla geçiş metallerinin (Cr, Mo, W, Cu, Mn, Zn, Fe vb.) katkılanması yöntemidir. Katkılanmada kullanılan metallerin çok az miktarda olması dahi katalizör parçacıklarının topaklanmasını önleyerek yüzey alanının küçülmesini engeller ve böylece yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizör elde edilmesine olanak sağlar. Katkılanmada kullanılan geçiş elementleri katalizörün aktivitesini arttırmada farklı davranış gösterirler. Bu davranışlar, katalizör parçacıkları arasında atomik bariyer görevi alarak katalizör parçacıklarının topaklanmasını engeller, Lewis asit alanı etkisi yaparak OH gruplarını absorplayıp bor ve OH arasındaki reaksiyonu katalizler ya da katkılanan element sinerjik etki yaparak borla birlikte kobalt aktif yüzey alanının oksitlenmesini engeller [Fernandes et al., 2009]

Yu ve arkadaşlarının 1997'de yaptığı bir çalışmada Co ve Ni elementlerini birlikte kullanarak kimyasal indirgeme yöntemiyle Ni-Co-B amorf alaşımı hazırlamışlardır. Ni-B katalizörüne Co katkılanarak hazırladığı Ni-Co-B yapısının Co-B ve Ni-B'a göre benzer hidrojenasyonunda daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini ortaya koymuşlardır [Yu et al., 1997].

Patel ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Ni, Fe, Cu, Cr, Mo, and W elementleriyle Co-B katalizörüne katkılama yaparak üç metalli katalizör elde etmişlerdir. Katkılanma yapılan katalizörlerin topaklanması engellenmiş ve daha iyi parçacık dağılımı sağlanarak katalizör aktif yüzey alanı artırılmıştır. Katkılanmada kullanılan geçiş metalleri katalitik aktiviteyi artırırken benzer olmayan tavırda hareket etmiştir [Patel et al., 2010]. Yapılan çalışmadaki katalizörlerin BET yüzey alanları Tablo 3.2'de verilmiştir [Patel et al., 2010].

Tablo 3.2: Katkılandırılmama yapılan katalizörlerin ve Co-B katalizörünün göre BET yüzey alanları ve aktivasyon enerjileri.

Katalizör tozları	BET yüzey alanı(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Co-B	20	45
Co-Ni-B	22	34
Co-Fe-B	33	31
Co-Cu-B	115	30
Co-Cr-B	40	37
Co-Mo-B	43	39
Co-W-B	54	41

Tablo 3.2’de verilen yüzey alanlarında, katkılandırma yapılan tüm katalizörler katkılandırma yapılmayan Co-B katalizöründen daha yüksek yüzey alanlarına sahiptir. Bunun yanı sıra, katkılanan element ne olursa olsun katalitik aktivite üzerinde olumlu etki yaparak aktivasyon enerjisini düşürmüştür. Cr, Mo ve W elementlerinin oksitleri katkılındıkları katalizörde sadece yüzey alanını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda Lewis asit alanı etkisi yaparak OH gruplarını absorplamış ve bor ile OH grupları arasındaki reaksiyonu katalizlemiştir [Patel et al., 2010].

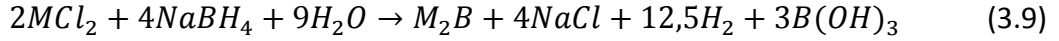
Patel ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise geçiş metalleri yerine yarı metal olan P elementi ile Co-B katalizörünü katkılandırarak Co-P-B katalizörü elde etmişlerdir. Co-P-B katalizörü sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda Co-P ve Co-B katalizörlerinden daha yüksek katalitik aktiviteyle çalışmaktadır. P elementi Co için çok sayıda aktif yüzey alanı oluştururken, B elementi ise katalitik aktivite için gerekli elektron yoğunluğunu sağlamış ve böylece sinerjik bir etki oluşturmuşlardır [Patel et al., 2009].

### 3.2.2.3. Co-B Bazlı Katalizörlerin Hazırlama Yöntemleri

Düşük maliyetli katalizörler içerisinde, sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda en etkin performansa sahip katalizörlerden biri Co-B bazlı

katalizörlerdir. Literatürde Co-B bazlı katalizörlerin, kimyasal indirgeme, sol-jel ve ıslak emdirme gibi birkaç farklı hazırlanma yöntemleri vardır [Coşkuner et al., 2014].

Kimyasal indirgeme yöntemi ile çözülmüş metal klorür tuzlarının ( $MCl_x$ ) bir indirgeyici ajan ( $NaBH_4$ ,  $KBH_4$  vb.) yardımıyla iyon halinde bulunan metallerin  $M^{+x}$  elektron alarak metalik forma geçmesidir. İndirgeme reaksiyonu aşağıda verilen denklem 3.9'daki gibi gerçekleşmektedir [Lu et al., 1997].



Denklem 3.9'da (M: Co, Ni) görüldüğü gibi,  $CoCl_{2(aq)}$  çözeltisinin  $NaBH_4$  ile indirgenmesi sonucu başlıca ürün çok küçük parçacıklarda amorf  $Co_2B$  oluşmaktadır. Reaksiyon sonucunda çözelti içerisinde ürünler siyah bir çökelti halinde oluşmaktadır.  $BH_4^-:Co^{+2}$  konsantrasyonları, indirgeyici ajan, çözelti pH'ı ve sıcaklığı, karıştırma metodu ve hızı; kompozisyonu, partikül boyutunu ve ürünün reaktivitesini etkilemektedir [Lu et al., 1997], [Chen et al., 2014].

Bunun yanı sıra, Cavaliere ve arkadaşlarının 2011'de  $NaBH_4$  hidrolizinde kullanılması için sentezlenen Co bazlı katalizörlerin indirgenmesinde hidrazin ( $N_2H_4$ ), amonyak boran ( $NH_3BH_3$ ) ve sodyum borhidrür ( $NaBH_4$ )'ü kullanarak, farklı indirgeyici ajanların etkini incelemişlerdir. Sodyum borhidrür ve amonyak boran ile indirgenen katalizörler hem içerisinde bor ihtiva etmesi sebebiyle hem de amorf yapıda olmaları sebebiyle, hidrazin ile indirgenen katalizörden  $NaBH_4$  hidrolizi için daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Bor, kobaltı elektronca zenginleştirdiğinden hidroliz reaksiyonu için daha etkili olmaktadır [Cavaliere et al., 2011].

Bir diğer katalizör hazırlama yöntemi de sol-jel'dir. Sıvı sistem "sol" için başlangıç malzemesi olarak inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenler kullanılır. Bu yöntemde basitçe inorganik metal tuzları bir çözücü içerisinde çözülür ve hidroliz reaksiyonu gerçekleşerek koloidal bir yapı olan "jel" oluşur. Koloidal yapı ne homojen ne de heterojen yapılar gibidir. İçerisinde çok küçük tanecikler oluşur ancak çözücü içerisinde çökmez. Çözücü uzaklaştırılarak sol-jel oluşturulur. Geçiş metal tuzlarının çözücü içerisinde çözülmesinin yanı sıra içerisine şelatlayıcı olarak sitrik asit, maleik asit, adipik asit ve askorbik asit gibi organik asitlerin yanı sıra

poliakrilik asit gibi polimerik bazlı asitlerin çözelti içerisindeki katyonları tutarak kompleks oluşturması ile sol-jel elde edilir [Hasançebi, 2006], [Doğrusöz, 2014].

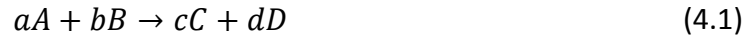
Figen ve Coşkuner'in 2013'te yapmış oldukları bir çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırladıkları Co-B katalizörünü amonyak boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) hidrolizinde kullanmışlardır. Kobalt kaynağı olarak  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bor kaynağı olarak  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve şelatlayıcı olarak da sitrik asit kullanmışlardır. Bu karışım 2 saat boyunca karıştırılarak jel elde edilmişti.  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece boyunca vakum altında jel kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan jelin  $500$  ve  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu ile da organik bileşiklerden arındırılmıştır [Figen and Coşkuner, 2013].

Katalizör hazırlama yöntemlerinden biri de ıslak emdirme yöntemidir. Bu yöntemde temel olarak aktif malzemenin destek malzeme üzerine emdirilmesi olayıdır. Emdirme işleminden sonra malzeme kurutulur. Kurutma işlemiyle metal tuzları metal oksitler şeklinde ayrılır. Takiben, kurutulan malzeme oksijensiz ortamda metaller indirgenerek işlem tamamlanır [İçten, 2011].

Yang ve arkadaşlarının 2011'de yapmış oldukları çalışmada ıslak emdirme yöntemini kullanarak silisyum dioksit destekli Co-B katalizörü hazırlamışlardır. Saf su içerisine belirli oranlarda kobalt tuzunu çözdürdükten sonra destek malzemesini ekleyip oda koşullarında 30 dakika boyunca karıştırmışlardır. Bu karışımı 4 saat boyunca  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki etüvde kuruttuktan sonra  $\text{N}_2$  ortamında etil alkolle hazırlanan  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgemişlerdir [Yang et al., 2011].

## 4. SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ REAKSİYON KİNETİĞİ

Kimyasal bir reaksiyonunun hızını reaktantların konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi olarak tanımlayabiliriz. Denklem 4.1'e göre:



Denklem 4.1'deki tepkimeye giren A ve B bileşenler bir kimyasal reaksiyon sonucunda C ve D ürünlerini oluşturuyor. Hız belirleyici reaktant kabul edilen A bileşenin tüketim hızı, sıcaklığa ve kompozisyona bağlıdır. Reaksiyon hızı genel olarak hız kanuna göre denklem 4.2'de ki gibi yazılabilir:

$$-r_A = [k_A(T)]. [fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (4.2)$$

Burada  $r_A$  reaksiyon hızı,  $k_A$  sıcaklıkla değişen reaksiyon hız sabiti,  $C_A$  ve  $C_B$  de reaktantların molar konsantrasyonudur. Reaksiyon hızı sıcaklığa ve reaktantların konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir [Fogler, 2008].

### 4.1. Sıfıncı Dereceden Reaksiyon Kinetiği

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{katalizör}$  olan bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre denklem 4.3'te vermiştir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{m_{katalizör}k_0}{V} \quad (4.3)$$

Denklem 4.3'teki reaksiyon hız sabitinin,  $k_0$  birimi mol.(ağırlık kat.Zaman)<sup>-1</sup>'dir. Denklem 4.3'ün integrali alındığında denklem 4.4 elde edilir.

$$C_{A_0} - C_A = \frac{m_{katalizör}k_0}{V} t \quad t < \frac{C_{A_0}V}{m_{katalizör}k_0} \quad (4.4)$$

Denklem 4.4'te  $C_{A0}$ , A bileşeninin reaksiyonun başladığı andaki ilk konsantrasyonudur.  $C_{A0}-C_A$  ya karşılık t grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $k_0$ 'ın hesaplanmasında kullanılabilir [Zhang et al., 2007].

## 4.2. Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{katalizör}$  olan bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre denklem 4.5'te vermiştir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{katalizör}k_1C_A}{V} \quad (4.5)$$

Denklemdaki  $k_1$ 'in birimi  $\text{hacim} \cdot (\text{ağırlık} \cdot \text{zaman})^{-1}$ ' dir. Denklem 4.5'in zamana göre integrali alınırsa Denklem 4.6 elde edilir.

$$-\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = \frac{m_{katalizör}k_1}{V}t \quad (4.6)$$

Denklem 4.6'ya göre t'ye karşı  $\ln(C_{A0} \cdot C_A^{-1})$  grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi, birinci dereceden hız sabiti olan  $k_1$ 'in hesaplanmasında kullanılabilir [Zhang et al., 2007].

## 4.3. n-inci Dereceden Reaksiyon Kinetiği

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{katalizör}$  olan bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı n-inci dereceden reaksiyon kinetiğine göre denklem 4.7'de vermiştir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{katalizör}k_nC_A^n}{V} \quad (4.7)$$

Denklem 4.7'deki  $k_n$ 'in birimi  $\text{hacim}^n(\text{mol}^{n-1} \cdot \text{ağırlık katalizör} \cdot \text{zaman})^{-1}$ 'dir. Denklem 4.7'nin zamana göre integrali alınırsa 4.8 elde edilir.

$$\frac{1}{1-n} (C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}) = \frac{m_{\text{katalizör}} k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (4.8)$$

Denklem 4.8'e göre t'ye karşı  $(1-n)^{-1} \cdot (C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n})$  grafiği çizdirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, n-inci dereceden hız sabiti olan  $k_n$ 'nin hesaplanmasında kullanılabilir [Zhang et al., 2007].



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan sodyum bor hidrürün ( $\text{NaBH}_4$ , ağırlıkça % 10,8) hidroliz reaksiyonu ile PEM tipi yakıt hücresi için gerekli olan saf hidrojenin hızlı ve kontrollü bir şekilde elde edilmesi için titanyum katkılı Co-B katalizörleri geliştirilmiştir.

Kimyasal indirgeme yöntemiyle farklı  $\text{Ti}/(\text{Co}+\text{Ti})$  mol oranlarında hazırlanan katalizörlerin etkinliklerinin Ti oranına, çözelti sıcaklığına, katalizör yükleme miktarına, kullanılan  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaOH}$  konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiş ve analitik yöntemler kullanılarak katalitik mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Farklı titanyum tuzları ( $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) kullanılarak katalitik aktiviteye ve reaksiyon mekanizmasına etkileri kıyaslanmıştır.

### 5.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler:

- Sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ , % 98): Merck
- Kobalt (II) klorür heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , % 99): Alfa Aesar
- Titanyum (II) klorür ( $\text{TiCl}_2$ , % 99,98): Sigma Aldrich
- Titanyum (III) klorür ( $\text{TiCl}_3$ , % 15): Merck
- Titanyum (IV) klorür ( $\text{TiCl}_4$ , % 99): Sigma Aldrich
- Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ , saf pelet): Merck
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , teknik): Düzey lab
- Toluene ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , % 99): Merck
- Asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , % 99,9): Merck
- Grafit (~325 mesh, % 99,9): Merck
- Potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ): Düzey Lab
- Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , % 95-97): Merck
- Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , % 35): Merck
- Hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ , % 37): Merck

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar:

- Dışarıdan sirkülasyonlu su banyosu (kriyostat): JSR- JSRC 13C
- Hassas terazi: Radwag
- Etüv: Binder
- Vakum pompası: Value
- Santrifüj: Nüve
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Velp
- PEM Test İstasyonu: Wonatech Smart 2
- Ultrasonic banyo: Protech

Numunelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar:

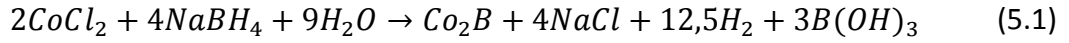
- X Işınları Kırınımı (XRD) : Rigaku D-Max 2200
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR): Perkin Elmer
- Termogravimetrik Analiz (TGA): Perkin Elmer 4000
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Perkin Elmer- Pyris 6
- Taramalı Elektron Mikroskopu - X Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX): JEOL-JSM 5410LV
- Brunauer Emmett Teller (BET) : Quantachrome
- X-Işını Fotoelektron Analizi (XPS) : Specs

## 5.2. Yöntem

Tez kapsamında, Co-B katalizörlerin dayanımı ve katalitik aktivitesini arttırmak için titanyum (Ti) katkılandırması yapılmıştır. Katkılandırma için üç farklı titanyum tuzu ( $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ) kullanılmıştır. Her bir titanyum tuzu için sentezleme yöntemi ve katalitik aktivite testi aynı yöntemle yapılmıştır.

### 5.2.1. Katalizör Sentezi

Katalizörlerin hazırlanmasında kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. İndirgemedede 28 ml  $\text{CoCl}_2$  (0,02 M depo) çözeltisi 80 ml etanol içerisinde eklenerek 7-8 °C'ye ayarlanmış su banyosunun içerisinde daldırılmıştır ve sıcaklığının 10 °C'ye kadar düşmesi için 30 dakika 600 rpm'de karıştırılmıştır. Termometre yardımıyla sıcaklık kontrolü yapılan çözeltinin sıcaklığı 10 °C'ye düştüğünde indirgeme işlemine başlanmıştır. İndirgemedede karıştırma hızı 800 rpm'e ayarlanmış ve indirgeyici ajan olarak kullanılan 10 ml'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi damla damla eklenerek 7 dakikada işlem tamamlanmıştır.  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun indirgenme reaksiyonu denklem 5.1'de verilmiştir;



İndirgenme reaksiyonunda tepkimeye giren  $\text{NaBH}_4$ :Co mol oranı 2:1 olarak görülmektedir. Ancak, indirgemenin tam olarak gerçekleşmesi için  $\text{NaBH}_4$ : $\text{CoCl}_2$  mol oranı 5:1 olarak seçilmiştir. Reaksiyonun sonucunda oluşan  $\text{Co}_2\text{B}$  ürünü siyah bir çökelti oluşturmaktadır. İndirgeme işleminden sonra hidrojen gazı çıkışının tamamlanması için çözelti 5 dakika su banyosunda ve 60 dakika da oda sıcaklığında 600 rpm'de karıştırılmıştır. Co-B katalizörünü, reaksiyona girmeyen yada reaksiyon sonucu ortamda oluşan sodyum klorür, borik asit,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  ve  $\text{Co}^{+2}$  den ayırmak için; 6 dakika boyunca 8500 rpm ile çalışan santrifüj yardımıyla çöktürülen katalizörler ikişer kez sırasıyla saf su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Sıvı fazdan ayrılan katalizörler 95 °C'lik etüvde vakum altında 1 saat kurutulduktan sonra havanda öğütülmek üzere dışarı çıkarılmıştır. Havanda öğütülen katalizörler en az 1 saat daha 95 °C'deki vakumlu etüve konularak kurutma işlemi tamamlanmıştır.

Titanyum katkılılandırması yapılan Co-Ti(x)-B katalizörlerin hazırlanmasında ise titanyum ilavesi yapıldıktan sonra 10 dakika oda koşullarında 600 rpm'de karıştırıldıktan sonra su banyosu içerisinde yerleştirilmiştir. İndirgenme işlemi, indirgenme sonrasında bekleme süresi, karışma hızı, yıkama ve kurutma işlemleri her bir katalizör için sabit tutulmuştur.  $\text{TiCl}_4$  çözeltisi ile hazırlanan katalizörler için çözücü olarak etil alkol yerine 80 ml toluen kullanılmıştır.

### 5.2.2. Destekli Katalizör Sentezi

Destekli katalizör sentezinde iyice kurutulmuş grafen oksitlerden (GO) 500 mg tartılarak 40 ml etil alkol ile iyice ıslanana kadar manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Grafen oksit etil alkol içerisinde dağılmasından sonra, farklı oranlarda Co ve Ti (titanyum katkılandırılmalı katalizörler için) yüklemesi yapılarak 30 dakika kadar ultrasonik banyoya daldırılmış ve ultrases uygulaması yapılmıştır. Bu şekilde hem GO parçacıklarının daha küçük ve homojen parçacıklar haline gelmesi hem de Co atomları ile etkileşiminin artması sağlanmıştır. Takiben, su banyosu içerisinde çözelti sıcaklığının 10 °C'ye düşmesi için çözelti 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgemedede hem Co<sup>+2</sup> iyonlarının indirgenmesi hem de grafen oksit grafen (GR)'e indirgenmesi için 800 mg NaBH<sub>4</sub> ve 20 ml H<sub>2</sub>O kullanılmış ve işlem 15 dakika da tamamlanmıştır. Sonrasında, elde edilen katalizör karışımı, 5 dakika su banyosunda karıştırıldıktan sonra gaz çıkışı (reaksiyon) sonlanana kadar oda koşullarında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya devam edilmiştir. Santrifüj yardımıyla çöktürülen numuneler 2 kez saf su ile yıkandıktan sonra 2 kez de etil alkolle yıkanmıştır. Son olarak 95 °C'deki etüvde 1 saat boyunca vakum altında kurutulup, havanda öğütmek üzere dışarı çıkarılmıştır. Havanda öğütülen numuneler 95 °C'deki etüve geri konularak vakum alınmış ve en az 1 saat daha kurutmaya devam edilmiştir.

### 5.2.3. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Modifiye Hummers metodu kullanılarak toz grafitten (~325 mesh) grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. 120 ml sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile karıştırılan 3 gr grafitin iyice ıslanması için 30 dakika boyunca 5 °C sıcaklıkta ve 600 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından karışım hızlı bir şekilde karıştırılırken sıcaklık 10 °C'yi geçmeyecek şekilde 21 gr potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) yavaş yavaş eklenmiştir. Elde edilen karışım 35 °C'de 3,5 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklığı 100 °C'yi geçmeyecek şekilde damla damla 200 ml saf su ilave edilmiştir. Son olarak da, 25 ml % 30 saflıktaki hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yavaş yavaş eklenmiştir ve karışımın rengi koyu kahverenginden açık

kahverengine dönmüştür. 6 dakika ve 8500 rpm'e ayarlanmış santrifüj yardımıyla çöktürülen numenin 2 kez su ve 2 kez % 20'lik HCl çözeltisiyle yıkanmasından sonra 1 kez daha su ile yıkanarak proses tamamlanmıştır.

#### 5.2.4. Katalitik Aktivite Testi

Hazırlanan katalizörlerin alkali sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek için Şekil 5.1'de verilen deney düzeneği kullanılmıştır.

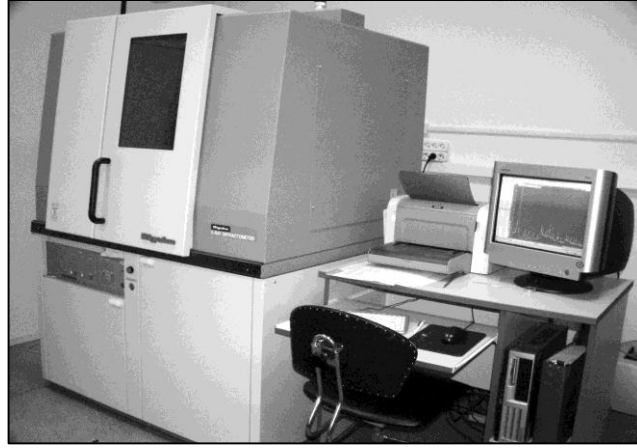


Şekil 5.1: Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesinde kullanılan düzenek. 1. Manyetik karıştırıcı 2. Sıcaklık ayarlı su banyosu 3. Reaktör 4. Gaz yıkama şişesi 5. Gaz büreti.

Şekil 5.1'de görülen düzenekte, 600 rpm' de sabit tutulan manyetik karıştırıcı üzerinde 250 ml reaktör sabit sıcaklıkta kalabilmesi için 50 °C'ye ayarlanmış su banyosu içerisine konulmuştur. Reaktöre katalizör eklendikten sonra hızlı bir şekilde 10 ml NaOH ile kararlaştırılmış NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon süresince ortaya çıkan hidrojen gazının hacmi, yıkama şişesinden geçtikten sonra gaz büretindeki su seviyesinin azalmasına bağlı olarak ölçülmüştür. Birim zamanda ölçülen hidrojen gazının hacmi, kullanılan katalizörün 1 gramı için 1 dakikada üretilebilecek hidrojen gazının hacmine (HGR (L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub>))'e dönüştürülmüştür.

### 5.2.5. Katalizör Karakterizasyonu

Kimyasal indirgeme reaksiyonunun koşullarına bağlı olarak  $\text{Co}^{+2}$  iyonu metalik  $\text{Co}$ 'ta ve  $\text{Co}_x\text{B}$  ( $x=1, 2, 3$ )'lere indirgenmektedir. Oluşan  $\text{Co}_x\text{B}$  formları kristal ya da amorf yapıda bulunabilir. Bu nedenle, hazırlanan katalizörlerin dakikada  $5^\circ$  ile  $15-90^\circ$  arasında X ışınları kırınımı (XRD) ile atomik ölçekte kristal yapısının tayini yapılmıştır. Kullanılan XRD cihazı Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı.

Şekil 5.2'de görülen X ışınları Kırınımı (XRD) cihazı Bragg yasasına göre çalışmaktadır. Bragg Kanunu'na göre; X ışınları kırınımında, belirli bir dalga boyu aralığında olan X ışınları, numune üzerine gönderilir ve kristal fazlardan kırınıma uğrayarak bir desen oluşturur. Bu kırınım desenleri ile kristal malzemenin fazları, yapısal özellikleri (boyut ve oryantasyonları) ve derişim profili belirlenmektedir.

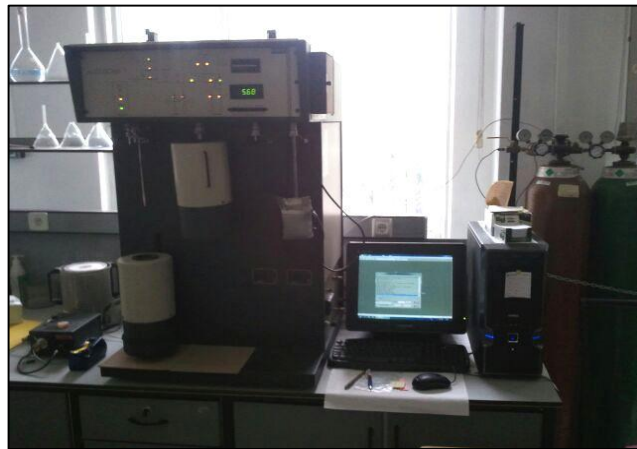
Bunun yanı sıra; hazırlanan katalizörlerdeki Co-B ağırlık yüzdelerinin bulunması ve yüzey yapılarının tespit edilmesi için X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Kullanılan SEM cihazı Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.

Şekil 5.3'te görülen taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında yüksek vakumlu ortamda numune üzerine gönderilen elektron bombardımanı yapılarak numune ile elektronlar arasında oluşan etkileşim sonucu değişik sinyaller oluşur. Bu sinyaller uygun detektörlerle toplanarak, yüzey morfolojisinin incelenebilmesinin yanı sıra malzemenin bileşimi ve parçacık çapı ile ilgili bilgi vermektedir.

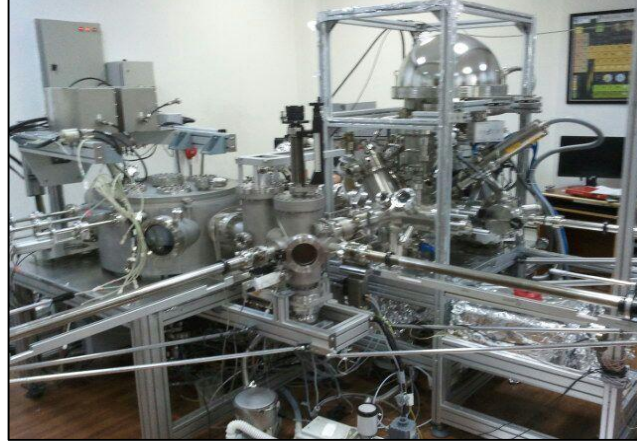
Bir diğer karakterizasyon yöntemlerinden biri Brunauer Emmett Teller (BET) yöntemidir. BET cihazı fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile yüzey alanı ölçümlerinin yanı sıra mikro, mezo ve makro gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı yapılmaktadır. Genellikle yüzey alanı tane boyutunun küçültülmesi veya gözenekliliğin artırılmasıyla artış göstermektedir. Kullanılan BET cihazı Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4: Brunauer Emmett Teller (BET) cihazı.

Şekil 5.4'te görünen BET cihazı ile hazırlanan katalizörlerin Ti katkılılandırmasıyla yüzey alanlarının nasıl etkilendiği incelenmiştir. Bet yüzey alanı analizleri 77 K sıcaklığında azot ile yapılmıştır.

X Işını Fotoelektron (XPS) ile bir malzemenin yüzeyinin kimyasal bileşimi ve elektronik yapılarının analizi yapılmaktadır. Kullanılan XPS cihazı Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5: X Işını Fotoelektron (XPS) cihazı.

Şekil 5.5'te verilen XPS cihazı ile Ti katkılılandırması yapılarak hazırlanan katalizörlerde Co, Ti ve B'un çekirdek elektron bağlanma enerjileri Co-Ti-B'un elektronik yapısı analiz edilmiştir. XPS ölçümleri yaklaşık 10 milibar vakum ortamında, phoibos 150 enerji dedekterü ve specs marka çift anotlu X-ışın kaynağı kullanılarak yapılmıştır.

### 5.2.6. Üretilen Hidrojenin PEM Tipi Yakıt Piline Beslenmesi

250 ml'lik cam bir reaktör 50 °C'deki su banyosu içerisine konularak 20 mg desteksiz katalizör ve 80 mg destekli katalizörler üzerine 20 ml optimum kompozisyondaki yakıt eklenerek hidrojen üretimi yapılmıştır. Reaktörden çıkan gazın yıkanması ve nemlendirilmesi amacıyla üretilen hidrojen gazı gaz yıkama şişesinden geçirilmiş ve akabinde yakıt hücresinin anot tarafına bağlanmıştır. Ancak, test hücresi deney aşamasından önce 30 dk boyunca azot gazı ile bir temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra test hücresinin performansını yükseltmek



amacıyla aktivasyon protokolü uygulanmıştır. Son olarak üretilen hidrojen ve saf oksijen ile beslenerek açık devre potansiyeline kadar ulaşması için beklenmiştir. Test parametreleri;

- Hücre alanı: 5 cm<sup>2</sup>
- Anot sıcaklık: 25 °C (Üretilen hidrojen)
- Katot sıcaklık: 25 °C (Saf oksijen gazı)
- Hücre sıcaklığı: 25 °C
- Back Pressure (Anot ve Katot): Uygulanmamıştır
- Hidrojen gaz akışı:
- Oksijen gaz akışı: 500 ccm olarak kabul edilmiştir.

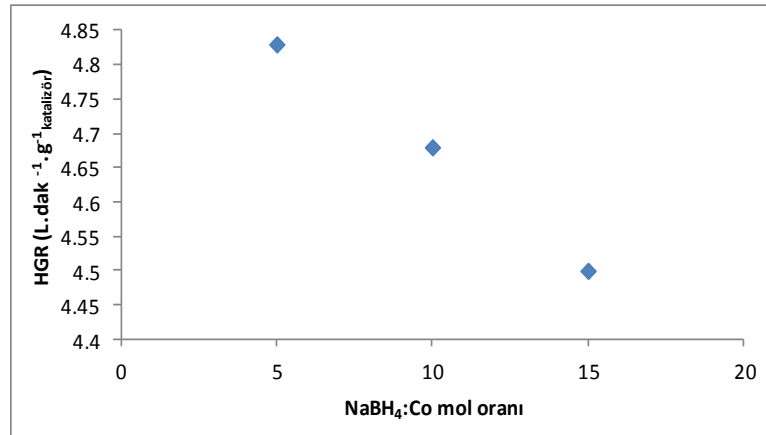
## 6. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında; öncelikle katalizörlerin hazırlanma aşamasında katalizörün performansına etki eden indirgeme sıcaklığı, çözelti pH'ı ve indirgemede kullanılan  $\text{NaBH}_4$  miktarı gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır.

Optimize edilen parametreler sabit tutularak Co-B katalizörleri sentezlenmiş ve aktivite testleri yapılmıştır. Daha sonra, ayrı ayrı  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  ve  $\text{TiCl}_2$  tuzları kullanılarak Ti katkılandırması yapılan Co-Ti-B katalizörleri için aynı deneyler tekrarlanmıştır.

### 6.1. Katalizör Sentezleme Parametrelerinin Belirlenmesi

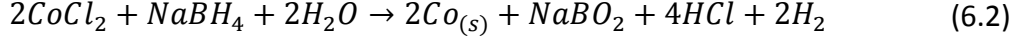
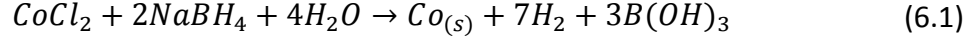
Co-B katalizörünün sodyum borhidrür ile indirgeme reaksiyonu denklem 5.1'de verilmiştir. Denklem 5.1'e göre reaksiyonuna giren  $\text{NaBH}_4$ :Co mol oranı 2:1 olarak görülmektedir. Ancak  $\text{NaBH}_4$ 'e su eklendiğinde kendi kendine hidroliz olması sebebiyle ve  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarının tamamının indirgenmesini sağlamak için Co molünün 5, 10 ve 15 katı kadar  $\text{NaBH}_4$  eklenerek 5 °C'de yapılan indirgemelerin Co-B katalizörünün performansına etkisi Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan  $\text{NaBH}_4$ :Co mol oranının HGR'ye etkisi.

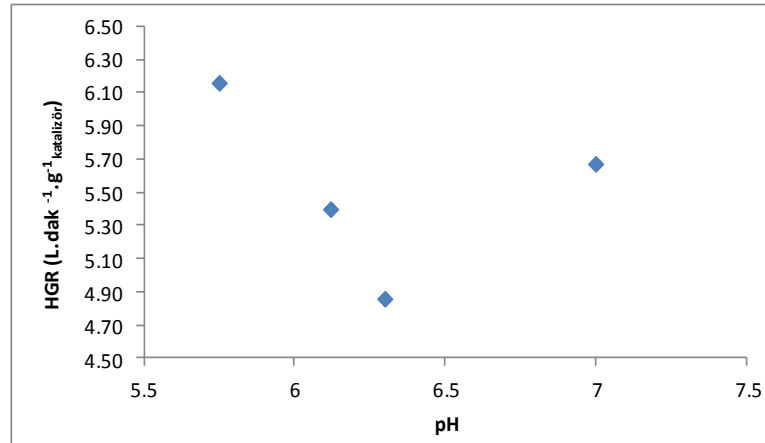
Şekil 6.1'de görüldüğü gibi  $\text{NaBH}_4$ :Co mol oranının 5'ten 15'e yükseldikçe HGR değeri  $4,83 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ 'den  $4,50 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ 'e düşmektedir. Yüksek  $\text{NaBH}_4$

konsantrasyonu varlığında  $\text{CoCl}_2$  ile  $\text{NaBH}_4$  arasında gerçekleşen reaksiyonlar denklem 6.1 ve 6.2' de verilmiştir.



Denklem 6.1 ve 6.2'e göre indirgenme sonucu  $\text{Co}^{+2}$  iyonları metalik Co'a indirgenmektedir. Yani, yüksek  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunda elde edilen çökeltide  $\text{Co}_2\text{B}$  yerine metalik Co oluştuğundan katalizörün katalitik aktivitesi düşmektedir [Jeong et al., 2007]. Ayrıca reaksiyon esnasında oluşan kirlilikler  $\text{NaBH}_4$  oranının yüksek olduğu durumlarda fazla olması ve katalizörün yıkama aşamasında bu kirliliklerden arınamaması da ikinci bir etken olabilir.

$\text{Co}^{+2}$  iyonunun Co metaline indirgenme reaksiyonunda etkili parametrelerden bir diğeri ise çözelti pH'ıdır. 28 ml  $\text{CoCl}_2$  çözeltisinin 80 ml etanol içerisine konulmasıyla hazırlanan çözeltinin pH değerinin katalizör aktivitesine olan etkisi Şekil 6.2'de verilmiştir. İndirgemedede,  $\text{NaBH}_4:\text{Co}$  oranı 5:1'te ve sıcaklık da  $5^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur.

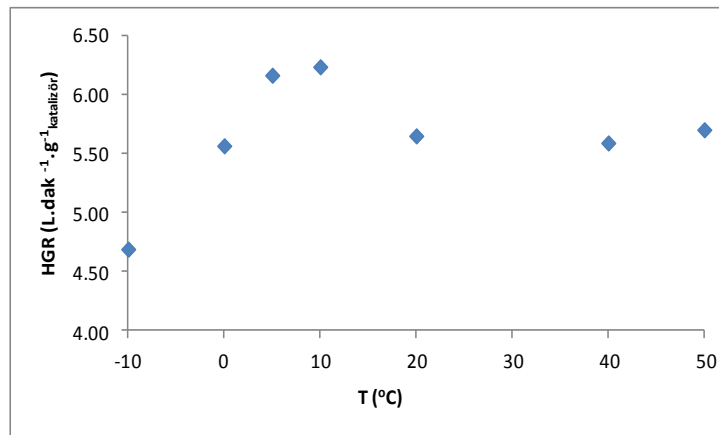


Şekil 6.2: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan çözelti pH'ı HGR'ye etkisi.

Şekil 6.2'de görüldüğü gibi,  $\text{CoCl}_2$  çözeltisinin başlangıçtaki pH değerinin 5,75'ten 6,30'a yükselmesiyle indirgenen katalizörünün aktivite testi sonucunda

hesaplanan HGR değeri 6,16 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub>'den 4,86 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub>'e düşmektedir. Artan pH değeri ile birlikte çözelti içerisinde oluşan Co(OH)<sub>2</sub> oluşumu gerçekleşmekte ve bu da indirgenen kobalt miktarını azaltmaktadır. Diğer taraftan, denklem 5.1'de verilen indirgenme reaksiyonunda görüldüğü üzere; indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmesi için belirli miktarda OH<sup>-</sup> (sudan gelen) iyonlarının bulunması gerekmektedir. Daha fazla BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ile OH<sup>-</sup> iyonlarının aktif katalizör yüzeyinde etkileşimi hidrojen gazı çıkışını arttırmaktadır. Bu nedenle pH=6,3 değerine kadar düşen HGR pH=7 değerinde tekrar artış göstermektedir. Fakat en yüksek HGR değerine pH=5,75'te sentezlenen katalizörün aktivite testinde ulaşılmışından dolayı optimum pH değeri 5,75 kabul edilmiştir.

Katalizör indirgeme reaksiyonun ekzotermik olması sebebiyle reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısı ortam sıcaklığını yükseltmektedir. Yüksek sıcaklık indirgenmiş Co-B katalizörlerinin topaklanmasına ve bundan dolayı da katalizörlerin yüzey alanlarının küçülmesine sebep olmaktadır. Ancak, bazı kaynaklara göre yüksek sıcaklıkta katalizörlerin daha hızlı indirgendiği ve bundan dolayıdır da hidrojen üretim hızının da arttığını vurgulamaktadır. Bu nedenle, katalizör indirgeme sıcaklığının etkisini incelemek için -10 °C' den 50 °C' ye kadar pek çok sıcaklıkta hazırlanan katalizörlerin performans testleri sonucu hesaplanan HGR değerinin indirgeme sıcaklığına bağlı grafiği Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3: İndirgeme reaksiyonunda kullanılan çözelti sıcaklığının HGR'ye etkisi.

Şekil 6.3' te görüldüğü gibi sıcaklığın -10 °C' den 10 °C' ye kadar artmasıyla Co-B katalizörünün performans testi sonucu hesaplanan hidrojen üretim hızı 4,69 L.dak

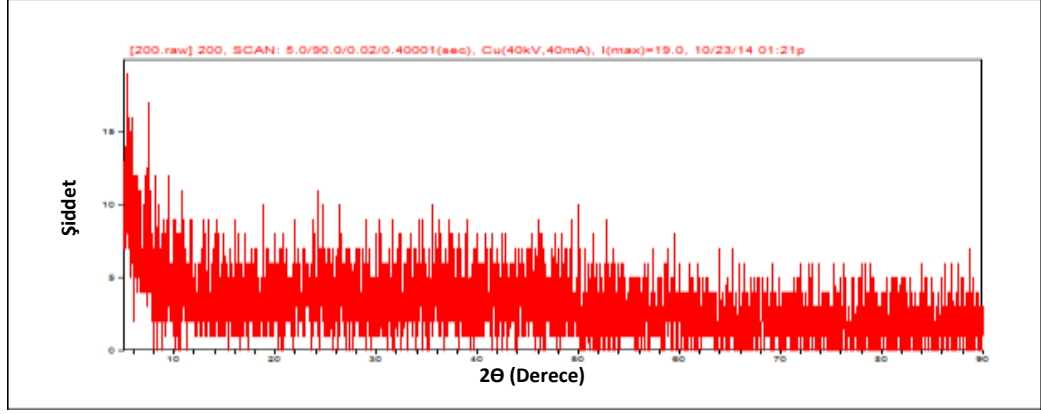
$1 \cdot g^{-1}_{\text{katalizör}}$  'den  $6,23 \text{ L} \cdot \text{dak}^{-1} \cdot g^{-1}_{\text{katalizör}}$  ' e artmaktadır.  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıktığında ise HGR azalmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda ise neredeyse herhangi bir değişim görülmemektedir.  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çözelti içerisinde iyon hareketliliği yavaş gerçekleşmektedir. Yani,  $\text{BH}_4^-$  iyonlarının metal yüzeyine ulaşması ve burada yük transferinin gerçekleşmesi sonucu  $\text{Co}^{+2}$ 'nin indirgenmesi yavaş gerçekleşmektedir. Bununla birlikte  $\text{NaBH}_4$ 'ün çözünürlüğünün sıcaklıkla azalması sonucu indirgeme reaksiyonunun tamamlanamadığı düşünülmektedir.  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise topaklanma nedeniyle katalizör yüzey alanının düşüşü sonucu hidrojen üretim hızı azalmaktadır.  $20$  ile  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında ise belirgin bir değişim gerçekleşmemektedir. Yani artan sıcaklık  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizini hızlandırdığından  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarının Co metale indirgenmesi azalmaktadır.

Sonuç olarak indirgeme koşulları,  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık,  $5,75$  pH değeri ve  $\text{NaBH}_4:\text{Co}$  oranı da  $5:1$  olarak optimize edilmiş oldu. Bundan sonraki katalizörler bu optimum değerler kullanılarak hazırlandı.

## 6.2. Co-B Katalizörünün Kalsinasyonu

$\text{Co}^{+2}$  iyonunun kimyasal olarak  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenme reaksiyonlarında görüldüğü üzere indirgeme koşullarına bağlı olarak metalik kobalt veya  $\text{Co}_2\text{B}$  oluşumları meydana gelmektedir. Kobaltın bor ile alaşım oluşturması sonucu iki elementin arasında elektron transferi gerçekleşmekte elektronca zengin olan kobaltların yüzeyine  $\text{OH}^-$  iyonlarının tutulması azalmaktadır. İndirgeme reaksiyon ürünlerinden olan Co-B yapısı kristal bir yapıya sahip olabileceği gibi, amorf bir yapıya da sahip olmaktadır.

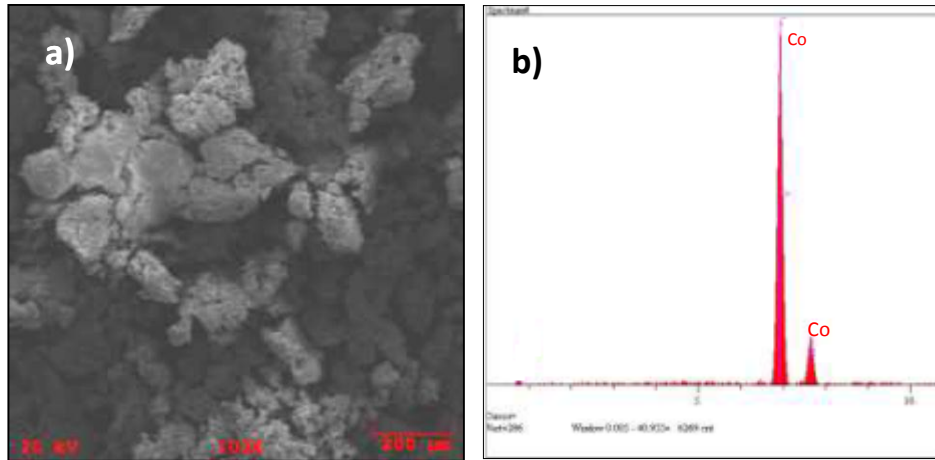
İndirgenme reaksiyonu sonucu oluşan Co-B katalizörlerinin yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Co-B katalizörünün XRD eğrisi  $0$  ile  $90^{\circ}$  aralığında ve  $2^{\circ} \cdot \text{dk}^{-1}$  tarama hızıyla alınmış ve Şekil 6.4'te XRD deseni verilmiştir.



Şekil 6.4: Sentezlenen Co-B katalizörlerinin XRD eğrisi.

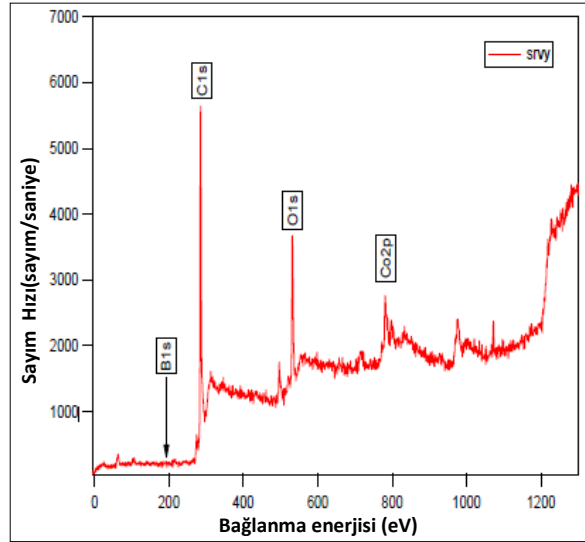
Şekil 6.4'te görüldüğü üzere Co-B katalizörlerimiz amorf bir yapıya sahiptir ve elde edilen difraksiyon eğrisi Co-B alaşımlarının yakın mesafede düzenli ve uzun mesafelerde ise düzensiz olduğunu göstermektedir. Bu her iki özellikte katalizörlerin aktivitelerini arttırabilmektedir [Xiang et al., 2015].

XRD eğrisinde metalik kobalta veya herhangi bir kristal yapıya ait pik oluşumu görülmemiştir. Bu duruma sebep olabilecek iki farklı neden bulunmaktadır. Birinci olarak,  $\text{Co}^{+2}$  iyonları indirgenmemiş olmalı veya Co-B yapısı kristal bir yapıya değil, amorf bir yapıya sahip olmalıdır. İlk olasılığı göz önüne aldığımız zaman, eğer kobalt iyonları indirgenmediyse EDX analizleri sonucunda kobaltın görülmemesi gerekmektedir. Bu durumu açıklamak için Co-B katalizörlerinin EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüsü ile EDX spektrumu Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5: Co-B katalizörü için spektrum ve analizin yapıldığı alan görüntüsü. a) SEM, b)EDX.

Şekil 6.5'ten görüldüğü üzere kobalta ait pik görülmektedir. Kobalt ile birlikte başka herhangi bir element bulunmamakta ve buda katalizörlerin iyi bir şekilde yıkandığını göstermektedir. Co-B katalizörlerinde borun herhangi pikinin görülmemesinin sebebi EDX analizi sırasında hafif metallerden olan borun tespit edilememesidir. Yapıda kobalt ile birlikte borun bulunduğunu göstermek için XPS testleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6: Co-B katalizörlerinin XPS analizleri.

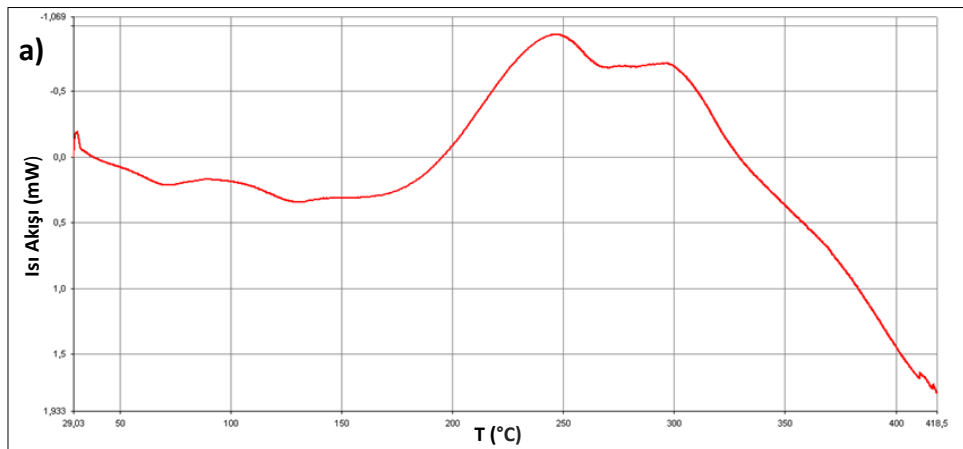
Şekil 6.6'daki XPS ölçüm eğrisinde Co ve B pikleri sırasıyla 781,1 ve 192 eV bağlanma enerjilerinde görülmektedir. 781,1 ve 796,8 eV değerlerinde iki kobalt pikinin bulunması kobaltın metalik durumda olduğunu göstergesidir. Kobalta ait bu iki pikinin bulunması kobaltın elemental ve oksitlenmiş durumda olduğunu göstermektedir. Kobaltın oksitlenmiş durumu  $\text{Co(OH)}_2$  şeklinde belirtilmektedir ve kimyasal indirgeme sırasında oluşmaktadır. Bununla birlikte kobalta ait bağlanma enerjisi değerinde standart değerine göre pozitif yönde kayma göstermektedir (778,3 eV standart BE, 781,6 ölçüm eğrisinden elde edilen BE) [Li et al., 2004]. Bu pozitif kayma kobaltın yükseltgenmesinden dolayı gerçekleşmektedir.

192 eV değerinde ise bor elementine ait pik bulunmaktadır. Bu pikinin varlığı katalizörlerimizde her ne kadar EDX analizlerinde görememiş olsak da, B'un varlığını ispatlamaktadır. Kobalt piki ile benzer olarak B1s piki de saf bor pikine göre (187,1 eV standart BE) yaklaşık olarak 4,9 eV kadar pozitif yönde kaymıştır [Li et al., 2004].

Bu kayma alaşım elementi olan B'dan metalik kobaltın boş d-orbitallerine elektron transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu elektron transferi sonucunda B atomu eksik elektron içerirken, Co atomu ise elektron bakımında zenginleşmiştir. Elektron açısından zenginleşen metal aktif yüzeyleri oksijen atomlarını itecek ve oksitlenmesi engellenecektir.

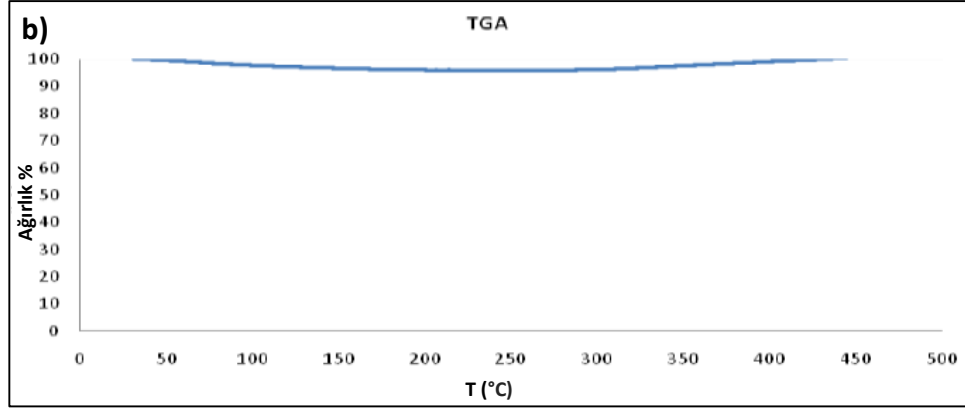
Co-B alaşımlarının amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmeleri sonucunda hidrojen üretim hızlarının arttığını belirten birçok çalışma mevcuttur. Ancak buna karşılık birtakım çalışma grupları ise amorf yapının daha etkin olduğunu, kristalleşmeyi gerçekleştirmek için uygulanan kalsinasyon işleminin partikül boyutunda artışa ve yapının gözenekliliğinin azalmasına sebep olduğunu belirtmektedirler. Bu ikilemden dolayı biz kendi hazırladığımız katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrası kristal yapıya sahip olmaları ve bunun sonucunda performans değişimlerini inceledik. Co-B yapılarının kalsinasyon sıcaklığı ve süreleri için birçok değer bulunmaktadır. Bazı alışma grupları düşük sıcaklık, uzun srenin etkili olduğunu belirtmekte, bazı çalışma grupları ise yüksek sıcaklık kısa srenin daha etkin olduğunu belirtmektedir.

Bu nedenle, sentezlenen Co-B katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için oda sıcaklığından başlayarak 430 °C'ye kadar azot ortamında DSC analizi yapıldı. DSC grafiğini yorumlamakta yardımcı olması nedeniyle aynı numunenin eşit Őartlar altında TGA analizi de yapılmıştır. Şekil 6.7'de elde ettiğimiz DSC eğrisi ve TGA eğrisi görülmektedir.



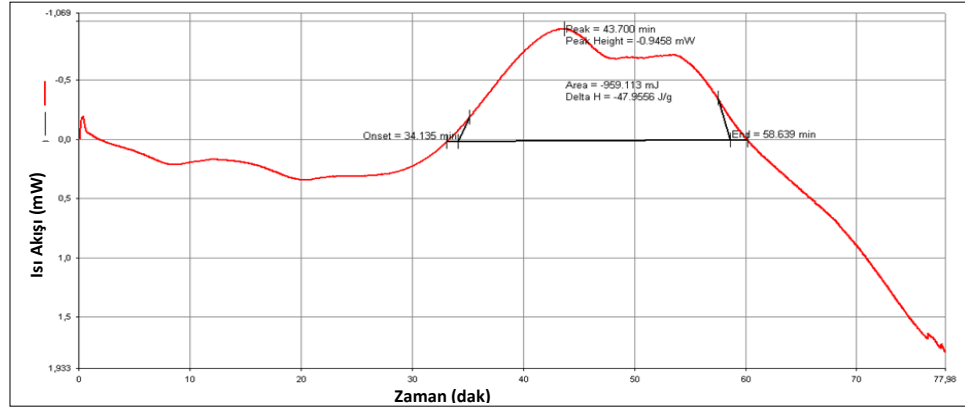
Şekil 6.7: Co-B katalizörünün azot ortamında a) DSC ve b) TGA analizleri.





Şekil 6.7: Devam.

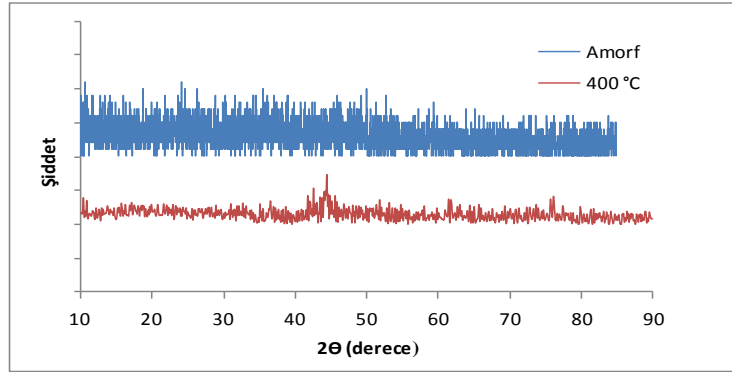
Şekil 6.7 a)'da verilen DSC grafiğinde yaklaşık 200 °C civarında başlayan bir ekzotermik reaksiyon görülmektedir. Bu ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığında Şekil 6.7 b)'de verilen TGA eğrisinde etkili bir değişim görülmemektedir. DSC ve TGA eğrileri kristalleşme sıcaklığının yaklaşık olarak 250 °C derece olduğunu göstermektedir. Kristalleşme entalpisini hesaplayabilmemiz için DSC eğrisinin zamana karşılık sıcaklık eğrisi çizilmiştir ve Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.8: Hazırlanan Co-B katalizörlerinin zamana karşılık sıcaklık eğrisi.

Şekil 6.8'deki eğriden entalpi değeri ( $\Delta H$ )  $-47,95 \text{ J.g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. DSC den elde edilen veriler kalsinasyon işlemi için 250 °C sıcaklığın üzerine çıkılmasının yeterli olacağını göstermektedir. Literatürde genellikle tercih edilen sıcaklık ise 400 °C dolaylarındadır. Bu sebepten dolayı ilk olarak argon atmosferinde ve 400 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi. Kalsinasyon

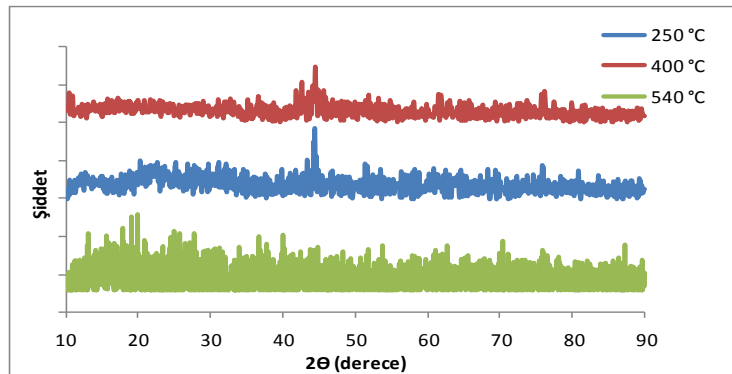
işlemi sonucunda kristal yapıda oluşan değişimleri incelemek için XRD analizleri gerçekleştirildi ve elde edilen eğriler Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9: 400 °C’de 2 saat kalsine edilmiş ve amorf Co-B katalizörlerinin XRD eğrileri.

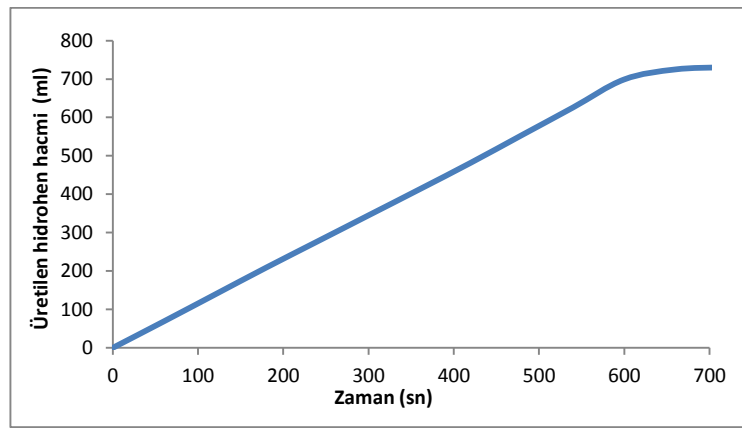
Şekil 6.9’da görüldüğü üzere, 2 saat boyunca 400 °C’de kalsinasyon işlemi sonrasında amorf yapı ortadan kalmakta ve kristalin bir yapıya dönüşmektedir. 26,18, 37,58, 44,54, 61,69° de belirginleşen pikler sırasıyla amorf  $\text{Co}_3\text{B}$ , kobalt hidroksit ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )’tin (101) yapısı, amorf Co-B ve yine kobalt hidroksit ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )’tin (111) yapısıyla çakışmaktadır [Xu et al., 2008].

Sıcaklığın kalsinasyon işlemine olan etkisini araştırmak için argon atmosferinde, 250 °C, 400 °C ve 540 °C olmak üzere farklı sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon işlemleri gerçekleştirildi ve her bir sıcaklık için XRD analizleri yapıldı. Farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen XRD eğrileri Şekil 6.10’da verilmiştir.



Şekil 6.10: Hazırlanan Co-B katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda, 2 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD eğrileri.

Şekil 6.10'dan görüldüğü üzere 250 ve 400 °C sıcaklıklarda 2 saat kalsinasyon uygulaması sonucunda katalizörler amorf yapıdan kristal yapıya doğru değişim gösterirken, 540 °C'de ise kristal yapı bozulmakta ve düzlemlere ait pikler kaybolmaktadır. 400 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin katalizörlerin aktivitesine olan etkisini incelemek için hidrojen üretim testini gerçekleştirdik. Performans testi sırasında, 50 °C sıcaklıkta, 4 mg katalizör ve % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 2 NaOH çözeltisi yakıt olarak kullanılmıştır. Zamana bağlı olarak elde ettiğimiz üretilen hidrojen miktarı Şekil 6.11'de verilmiştir.

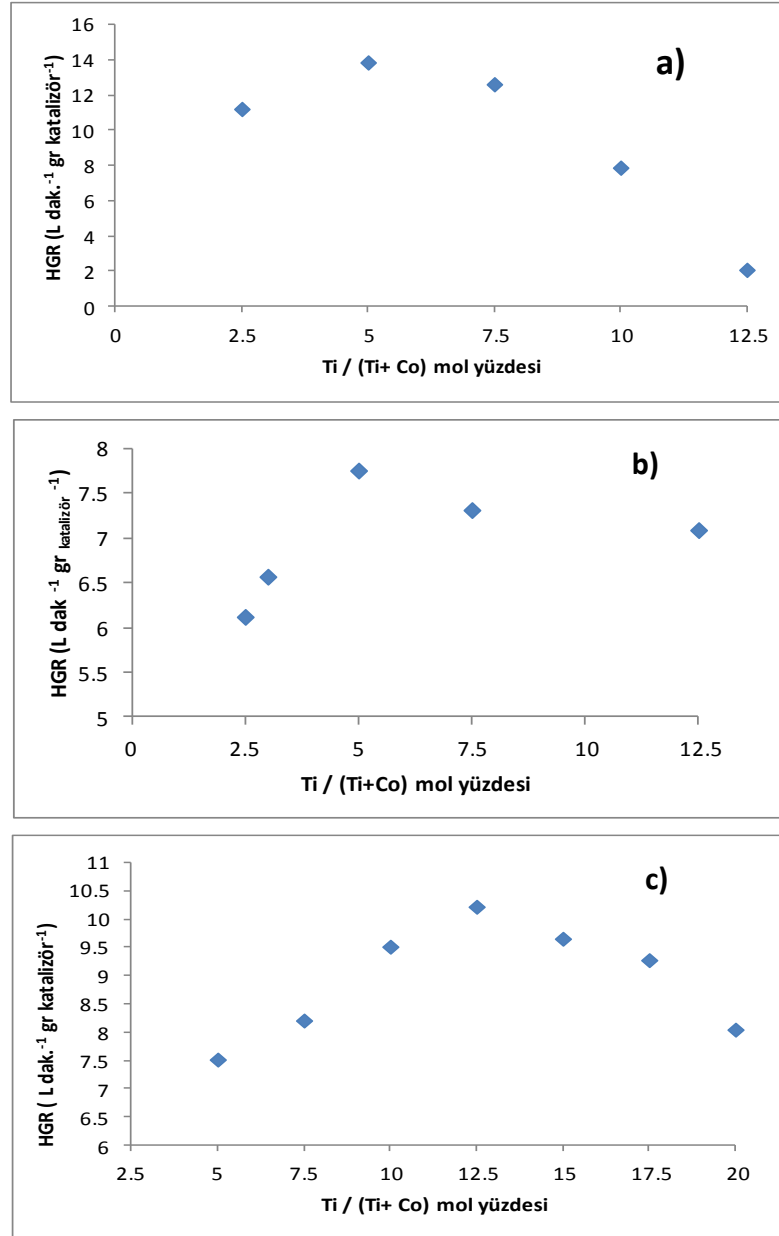


Şekil 6.11: 400 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilen 4 mg Co-B katalizörünün 50 °C'de yapılan aktivite testi.

Şekil 6.11'de görüldüğü gibi kalsinasyon öncesi amorf halde bulunan Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızı  $6,40 \text{ L.dak}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  iken, kalsinasyon sonrasında ise  $10,47 \text{ L.dak}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  olarak artış göstermiştir. Bu sonuca göre kristal yapının oluşumu ile katalizörlerin aktivitesi artış göstermektedir.

### 6.3. Optimum Titanyum Ti/(Ti+Co) Mol Oranının Belirlenmesi

Co-B katalizörü için optimum olarak belirlenen indirgeme sıcaklığı (10 °C) ve NaBH<sub>4</sub>:Co mol oranı (5:1) kullanılarak Co-Ti(x)-B katalizörleri hazırlanmıştır. Bu katalizörlerde ilk olarak en iyi performansın elde edildiği Ti/(Ti+Co) mol oranı saptanmıştır. Şekil 6.12'de, yapılan aktivite testlerinde üç farklı titanyum tuzu için optimum Ti oranının farklılık gösterdiği verilmiştir.

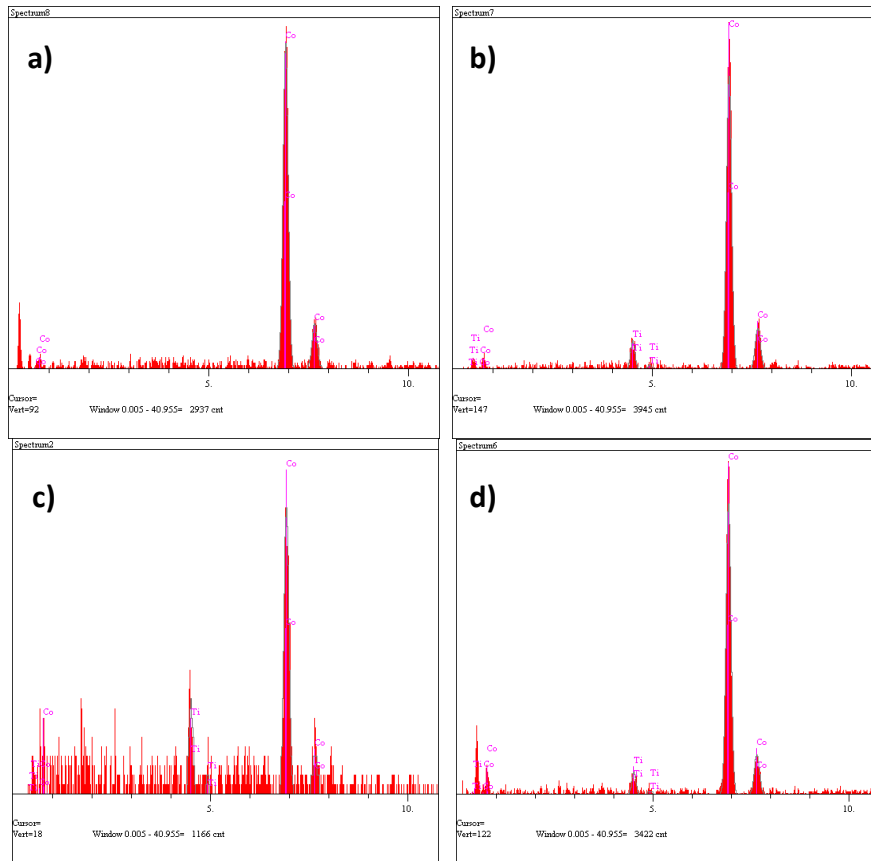


Şekil 6.12: Titanyum konsantrasyonunun HGR'ye etkisi. a) Co-Ti(2)-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(4)-B katalizörleri

Kullanılan üç farklı titanyum tuzları için farklı titanyum katkılandırması yapılarak en iyi performansın elde edildiği titanyum oranı Şekil 6.12'de görülmektedir. Yapılan tüm aktivite testleri 50 °C'de 10 mg Co-Ti(x)-B katalizör miktarı ve 10 ml yakıt çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.4'te TiCl<sub>3</sub> tuzu ile hazırlanan Co-Ti(3)-B katalizörlerin aktivite testlerinde kullanılan yakıt çözeltisinin derişimi % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 2 NaOH iken TiCl<sub>4</sub> ve TiCl<sub>2</sub> tuzu ile hazırlanan katalizörler için ise sırasıyla % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 5 NaOH ve % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 7,5 NaOH'dir.

Farklı titanyum tuzları ile sentezlenen tüm katalizörler benzer özellik göstererek artan titanyum oranı ile önce artmış ve daha fazla titanyum ilavesinin etkisiyle performanslarında düşüş görülmüştür. Titanyum katkılıdırması ile Co-Ti(3)-B katalizörlerinin performansları % 5 Ti/(Ti+Co) mol oranında  $7,76 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}$  katalizör gibi en yüksek HGR değerine ulaşmıştır. Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için ise sırasıyla % 12,5 Ti/(Ti+Co) mol oranında  $10,22 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}$  katalizör ve % 5 Ti/(Ti+Co) mol oranında  $13,87 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}$  katalizör değerine ulaşmıştır.

En iyi performansların elde edildiği Ti/(Ti+Co) mol oranındaki katalizörler ve Co-B katalizörü için EDX analizleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen spektrumlar Şekil 6.13'te verilmiştir.



Şekil 6.13: Hazırlanan katalizörlerin EDX spektrumu. a) Co-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(4)-B, d) Co-Ti(2)-B.

Şekil 6.13'te görüldüğü üzere Co-B ve Co-Ti(x)-B katalizörlerinin tümünde Co ve Ti pikleri bulunmaktadır. Co ve Ti piklerinin baskın bileşenlerin olduğu ve oksijen ve kükürt piklerinin bulunmadığı görülmektedir. Oksijen ve kükürt bulunmaması

titanyum ve kobaltın oksitlenmediğini ve yıkama işleminin yeterli olduğunu ispatlamaktadır. Spektrumları alınan katalizörlerin EDX analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar teorik kütle oranları ile Tablo 6.1’de verilmiştir.

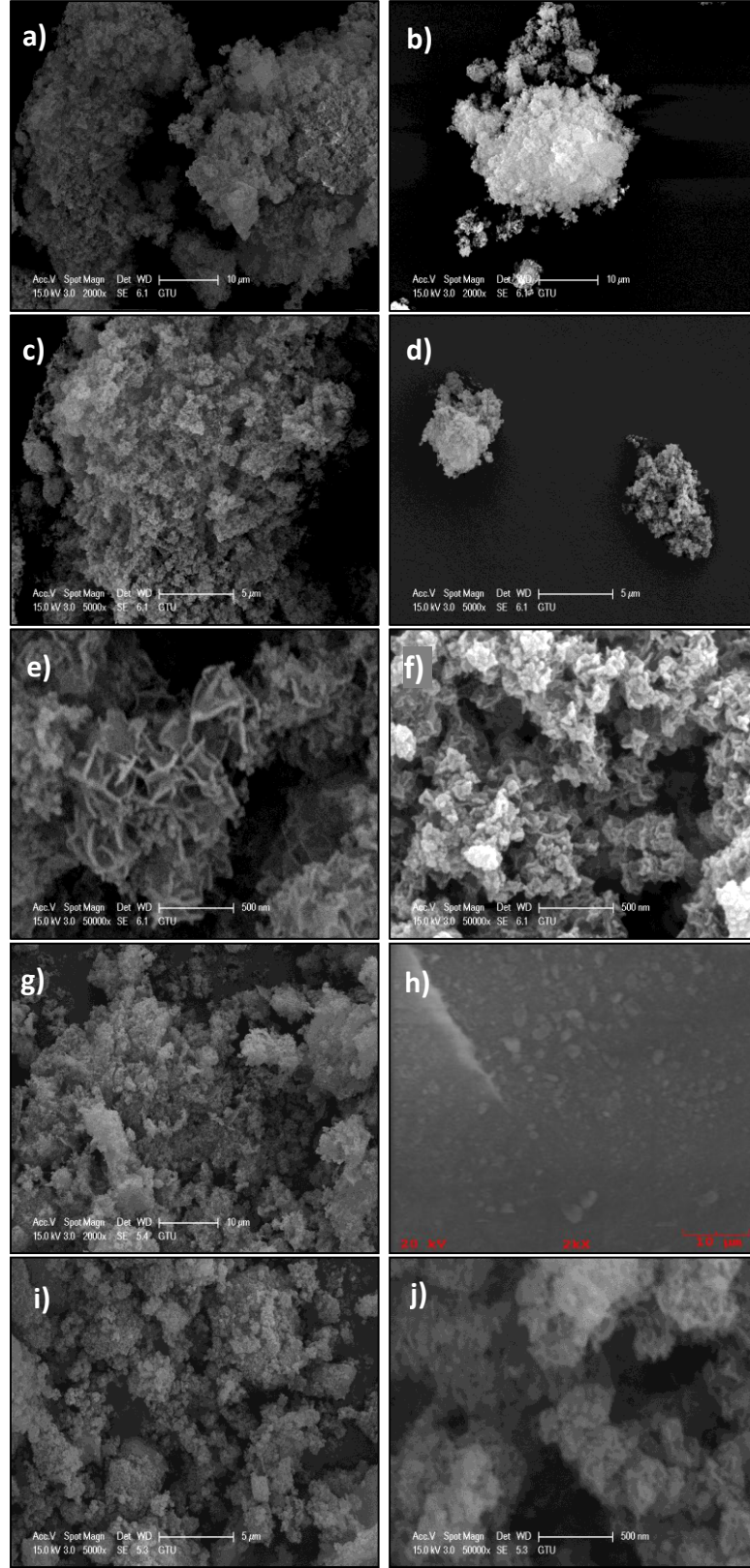
Tablo 6.1: Co-B ve Co-Ti(x)-B katalizörlerinin yüzey bileşenleri.

Katalizör	Kütle % (EDX analizi)		Kütle % (teorik)	
	Co	Ti	Co	Ti
Co-B	100	0	100	0
Co-Ti(2)-B (%5 Ti/(Ti+Co) mol oranı)	97,37	2,63	95,9	4,1
Co-T(3)i-B (%5 Ti/(Ti+Co) mol oranı)	95,94	4,06	95,9	4,1
Co-Ti(4)-B (%12,5 Ti/(Ti+Co) mol oranı)	89,41	10,59	89,60	10,40

Tablo 6.1’de görüldüğü gibi EDX analizinde Co ve Ti’den başka element çıkmaması ve teorik değere oldukça yakın olması kobalt ve titanyum elementlerinin tamamen indirgenmediğini ispat etmektedir.

En iyi performansı elde edildiği titanyum oranı optimum kabul edilip deneysel çalışmalara bu oranlarda katalizörler sentezlenerek devam edilmiştir.

Farklı titanyum tuzlarıyla hazırlanan katalizörlerin en iyi performansa sahip titanyum oranlarında yüzey morfolojilerinin nasıl olduğunu görmek için SEM görüntüleri alınarak Şekil 6.14’te verilmiştir.

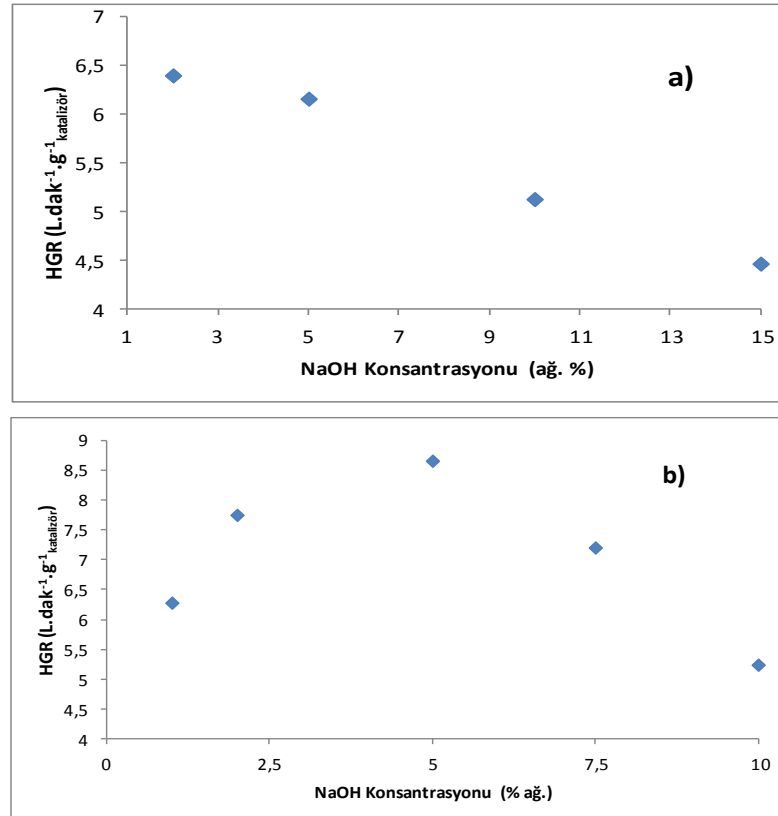


Şekil 6.14: Hazırlanan katalizörlerin farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri. a) Co-B (2000 büyütme), b) Co-Ti(3)-B (2000 büyütme), c) Co-B (5000 büyütme), d) Co-Ti(3)-B (5000 büyütme), e) Co-B (50000 büyütme), f) Co-Ti(3)-B (50000 büyütme), g) Co-Ti(4)-B (2000 büyütme), h) Co-Ti(2)-B (2000 büyütme), i) Co-Ti(4)-B (5000 büyütme), j) Co-Ti(4)-B (50000 büyütme).

## 6.4. Hazırlanan Katalizörleri için Kullanılacak En Etkin Yakıtın Belirlenmesi

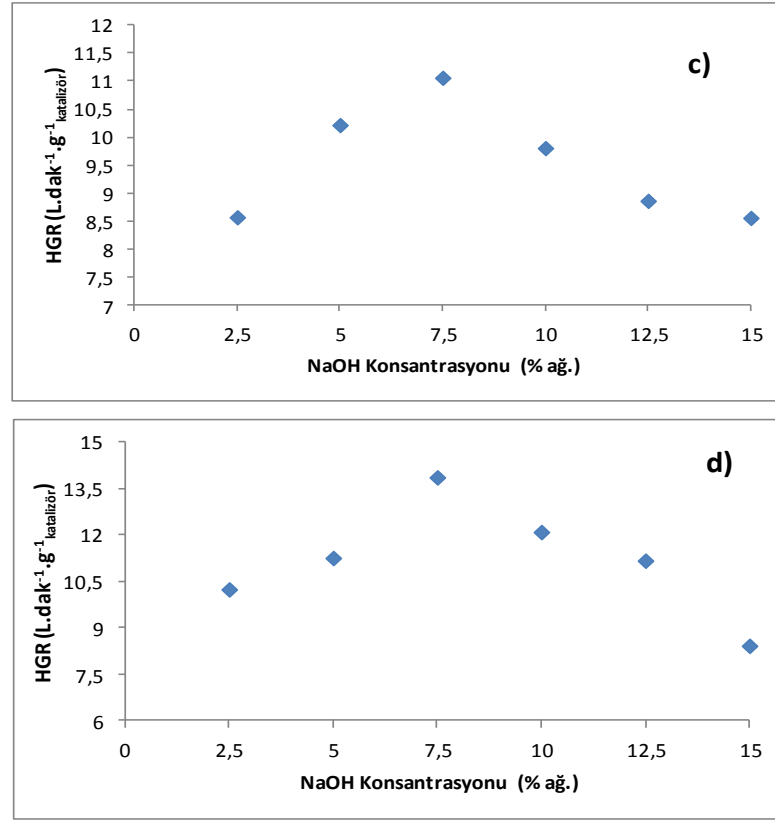
Sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim aktiviteleri sentezleme koşullarına bağlı olduğu gibi kullanılan yakıt bileşenine de bağlıdır. Bundan dolayı hazırlanan katalizörlerin en iyi performansı gösterdiği yakıt bileşeninin belirlenmesi gerekmektedir.

Sentezlenen katalizörlerin en iyi performansı hangi derişimlerde gösterdiğini saptamak için ilk olarak  $\text{NaBH}_4$  derişimi (% 5'te) sabit tutarak  $\text{NaOH}$  derişiminin etkisine bakıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.15: Performans testlerinde kullanılan yakıt çözeltisindeki  $\text{NaOH}$  derişiminin katalizör aktivitesine etkisi. a) Co-B, b) Co-(3)-B, c) Co-(4)-B, d) Co-(2)-B.





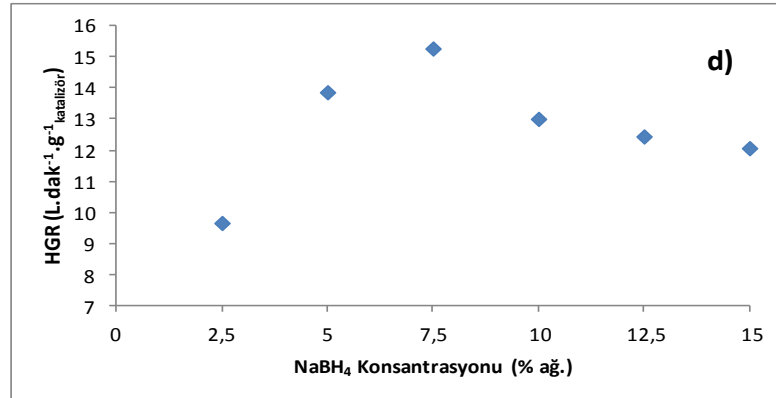
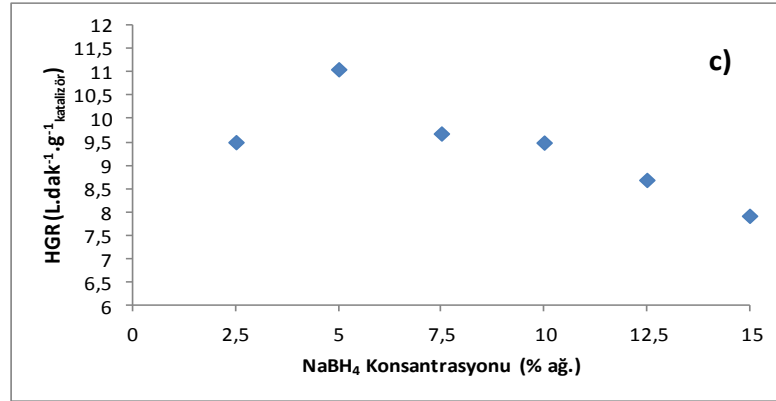
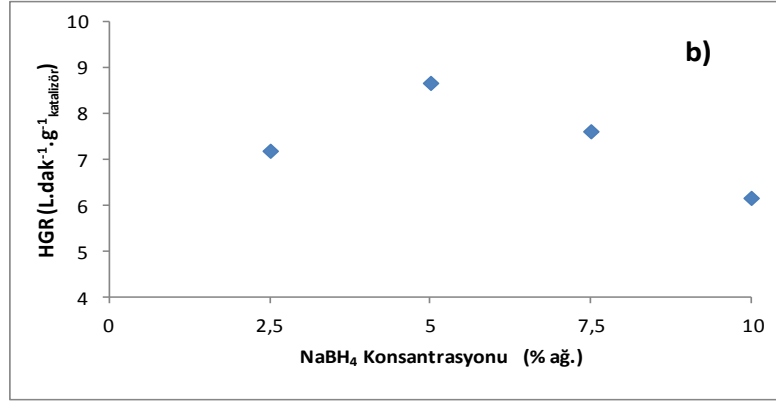
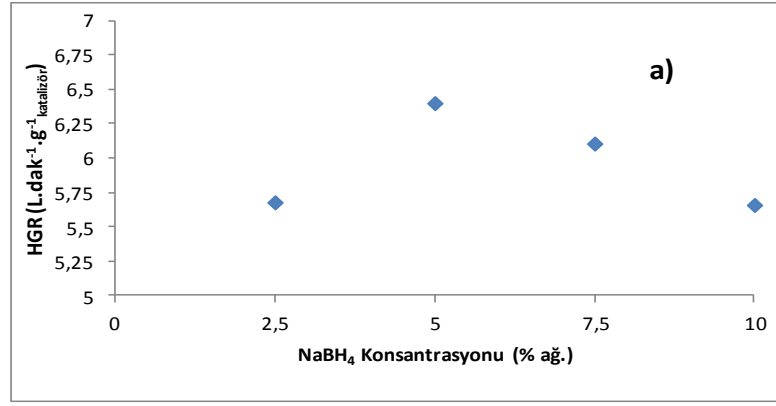
Şekil 6.15: Devam.

Şekil 6.15'te görüldüğü gibi yakıt Co-B ve titanyum ilaveli Co-Ti(x)-B katalizörlerinin performans testlerinde kullanılan yakıt çözeltisinin NaOH derişiminin katalitik aktiviteye etkileri verilmiştir. Her bir hidrojen üretim testleri  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 mg katalizör varlığında 10 ml yakıt çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle, tüm katalizörler için yakıt çözeltisindeki  $\text{NaBH}_4$  derişimi  $\% 5$ 'te sabit tutulmuştur. Co-B katalizörü için NaOH derişimi kütlece  $\% 2$ 'den  $\% 15$ 'e kadar arttırıldıkça birim zamanda bizim katalizör başına üretilen hidrojen hacmi azalmaktadır. Kütlece  $\% 2$  NaOH derişimine sahip olan yakıt ile yapılan performans testinde  $6,40\text{ }L \cdot dak^{-1} \cdot g^{-1}_{katalizör}$  HGR değerine ulaşılmışken  $\% 15$  NaOH derişiminde ise  $4,46\text{ }L \cdot dak^{-1} \cdot g^{-1}_{katalizör}$  HGR değeri elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebi ortamdaki  $\text{OH}^-$  iyonlarının proton değişimini azaltmasıdır. Bu arada etkili diğer bir neden de NaOH artışı ile viskozitenin artması ve katalizör yüzeyine kütle transferinin yavaşlamasıdır. Bu şekilde yavaşlayan iyonlardan dolayı da katalitik aktivite olumsuz olarak etkilenmektedir [Amendola et al., 2000a].

Co-Ti(x)-B katalizörleri için optimize edilen Ti yükleme oranları kullanılarak hazırlanan katalizörler ile katalitik aktivite testleri yapılmıştır. Co-Ti(x)-B katalizörlerinde performans testleri yapıldığı yakıt içerisindeki kütlece NaOH derişiminin artmasıyla önce HGR artmıştır. Daha fazla NaOH derişiminin artmasıyla ise HGR değerinde azalma görölmektedir. Co-Ti(3)-B katalizörleri için  $8,66 \text{ L.dak}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  ile en iyi performansın elde edildiği kütlece NaOH derişimi % 5'tir. Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için en iyi performanslar sırasıyla  $11,06 \text{ L.dak}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  ve  $13,87 \text{ L.dak}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  olarak kütlece % 7,5 NaOH derişimlerinde elde edilmiştir.

Sodyum hidroksit derişiminin pH değerini arttırması ve yüksek pH değerlerinde  $\text{B(OH)}_4^-$  iyonunun desorpsiyonunun yüksek olması, katalizör yüzeyinde daha fazla aktif yüzey alan olması anlamına gelmektedir. Bu da reaksiyonun daha hızlı gerçeşmesine sebep olmaktadır [Manna et al., 2014]. Bununla beraber, aşırı NaOH varlığında, hidroksit iyonu kobalt aktif yüzey alanları tarafından absorplanabilir [Li et al., 2009] ya da  $\text{NaBO}_2$ 'ın (reaksiyon sonucu oluşan yan ürün) yüksek pH' daki çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı çökelerek katalizör yüzey alanlarını tı kayabilir ve reaktantların absorpsiyonu kısıtlanmış ve reaksiyon yavaşlamış olur [Pinto et al., 2010], [Yuan et al., 2012].

Farklı NaOH derişiminin hidrojen üretim etkinliğine olan etkisinden daha önemlisi farklı  $\text{NaBH}_4$  derişiminin etkisidir.  $\text{NaBH}_4$  derişiminin fazla olması daha fazla hidrojen gazı üretimi sağlayacağından dolayı yakıt pilleri ile çalışan araçlarda kullanılan yakıt içerisinde  $\text{NaBH}_4$  derişiminin fazla olması arzulanmaktadır.  $\text{NaBH}_4$  derişiminin katalizörlerin hidrojen üretim aktivitesine olan etkinliği için her katalizör için farklılık göstermektedir. Maksimum performansın elde edildiği optimum NaOH derişimleri her bir katalizör için sabit tutularak  $\text{NaBH}_4$  derişiminin etkisi incelenmiş ve Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.16: Performans testlerinde kullanılan yakıt çözeltisindeki NaBH<sub>4</sub> derişiminin katalizör aktivitesine etkisi. a) Co-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(4)-B, d) Co-Ti(2)-B.

NaOH optimizasyonları yapılan Co-B ve Co-Ti(x)-B katalizörleri için, optimum NaOH değerleri sabit tutularak NaBH<sub>4</sub> derişimlerinin katalizör performanslarına etkileri Şekil 6.16'da verilmiştir. Co-B ve titanyum katkılandırılmalı katalizörleri için NaBH<sub>4</sub> derişimini artmasıyla önce katalizör performansı artar, sonrasında ise daha fazla artan NaBH<sub>4</sub> derişimiyle katalizörlerin performansları azalmaktadır. Co-B ve Co-Ti(3)-B katalizörleri için sırasıyla 6,40 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub> ve 8,66 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub> ile en iyi performansın elde edildiği kütlece NaBH<sub>4</sub> derişimi % 5'tir. Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için en iyi performanslar sırasıyla 11,06 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub> kütlece % 5 NaBH<sub>4</sub> ve 15,28 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub> olarak kütlece % 7,5 NaBH<sub>4</sub> derişimlerinde elde edilmiştir.

Bu durum, çözelti içerisinde ki BH<sub>4</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu artması ile artan difüzyon hızı sonucunda hidrojen üretimi hızlanmaktadır [Ding et al., 2010]. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda fazla NaBO<sub>2</sub>, kısıtlı çözünürlüğü olan reaksiyon yan ürünü, oluştuğundan reaksiyon üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Aynı zamanda, sodyum borhidrür oranının fazla olması viskoziteyi artırmaktadır ve bunun sonucunda katalizörün aktif yüzey alanına/alanından kütle transferi zorlaştığından hidroliz reaksiyonu yavaşlamış olur [Amendola et al., 2000b].

## 6.5. Hazırlanan Katalizörlerin Kinetik Çalışması

Performansı etkileyen parametrelerden yükleme miktarı (titanyum katkılandırması yapılan katalizörler için titanyum oranı) ve kullanılacak yakıt derişiminin optimizasyonları tamamlandıktan sonra sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonunun hızını etkileyen çözelti sıcaklığı, katalizör miktarı, başlangıçtaki NaBH<sub>4</sub> ve NaOH konsantrasyonları gibi parametrelerin etkileri de akabinde incelenmiştir. Hidroliz reaksiyonunun kinetik çalışması, reaksiyonda hem reaktantların nasıl rol oynadığı hem de katalizörün nasıl davrandığı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayacaktır.

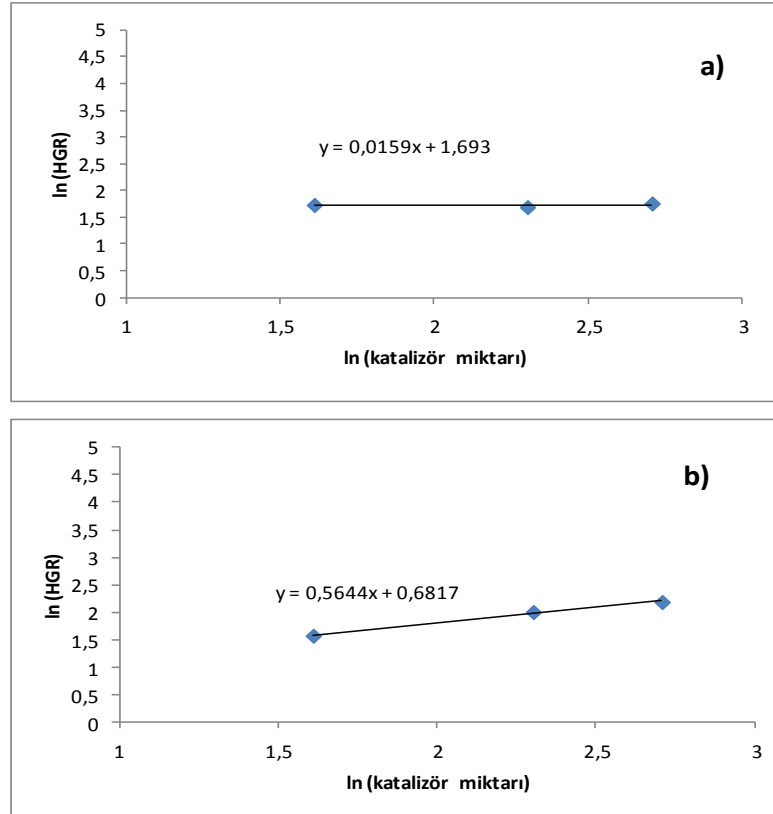
Hidroliz reaksiyonu için kuvvet kanunu [Zhang et al., 2007];

$$r = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (\text{katalizör miktarı})^x [\text{NaBH}_4]^y [\text{NaOH}]^z \quad (6.3)$$

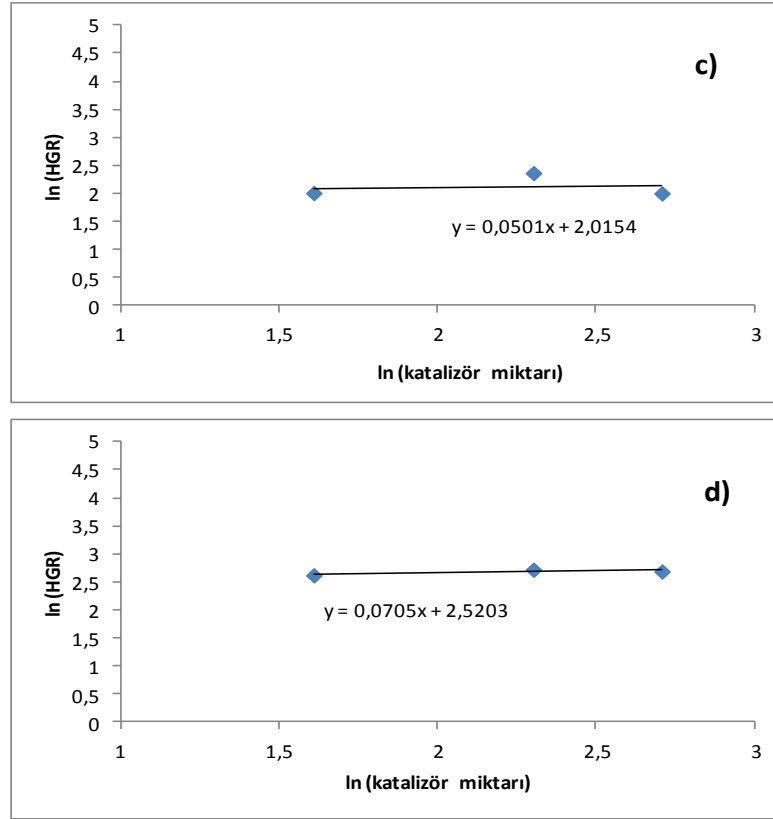
olarak tanımlanır. Burada;

- A: ön üstel faktör
- E: aktivasyon enerjisi
- R: gaz sabiti
- r: reaksiyon hızı (hidrojen üretim hızı)
- x, y, z: sırasıyla katalizör miktarı, NaBH<sub>4</sub> ve NaOH'a göre reaksiyon derecesi'dir.

Öncelikle, alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin hidroliz reaksiyonunun katalizör miktarına göre kaçınıcı dereceden olduğunu tanımlamak için 5, 10 ve 15 mg katalizör miktarları ile yapılan aktivite testleri 50 °C'de ve her katalizör için ayrı ayrı optimize edilen yakıt derişimleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.17'de her bir katalizör için reaksiyonun kaçınıcı dereceden katalizör miktarına bağlı olduğu verilmiştir.



Şekil 6.17: Hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının hazırlanan katalizörlerin aktivitelere etkisi. a) Co-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(4)-B, d) Co-Ti(2)-B.



Şekil 6.17: Devam.

Şekil 6.17'de:

$$r \propto (\text{katalizör miktarı})^x \quad (6.4)$$

$$\ln(r) = x \ln(\text{katalizör miktarı}) \quad (6.5)$$

denkliklerine göre  $\ln(r) = \ln(\text{HGR})$  ve  $\ln(\text{katalizör miktarı})$  ile çizilen grafiklerin eğimi ile reaksiyonun katalizör miktarına göre kaçınıcı dereceden bağlı olduğu hesaplanmıştır. Co-B, Co-Ti(3)-B, Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için katalizör miktarına bağlı reaksiyon dereceleri sırasıyla 0,016, 0,564, 0,050 ve 0,071 olarak bulunmuştur. Her bir katalizör için elde edilen değerlerin pozitif olması, beklendiği üzere katalizör miktarının artması ile aktif yüzey alanının artması, böylece reaksiyonun gerçekleşme hızını arttırdığını göstermektedir [Patel et al., 2009]. Co-Ti(3)-B katalizörü kullanılan diğer katalizörlere göre katalizör miktarına daha duyarlı olduğu ve 5 mg'dan 15 mg'a çıkartılan katalizör miktarının diğer katalizörlere göre

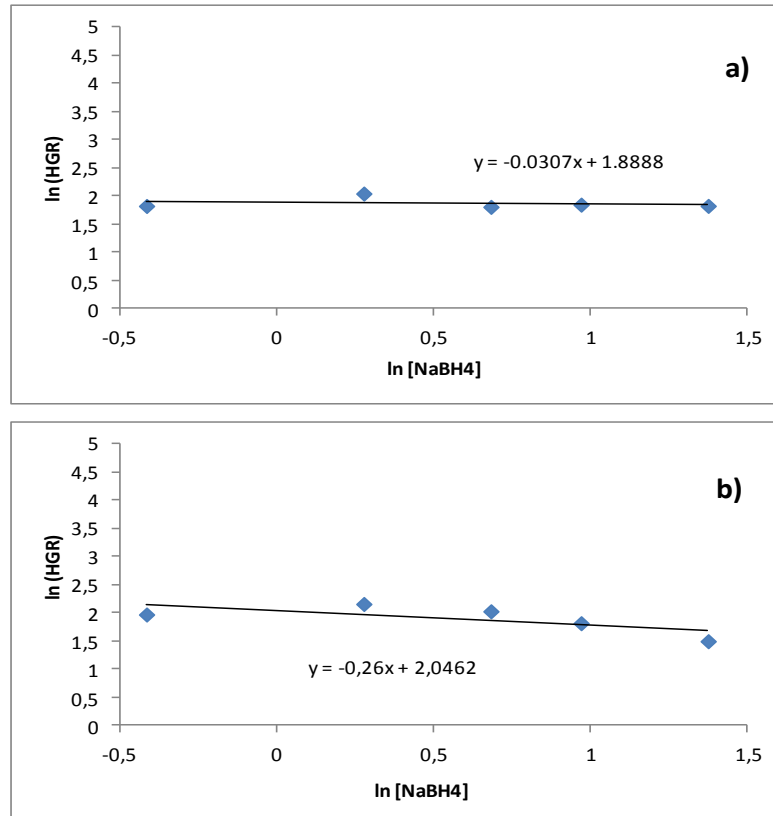
Co-Ti(3)-B katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda daha fazla etki oluşturduğu söylenebilir.

Sodyum borhidrür derişimine göre reaksiyon derecesi için sıfırncı, birinci ve daha yüksek derecelerden reaksiyon derecelerine sahip çalışmalar görmek mümkündür. Bu nedenle Co-B ve titanyum ilaveli Co-Ti(x)-B katalizörleri için reaksiyon hızının NaBH<sub>4</sub> derişimine kaçınıcı dereceden bağılı olduğu;

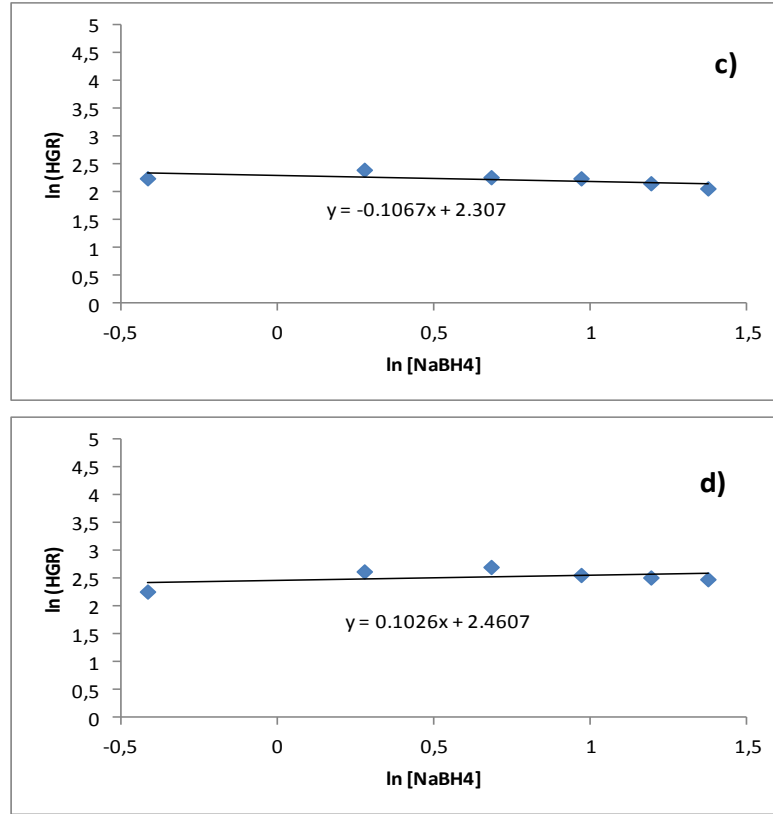
$$r \propto [NaBH_4]^y \quad (6.6)$$

$$\ln(r) = y \ln[NaBH_4] \quad (6.7)$$

denkliklerine göre  $\ln(r) = \ln(\text{HGR})$  ve  $\ln[NaBH_4]$  ile çizilen grafiklerin eğiminden elde edilmiş ve Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18: Hidroliz reaksiyonunda kullanılan sodyum borhidrür derişiminin hazırlanan katalizörlerin aktivitelere etkisi. a) Co-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(4)-B, d) Co-Ti(2)-B.



Şekil 6.18: Devam.

Şekil 6.18'de sodyum borhidrürün derişimine göre reaksiyon dereceleri hesaplanmıştır. Yapılan aktivite testlerinde Co-B, Co-Ti(3)-B, Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(4)-B katalizörleri için NaOH konsantrasyonları 0,5, 5, 5 ve 7,5'ta sabit tutularak 50 °C'de 10 mg katalizör varlığında ve 10 ml yakıt kullanılarak yapılmıştır. Co-B, Co-Ti(3)-B, Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için NaBH<sub>4</sub> derişimine bağlı reaksiyon dereceleri -0,031, -0,26, -0,107 ve 0,103 olarak bulunmuştur. NaBH<sub>4</sub> derişimine sıfırıncı dereceden bağlı reaksiyon kinetiği için sodyum borhidrür derişime bağlı olmayan bir reaksiyon gerçekleştiği söylenebilir. Bu demek oluyor ki, katalizör yüzey alanına absorplanan BH<sub>4</sub><sup>-</sup> miktarının NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuyla değişmediği ve yüzeyin absorplanan türler ile doymuş olduğudur. Bu da reaksiyon hızını belirleyen basamağın hidroliz reaksiyonu aşaması olduğunu göstermektedir. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği için ise katalizör aktif yüzey alanlarının BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonları ile tam olarak doymuş hale gelmediği ve reaksiyon hız belirleme aşamasının kütle transfer aşaması olduğu söylenebilir [Demirci and Miele, 2014]. Negatif derece için de, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun çözelti viskozitesini arttırdığı ve artan



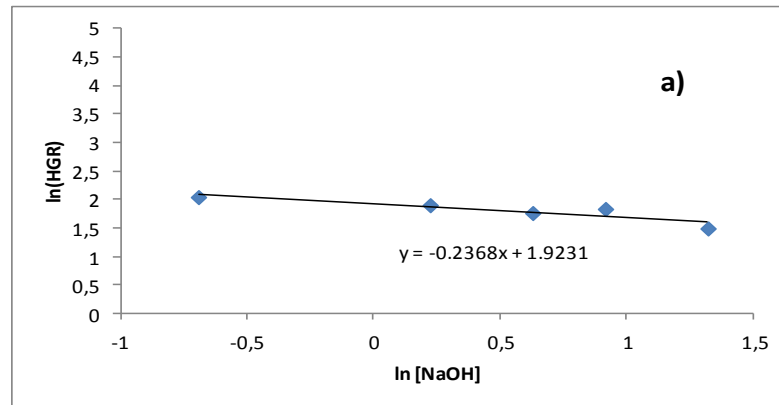
viskozitenin kütle transferini zorlaştırmasından dolayı olduğu söylenebilir. Co-Ti(2)-B katalizörünün dışındaki katalizörlerde artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun reaksiyonu yavaşlatan bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Oda koşullarında sodyum borhidrürün sulu çözeltisi pH değeri 9'un altındayken kararlı değildir. NaBH<sub>4</sub> çözeltisini kararlı hale getirip (kendi kendine hidrolizini engelleyip) raf ömrünü uzatmak için NaOH eklenerek pH değeri 9'un üzerine çekilir. Literatürde NaOH konsantrasyonunun artmasıyla bazı katalizörlerin hidrojen üretim hızı düştüğü söylene de bu sodyum hidroksit hidroliz reaksiyonu için gerekli olmadığı anlamına gelmez. Bu nedenle sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda Co-B ve titanyum ilaveli Co-Ti(x)-B katalizörlerinin varlığında reaksiyonun kaçınıcı dereceden NaOH konsantrasyonuna bağlı olduğu:

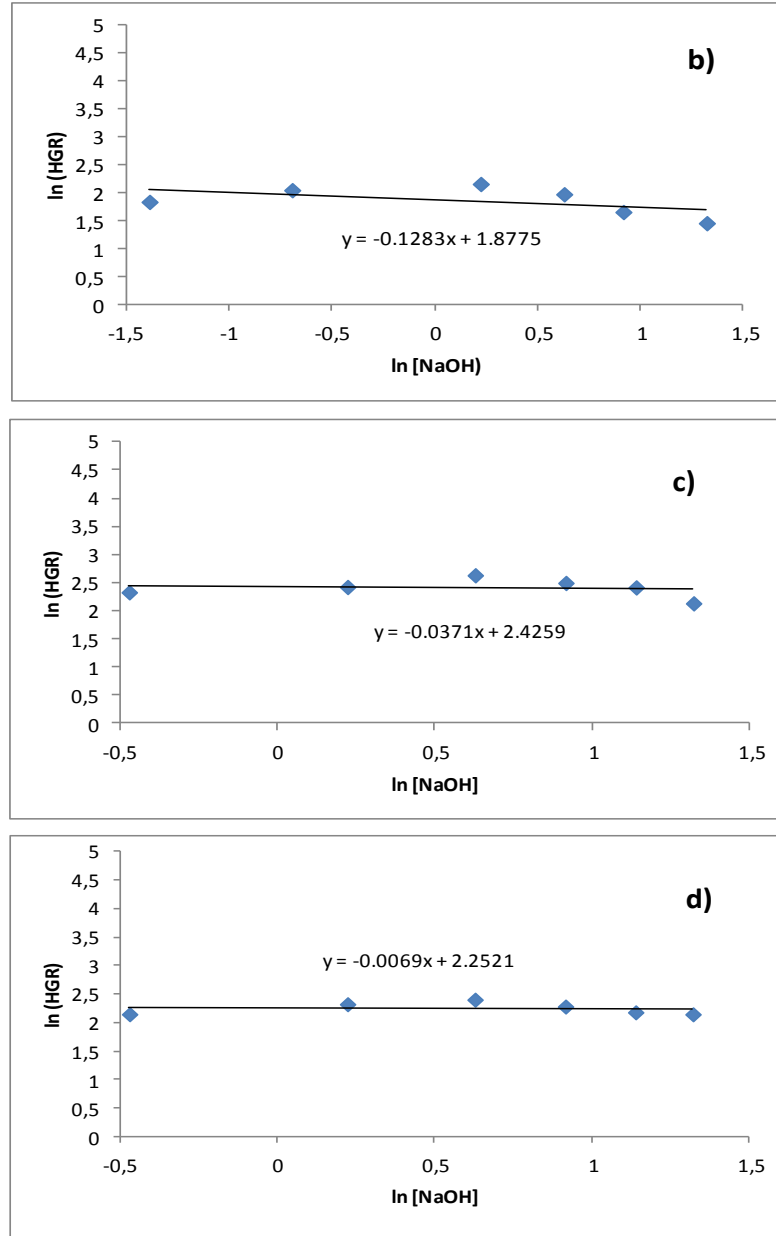
$$r \propto [NaOH]^z \quad (6.8)$$

$$\ln(r) = z \ln[NaOH] \quad (6.9)$$

denkliklerine göre  $\ln(r) = \ln(\text{HGR})$  ve  $\ln[NaOH]$  ile çizilen grafiklerin eğiminden elde edilmiş ve Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19: Hidroliz reaksiyonunda kullanılan sodyum hidroksit derişiminin hazırlanan katalizörlerin aktivitetlerine etkisi. a) Co-B, b) Co-Ti(3)-B, c) Co-Ti(2)-B, d) Co-Ti(4)-B.

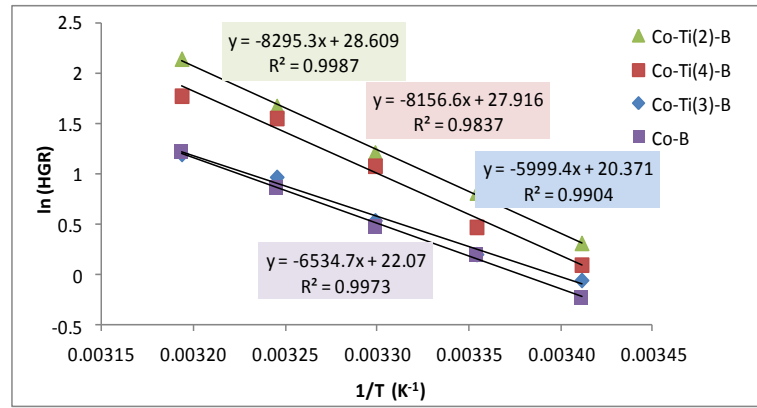


Şekil 6.19: Devam.

Şekil 6.19’da verilen NaOH konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesi için yapılan aktivite testleri 10 mg katalizör varlığında ve 50 °C’de yapılmıştır. Aktivasyon testlerinde kullanılan yakıtta NaBH<sub>4</sub> oranları, Co-B, Co-Ti(3)-B, Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için sırasıyla 5, 5, 7,5, 5 olarak sabit tutulmuştur. Co-B, Co-Ti(3)-B, Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri için NaOH derişimine bağıli reaksiyon dereceleri -0,237, -0,128, -0,037 ve -0,007 olarak bulunmuştur. Her bir katalizör için elde edilen z değerinin negatif olması, NaOH konsantrasyonunun reaksiyon hızına ters etki ettiğini göstermektedir. Literatürde yapılan kinetik çalışmalarda NaOH derişiminin

negatif etkisine sıkça rastlanmaktadır. NaOH derişiminin artması hem yakıt çözeltilsinin viskozitesini arttırdığından hem de OH<sup>-</sup> iyonlarının BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonları ile katalizör yüzeyine absorplanmada rekabet halinde olmasından dolayı NaOH derişimi reaksiyon hızını olumsuz etkilemiştir [Manna et al., 2014]. Ancak yapılan bazı literatür çalışmalarında, NaOH derişiminin reaksiyon hızını etkilemediği görüldüğü gibi bazı çalışmalarda da olumlu etkisi olduğu da görülmektedir. OH<sup>-</sup> iyonları ile ortama gelen oksijenli fonksiyonel grupların NaBH<sub>4</sub> çözeltilsi ile katalizör yüzeyinin temasını artırarak hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı etki yaptığı söylenmektedir [Ding et al., 2010]. Hazırladığımız katalizörler içerisinde NaOH derişimi en fazla Co-B katalizörünü olumsuz etkilerken, en az etkilenen katalizör ise Co-Ti(2)-B katalizörü olmuştur.

Son olarak hazırlanan katalizörler varlığında hidroliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi incelendi. Hidrojen üretim hızı 20 °C'den 40 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda yapılan testler sonucu hesaplanıp, katalizörler için Arrhenius eğrilerinden aktivasyon enerjileri hesaplanarak Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20: Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivitelerine sıcaklığın etkisi.

Şekil 6.20'de görüldüğü gibi Co-B ve Co-Ti(x)-B katalizörlerinin sodyum borhidrür hidrolizi için farklı sıcaklıklarda aktivite testleri yapılmış ve reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını açıklayan Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Arrhenius eşitliği:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (6.10)$$

Burada reaksiyon hızını hidrojen üretim hızı ile betimlediğimizden,  $\ln(\text{HGR})$ 'nin  $1/T$ 'ye olan grafiğinin eğimi bize  $-E/R$  değerini vermektedir. Her bir katalizör için aktivasyon enerjisi Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Hazırlanan katalizörlerin aktivasyon enerjileri ve aktiviteleri.

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Aktivite (HGR(L.dak <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> katalizör))
Co-B	54,32	6,40
Co-Ti(3)-B	49,88	8,66
Co-Ti(2)-B	68,97	15,28
Co-Ti(4)-B	67,81	11,06

Tablo 6.2'ye göre Co-B için hesaplanan aktivasyon enerjisi 54,32 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki Co-B katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin 50 ile 64 kJ.mol<sup>-1</sup> arasında değiştiği göz önünde bulundurulacak olursa, hazırlamış olduğumuz Co-B katalizörünün kabul edilebilir bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu söylenebilir [Ding et al., 2010], [Ingersol et al., 2007].

Titanyum katkılıdirmalı Co-Ti(3)-B, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(4)-B, katalizörlerinin aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 49,88 kJ.mol<sup>-1</sup>, 68,97 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 67,81 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Günümüze kadar, geçiş metali katkılıdirmalı Co-B bazlı katalizörler ile yapılan çalışmalarda aktivasyon enerjilerinin genellikle 32 ile 62 kJ.mol<sup>-1</sup> arasında değiştiği görülmektedir. Co-Ti(3)-B katalizörünün aktivasyon enerjisi literatürdeki geçiş metali ilaveli Co-B bazlı katalizörlerin aktivasyon enerjileri ile uyuşsa da, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(4)-B katalizörlerinin hesaplanan aktivasyon enerjileri literatürdeki değerin biraz üzerinde çıkmaktadır. Bu durum için, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(4)-B katalizörlerinin varlığında sıcaklıktan daha fazla etkilendiği söylenebilir. Ancak, Tablo 6.2'de verilen katalizör aktivitelerine bakıldığında, Co-Ti(2)-B gerçekleştirilen alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin hidroliz reaksiyonunun ve Co-Ti(4)-B katalizörlerinin aktivitelerinin yüksek aktivasyon enerjilerine rağmen oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, sıcaklık, katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyon kinetiğini etkileyen bir parametre olsa da tek başına katalizörün etkinliği hakkında bilgi vermekte yetersiz kalmaktadır.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda reaksiyon hız denklemleri;

- Co-B katalizörü için;

$$r = A \exp\left(-\frac{54,324}{RT}\right) (\text{katalizör miktarı})^{0,016} [\text{NaBH}_4]^{-0,031} [\text{NaOH}]^{-0,237} \quad (6.11)$$

- Co-Ti(3)-B katalizörü için;

$$r = A \exp\left(-\frac{49,876}{RT}\right) (\text{katalizör miktarı})^{0,564} [\text{NaBH}_4]^{-0,26} [\text{NaOH}]^{-0,128} \quad (6.12)$$

- Co-Ti(4)-B katalizörü için;

$$r = A \exp\left(-\frac{67,809}{RT}\right) (\text{katalizör miktarı})^{0,05} [\text{NaBH}_4]^{-0,107} [\text{NaOH}]^{-0,037} \quad (6.13)$$

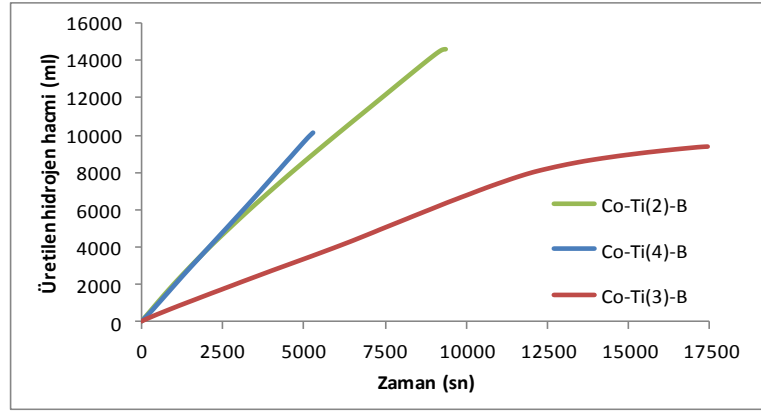
- Co-Ti(2)-B katalizörü için;

$$r = A \exp\left(-\frac{68,965}{RT}\right) (\text{katalizör miktarı})^{0,071} [\text{NaBH}_4]^{0,103} [\text{NaOH}]^{-0,007} \quad (6.14)$$

olarak bulunmuştur.

## 6.6. Co-Ti(x)-B Katalizörlerinin Uzun Süreli Dayanım Testi

Titanyum katkılandırması yapılan katalizörlerin, 100 ml optimize edilen yakıtları ile yapılan uzun süreli aktivite testleri süresince nasıl bir performansla çalıştıkları uygulama alanı olarak düşünülen kartuş sistemleri için oldukça önemlidir. 10 mg Co-Ti(x)-B katalizörü varlığında 100 ml optimum derişimlerdeki yakıtlar ile 50 °C'de yapılan aktivite testleri Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21: Co-Ti(x)-B katalizörlerinin uzun süreli aktivite testleri.

Şekil 6.21’de titanyum katkılandırması yapılan katalizörlerin en iyi performansı gösterdikleri yakıt derişimleri ile uzun süreli aktivite testlerine baktığımızda Co-Ti(3)-B katalizörünün birim zamanda ürettiği hidrojen miktarının diğer katalizörlere nazaran daha yavaş olduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra, reaksiyonun sonlarına doğru yaklaşırken birim zamanda üretilen hidrojen hacminin düşmesinin sebebi olarak da düşük çözünürlükteki metaborat yan ürününün katalizör aktif yüzey alanlarını tıkaşından ve yakıt çözeltisinin pH değerini arttırmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(4)-B katalizörleri sırasıyla % 7,5 NaBH<sub>4</sub> + % 7,5 NaOH ve % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 7,5 NaOH derişimlerine sahip yakıtlarda en iyi performansı göstermişlerdir. Başlangıç koşullarında Co-Ti(2)-B katalizörünün varlığında gerçekleştirilen aktivite testinde NaBH<sub>4</sub> derişiminin Co-Ti(4)-B katalizörününkine göre daha yüksek olması daha yüksek viskoziteye sebep olmaktadır. Bu nedenle, Co-Ti(2)-B katalizörünün zamanla birim zamanda ürettiği hidrojen hacmi Co-Ti(4)-B katalizörüne nazaran kısmen de olsa düşürdüğü söylenebilir. Bunun yanı sıra, Co-Ti(2)-B katalizöründe hidroliz reaksiyonu sonrasında katalitik malzemenin manyetik olduğu gözlenmiştir. Burada manyetik olabilecek malzeme kobalttır ve bu bize katalizör yapısındaki Co bileşenin yakıt içerisinde kaldığı sürede metalik kobalta indirgendliğini göstermektedir. Metalik kobalt ise kötü bir NaBH<sub>4</sub> hidroliz katalizörüdür. Co-Ti(2)-B’ün hidrojen üretim hızı 2500 sn sonrasında yavaşlamasının sebeplerinden biri olarak katalizörün yapısı değişmiş yapıdaki kobalt metalik kobalta indirgenmiştir de diyebiliriz.

Co-Ti(4)-B ve Co-Ti(2)-B katalizörleri yüksek sıcaklığa ve yüksek yakıt miktarına rağmen sorunsuz çalışsa da, daha fazla NaBH<sub>4</sub> miktarından dolayı daha fazla hidrojen üretimi sağlayan Co-Ti(2)-B katalizörü kartuş sistemleri için diğer iki katalizörden daha ümit verici olduğu söylenebilir.

## 6.7. TiCl<sub>3</sub> Tuzu ile Ti Katkılandırmasının Co-B Katalizörüne Etkisi

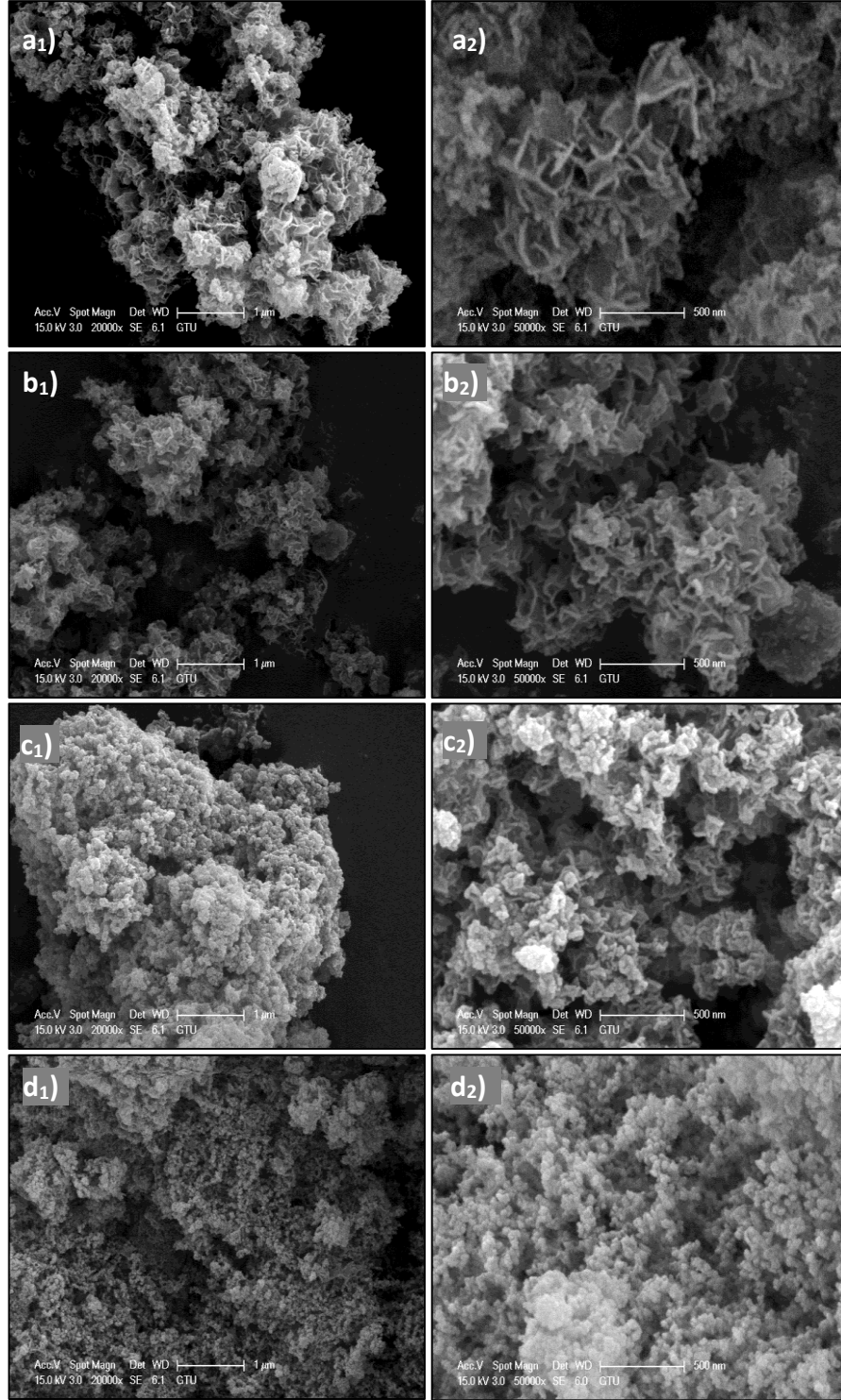
Aktivasyon enerjilerini karşılaştırdığımızda en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan TiCl<sub>3</sub> katkılı katalizörlerin olduğu görülmüştür. Co-B katalizörüne TiCl<sub>3</sub> tuzu ile titanyum katkılandırmasının katalizör aktivitesini ve aktivasyon enerjisinin arttırmasının yanı sıra, katalizör yüzey alanında nasıl bir değişim oluşturduğunu anlamak için BET yüzey alanı analizi yapılmış ve Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3: Co-B ve Co-Ti(3)-B katalizörlerinin BET yüzey alanları.

Ti/(Ti+Co) mol yüzdeleri	0	2,5	5
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	164,78	139,35	121,65

Tablo 6.3'te görüldüğü üzere Co-B katalizörleri en yüksek yüzey alanına sahiptir ve titanyum ilavesiyle yüzey alanlarında azalma meydana gelmektedir. Bu durum Co-B (6,40 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub>) ve Co-Ti(3)-B (8,66 L.dak<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup><sub>katalizör</sub>) katalizörlerinin hidrojen üretim aktiviteleriyle tamamen ters düşmektedir. Titanyum ilavesiyle düşen yüzey alanına rağmen artan hidrojen üretim hızları (HGR) artmaktadır. Bu sonuç bize katı-sıvı arasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun tamamen BET yüzey alanının hesaplandığı katı-gaz ara yüzeyine bağlı olmadığını göstermektedir [Liu et al., 2009].

Titanyum ilavesiyle BET yüzey alanlarındaki düşüş topaklanmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle hazırlanan katalizörlerin farklı büyütmelemlerde ki SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 6.22'de verilmiştir.



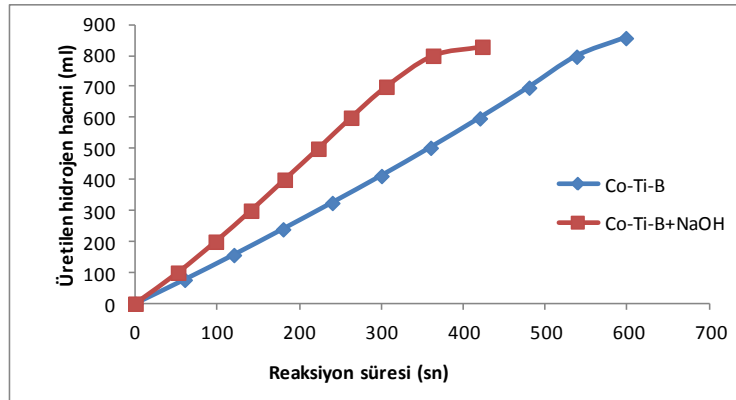
Şekil 6.22: Co-B ve farklı Ti katkılı Co-Ti(3)-B katalizörlerin SEM görüntüleri. a<sub>1</sub>), a<sub>2</sub>) Co-B, b<sub>1</sub>), b<sub>2</sub>) % 2,5 Ti/(Ti+Co), c<sub>1</sub>), c<sub>2</sub>) % 5 Ti/(Ti+Co), d<sub>1</sub>), d<sub>2</sub>) % 12,5 Ti/(Ti+Co) mol oranları.

Şekil 6.22'den görüldüğü gibi Ti ilavesiyle birlikte katalizör partiküllerinin topklanmaya başladığı görülmektedir. Daha yüksek Ti bileşenine sahip katalizör yüzeyinde birçok küresel parçacık bulunmaktadır. BET yüzey alanlarındaki azalma



topaklanmadan kaynaklandığı söylenebilir. Topaklanma sonrasında katalizörün gözenek boyutunun mikrogözenekli yapılardan mezogözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Gözenek yapısında ki bu değişim ile reaksiyon sonucu oluşan hidrojen gazı hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaktadır.

Titanyum etkisi ile birlikte gözenek boyutlarının değişmesine ilaveten diğer bir etki ise titanyumun Lewis asidi gibi davranıp, katalitik aktiviteyi arttırmış olabileceği düşünülmektedir. Lewis asit etkisi olup olmadığını belirleyebilmek için NaOH içeren ve içermeyen iki farklı yakıt ile performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.23'te optimum olarak belirlenen % 5 Ti/(Ti+Co) mol oranına sahip 10 mg Co-Ti(3)-B katalizörü kullanılarak 50 °C'de 10 ml alkali (Co-Ti-B+NaOH), ve sodyum hidrokisit içermeyen (Co-Ti(3)-B) % 5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltileriyle aktivite testlerinin sonuçları görülmektedir.

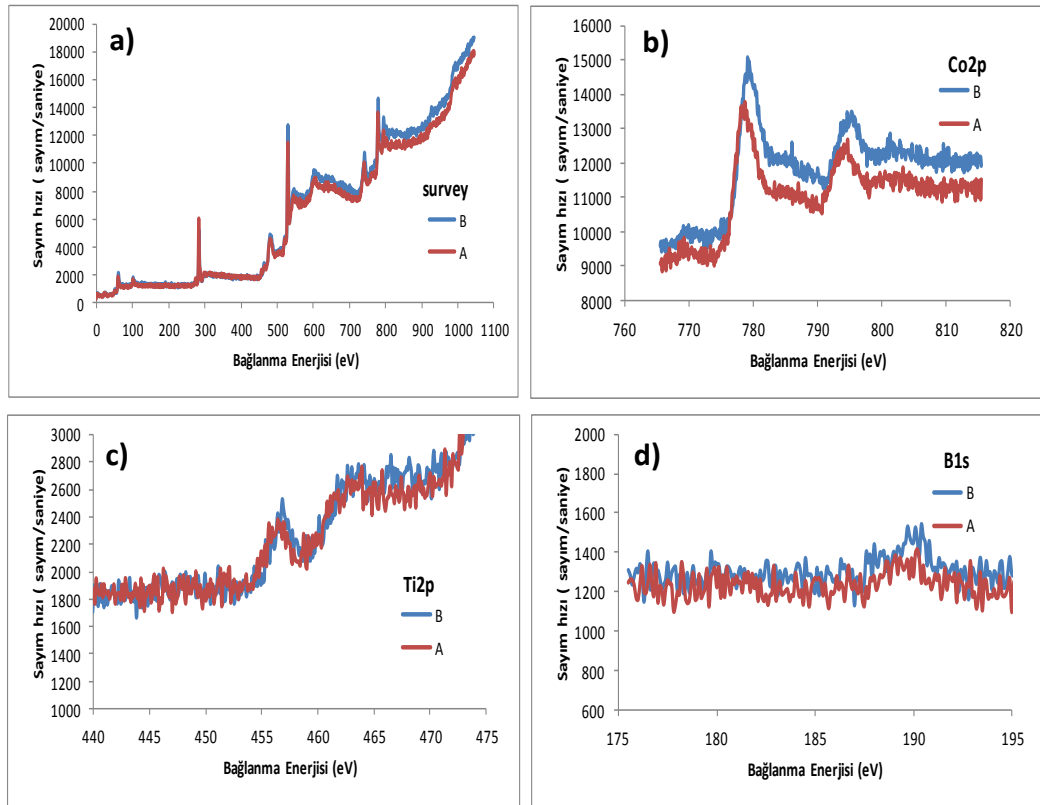


Şekil 6.23: Co-Ti-B katalizörünün varlığında alkali ve alkali olmayan NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin hidroliz reaksiyonlarından üretilen hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi.

% 5 NaOH ile karşılaştırılan alkali sodyum borhidrür yakıtının kullanılması ile hızlı olduğu görülmektedir. Alkali olmayan sodyum borhidrür çözeltisinin yakıt olarak kullanıldığı aktivasyon testinde ise grafiğin lineer kısmının eğiminin daha küçük olması bize hidroliz reaksiyonunun daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Burada titanyumun Lewis asiti gibi davranarak, bir Lewis bazı olan OH<sup>-</sup> iyonunu absorplar ve hidroksil gruplarını polarlar. Polarlaşan hidroksil grupları da BH<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının komşu kobalt aktif yüzey alanlarına bağlanmalarını hızlandırır. [Fernandes et al., 2009].

## 6.8. TiCl<sub>4</sub> Tuzu ile Ti Katkılandırmasının Co-B Katalizörüne Etkisi

Co-B katalizörüne TiCl<sub>4</sub> tuzu ile titanyum ilavesi sonucunda elde edilen katalizörlerin aktivasyon enerjileri, katkısız Co-B katalizörlerine göre önemli miktarda artış göstermiştir. Aktivasyon enerjisinde ki bu artışın sonucunda katalitik etkinin azalması beklenmektedir. TiCl<sub>4</sub> tuzu ile katkılandırma sonucunda aktivasyon enerjisinde ki bu değişimin yüzey alanı veya gözenek boyutundan kaynaklanmamaktadır. Titanyum katkısı ile katalizörün performansında ki bu ciddi artmanın sebebi katalizörlerin XPS analizleri açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 6.24'te Co-Ti(4)-B katalizörlerinin survey eğrisi ve Co, Ti ve B elementlerine ait pikler ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 6.24: Co-Ti(4)-B katalizörünün XPS analizleri. a) Ölçüm eğrisi, b) Co2p, c) Ti2p, d) B1s.

Şekil 6.24 a)'da hazırlanan katalizör içerisinde bulunan Co, Ti ve B elementlerine ait karakteristik pikler görülmektedir. Co, Ti ve B elementlerinin

karakteristik piklerin bağ enerjileri, katkısız Co-B katalizörlerinin XPS piklerinden elde edilen bağ enerjileri ile aynı elementlerin standart bağ enerjileri Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4: XPS analizlerinden elde edilen bağ enerjileri.

	Co-B	Co-Ti(4)-B	Standart BE
Co	781 eV	778,3 eV	778 eV [Li et al., 2004]
Ti	-	456,8 eV	458,8 eV [Wever et al., 2006]
B	192 eV	190 eV	187,1 eV [Li et al., 2004]

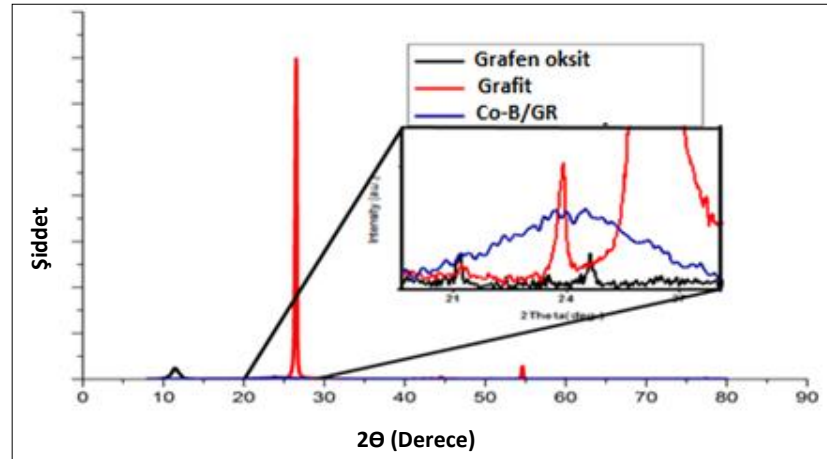
Tablo 6.4'te verildiği üzere Ti ilavesi ile kobaltın bağlanma enerjisi standart değerde kalmaktadır. Kobalta ait bağlanma enerjisinde bir değişimin olmaması kobaltın elektronik bir değişime uğramadığını ve metalik fazda bulunduğunu belirtmektedir. Bor elementi için bağlanma enerjisinde standart enerjiye nazaran pozitif yönde bir kayma göstermektedir. Bağlanma enerjisinde ki bu kayma bor elementinin elektron alış verişine dahil olduğunu belirtir. Bor ile birlikte titanyum elementinin bağlanma enerjisinde de bir kayma meydana gelmektedir. Bu sonuçlar ışığında bor ile titanyumun elektronik olarak etkileşme gösterdiği ve bunun sonucunda kobaltın metalik fazda kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. İyi bilindiği üzere kobalt metali metalik fazda iyi bir hidroliz katalizörü değildir, bor ile etkileşim sonrasında katalitik etkisi artmaktadır.  $TiCl_4$  tuzu ile titanyum katkılanması sonucunda, katalizörlerin aktivasyon enerjilerinde ki azalmanın temel sebebi kobaltın metalik fazda kalmasıdır. Kobaltın bor ile etkileşim göstermemesi ve metalik fazda kalması dolayısıyla kobalt metali zamanla oksitlenme göstermektedir. Katalizörlerin sentezlenmesi sırasında  $TiCl_4$  ile Co çözeltisinin karışım süresi katalizörlerin performansına önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Uzun bekleme sürelerinde indirgenme sonrası katalizörlerin bulunduğu çözeltiler renk değişimine uğramakta ve zamanla sararmaktadır. Zamana bağlı bu değişimi incelemek amacı ile farklı sürelerde bekletilen katalizörlerin XPS analizleri yapılmış ve Şekil 6.24'te ki XPS eğrilerinde verilmiştir. Bu XPS eğrilerinde A ile simgelenen daha kısa bekleme süresi, B ile simgelenen ise daha uzun süre tutulan katalizörü

simgelemektedir. Farklı bekleme sürelerine ait katalizörlerin XPS eğrilerini incelediğimizde, Ti ve B için bağ enerji değerlerinde bir değişim yokken, Co piklerinde belirgin bir kayma görülmektedir. Co pikinde görülen bu değişimin oksitlenme sonucunda gerçekleştiği yönünde yorum getirilebilir. Kobaltın uzun bekleme süreleri sonucunda oksitlenmesi ile katalitik performans son derece düşmektedir.

TiCl<sub>2</sub> tuzu ile Co-B katalizörüne Ti ilavesi sonucu katalizörlerin aktivasyon enerji değeri TiCl<sub>4</sub> ile katılan katalizörler ile eş değere sahip olduğundan benzer bir değişimin olduğu düşünülmektedir.

## 6.9. Destekli Katalizör Sentezi

Şekil 6.25'te grafit, grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş grafen destekli Co-B/grafene katalizörüne ait X-ışını kırınım desenleri verilmiştir.



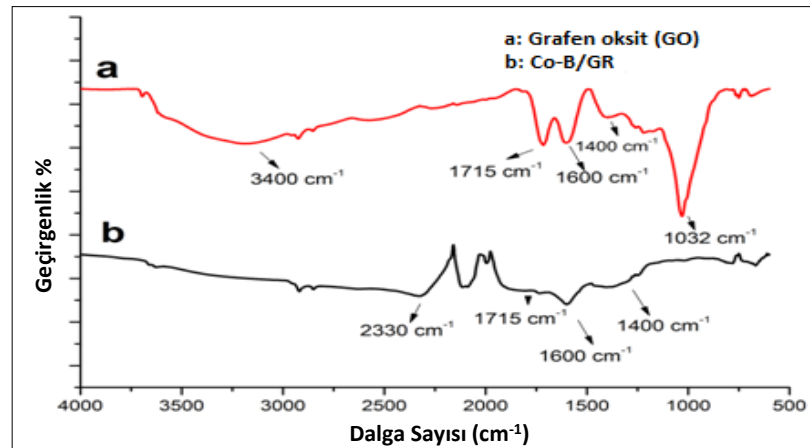
Şekil 6.25: Grafit, grafen oksit ve Co-B/GR'e ait X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 6.25, grafit için incelendiğinde  $2\theta=26,5'$ ta grafitte ait karakteristik (002) kırınım piki görülmektedir ve buradan tabakalar arası mesafe  $3,38 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Bu pik, grafen oksit elde etmek amacıyla uygulanan oksidasyon prosesi (Hummers metodu) ile  $2\theta=12'$ ye kaymıştır ve tabakalar arası mesafe  $3,38 \text{ \AA}$ 'den  $8,27 \text{ \AA}$ 'ye yükselmiştir. Grafitte ait  $26,5'$ deki pikin tamamen kaybolması bize

grafitin tamamen grafen oksite dönüştüğünü göstermektedir. Burada tabakalar arası mesafenin genişlemesinin sebebi tabakalar arasına giren hidroksil, epoksi, karboksil gurupları ve su molekülleridir. NaBH<sub>4</sub> kullanılarak eş zamanlı olarak Co<sup>+2</sup> ve GO yapısındaki oksijenli guruplar indirgenmiş ve Co-B/Grafen katalizörü elde edilmiştir. XRD deseninde GO yapısının dönüşümü ile bir miktar düzenlenme meydana gelmekte ve 25 derece civarında (002) düzlemine ait hegzagonal grafen destek malzemesi piki ortaya çıkmaktadır [Shin et al., 2009].

Fakat oluşan pik grafit pikine nazaran daha geniş ve daha düşük açıda ortaya çıkmaktadır. 45 derece civarında görülen küçük yayvan pik ise Co-B yapısına aittir. Co-B yapısının 2θ= 36,6, 39'daki pikleri ise fark edilememektedir. Bu durumun sebebi kimyasal indirgeme ile sentezlenen Co-B yapısının ağırlıklı olarak amorf yapıda olması ve grafen destekli Co-B içerisinde Co-B yapısının az olmasıdır.

Şekil 6.26'da ise GO ve Co-B/Grafen katalizörüne ait kızıl ötesi spektrumları bir arada görülmektedir.

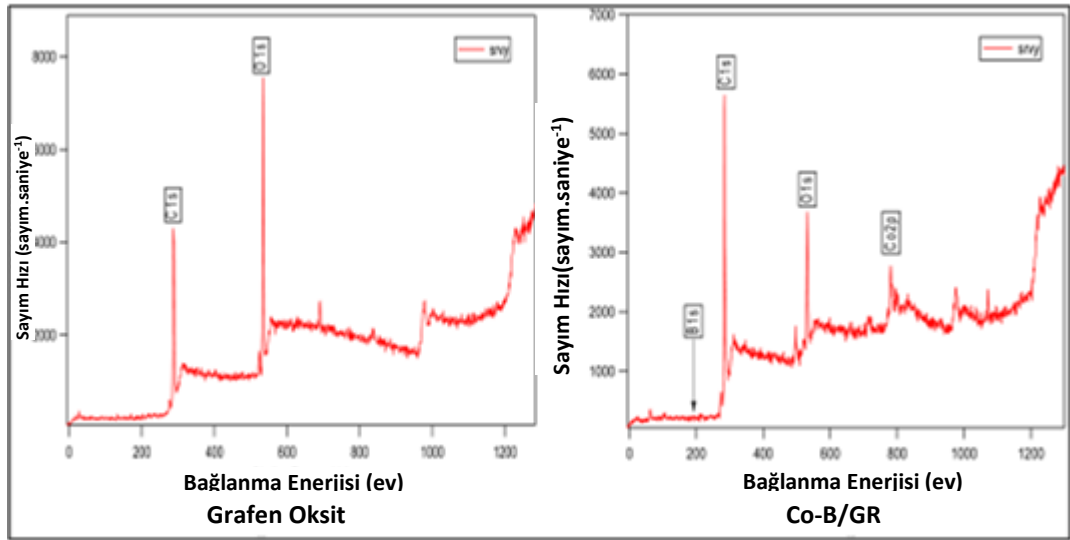


Şekil 6.26: GO ve Co-B/GR yapılarına ait kızıl ötesi spektrumları.

Şekil 6.26'da verilen, GO'te ait 3400 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş ve kuvvetli pik yapıdaki O-H varlığını açıkça ispatlamaktadır. 1715 cm<sup>-1</sup> ve 1600 cm<sup>-1</sup> deki pikler ise sırasıyla karbonil ve iskelet titreşmelerinden kaynaklanmaktadır [Chang et al., 2013]. 1400 cm<sup>-1</sup> deki pikin C-OH titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [Szabo et al, 2006]. Son olarak 1032 cm<sup>-1</sup> deki titreşim C-O yapısını desteklemektedir [Hontorialucas et al., 1995]. Fakat kimyasal indirgemenin ardından oksijenli gurupların büyük oranda ortadan kalktığı ve pik intensitelerinin düştüğü görülmektedir. Buna

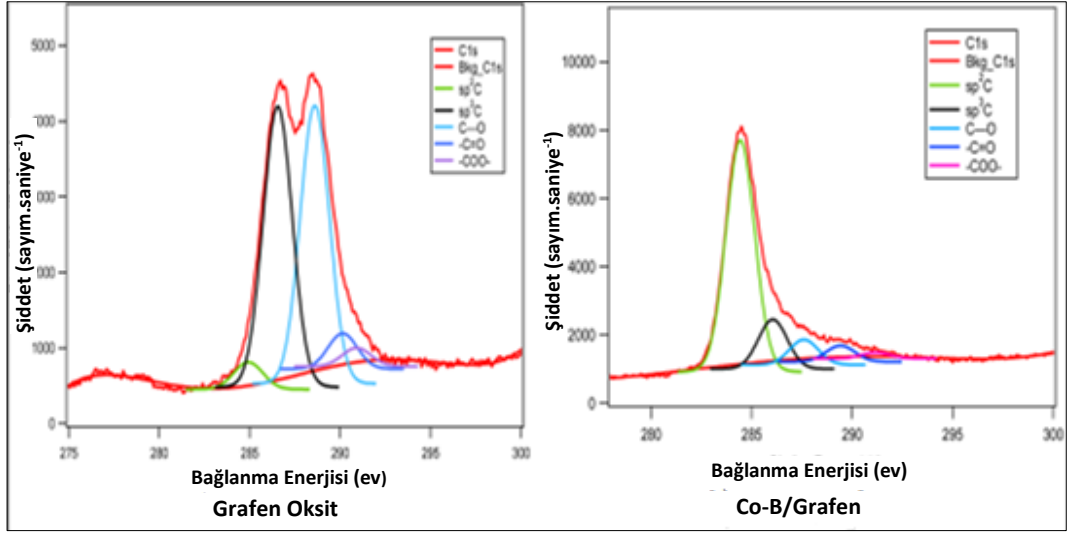
karşın  $2330\text{ cm}^{-1}$  de karbon-oksijen titreşiminden kaynaklı olduğu düşünölen yeni bir pik ortaya çıkmaktadır [Dongyan et al., 2008].

GO ve Co-B/Grafen yapıları X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelendiğinde elde edilen sonuçlar kızıl ötesi spektrumundan elde edilen sonuçları desteklemekte ve istenilen yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamaktadır. Şekil 6.27'de XPS ölçüm spektrumlarından GO ve Co-B/Grafen yapılarındaki C/O oranları sırasıyla 2,10 ve 5,66'dır. Bu oranlar bize GO yapısında oksijenli yapıların tam olarak olmasa da büyük oranda indirgendini göstermektedir.



Şekil 6.27: GO ve Co-B/GR yapılarına ait ölçüm spektrumları.

Şekil 6.28'de GO ve Co-B/Grafen katalizörüne ait C1s pikleri 284,16 eV, 284,92 eV, 286,05 eV, 287,17 eV ve 288,54 eV olmak üzere toplam 5 farklı alt pik ile tanımlanmıştır [Zhuo et al., 2013].



Şekil 6.28: GO ve Co-B/GR - yapılarına ait C 1s XPS spektrumları.

Şekil 6.28’de verilen pikler  $sp^2C$ ,  $sp^3C$ , C-O,-C=O ve  $-COO-$  karbonlarıyla ilişkilendirilmektedir. İndirgeme prosesinden sonra  $sp^3C$  pikinin azaldığı buna karşın  $sp^2C$  pikinin belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu durum bizlere  $sp^2$  hibritleşmesindeki hegzagonal karbon tabakalarının yeniden oluştuğunu ve oksijenli gurupların yapıdan uzaklaştığını bir kez daha göstermektedir. XPS sonuçlarının hem XRD hem de kızıl ötesi spektroskopisi sonuçları ile büyük bir paralellik gösterdiği görülmektedir.

## 6.10. Co-B, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(2)-B/GR Katalizörlerinin PEM Testleri

Bu kısımdaki çalışmalarımızın amacı sentezlenmiş olan Co-B ve optimum titanyum katkılandırılmış Co-Ti(2)-B katalizörlerinin PEM tipi yakıt hücresine hidrojen sağlarken göstermiş oldukları performanslarını ve uygulamadaki etkinliğini ortaya koymaktır. Kıyaslamalar literatürde bilinen Co-B ve çalışma boyunca geliştirilmiş en iyi titanyum katkılı katalizör arasında yapılmakla kalmayıp, Co-Ti(2)-B katalizörünün grafen ile desteklenerek sentezlenmesiyle elde edilen katalizör ile de kıyaslaması yapılmıştır. Şekil 6.29’da hazırlanan katalizörler varlığında üretilen hidrojenin PEM tipi yakıt hücresine doğrudan beslenerek yapılan çalışmanın düzeneği verilmiştir.



Şekil 6.29: PEM testlerinde kullanılan düzenek. 1) Dıştan sirkülasyonlu su banyosu, 2) Reaktör 3) Sıcaklık kontrolünü sağlayan ceket 4) PEM yakıt hücresi test istasyonu 5) PEM yakıt hücresi 6) Kontrol bilgisayarı.

Şekil 6.29'da verilen test amacıyla 250 ml'lik bir cam balon joje deneme reaktörü olarak kullanılmıştır. Hidrojen üretim reaksiyonu 50°C'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit kalması amacıyla kriyostat kullanılmıştır. Reaktörden çıkan gazın yıkanması ve nemlendirilmesi amacıyla üretilen hidrojen gazı gaz yıkama şişesinden geçirilmiş ve akabinde yakıt hücresinin anot tarafına bağlanmıştır. Ancak, test hücresi deney aşamasından önce 30 dk boyunca azot gazı ile bir temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra test hücresinin performansını yükseltmek amacıyla aktivasyon protokolü uygulanmıştır. Son olarak üretilen hidrojen ve saf oksijen ile beslenerek açık devre potansiyeline kadar ulaşması için beklenmiştir. Test parametreleri;

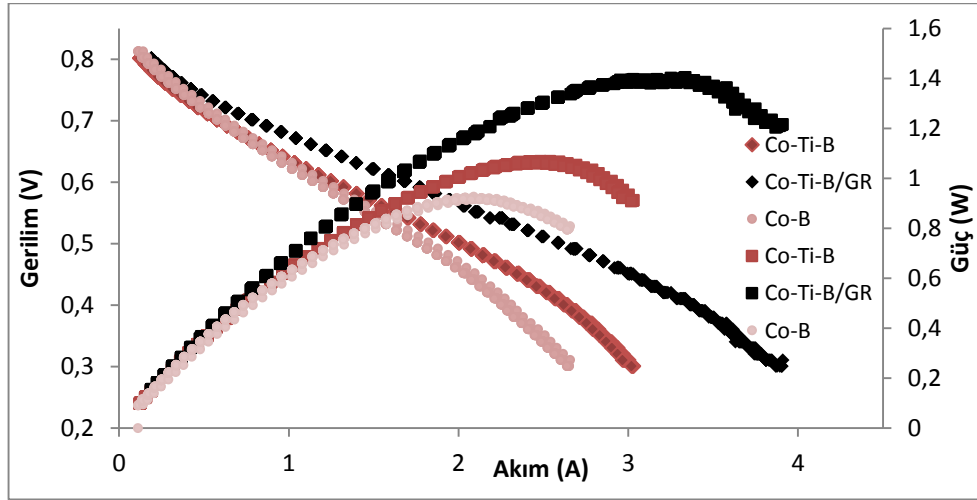
- Hücre alanı: 5 cm<sup>2</sup>
- Anot sıcaklık: 25 °C (Üretilen hidrojen)
- Katot sıcaklık: 25 °C (Saf oksijen gazı)
- Hücre sıcaklığı: 25 °C
- Back Pressure (Anot ve Katot): Uygulanmamıştır
- Hidrojen gaz akışı:
- Oksijen gaz akışı: 500 ccm



Testler esnasında destekli ve desteksiz katalizörler için önceki çalışmalarda belirlenen optimum yakıt kompozisyonu kullanılmıştır.

- Co-B için yakıt kompozisyonu:
- % 5 NaBH<sub>4</sub> + % 2 NaOH
- Co- Ti(2)B ve Co-Ti(2)-B/GR katalizörleri için yakıt kompozisyonu:
- % 7,5 NaBH<sub>4</sub> + % 7,5 NaOH

Co-B, Co-Ti(2)-B ve Co-Ti(2)-B/GR katalizörleri varlığında üretilen hidrojen gazının PEM tipi yakıt hücresine beslenerek elde edilen polarizasyon ve güç eğrileri Şekil 6.30'da verilmiştir.

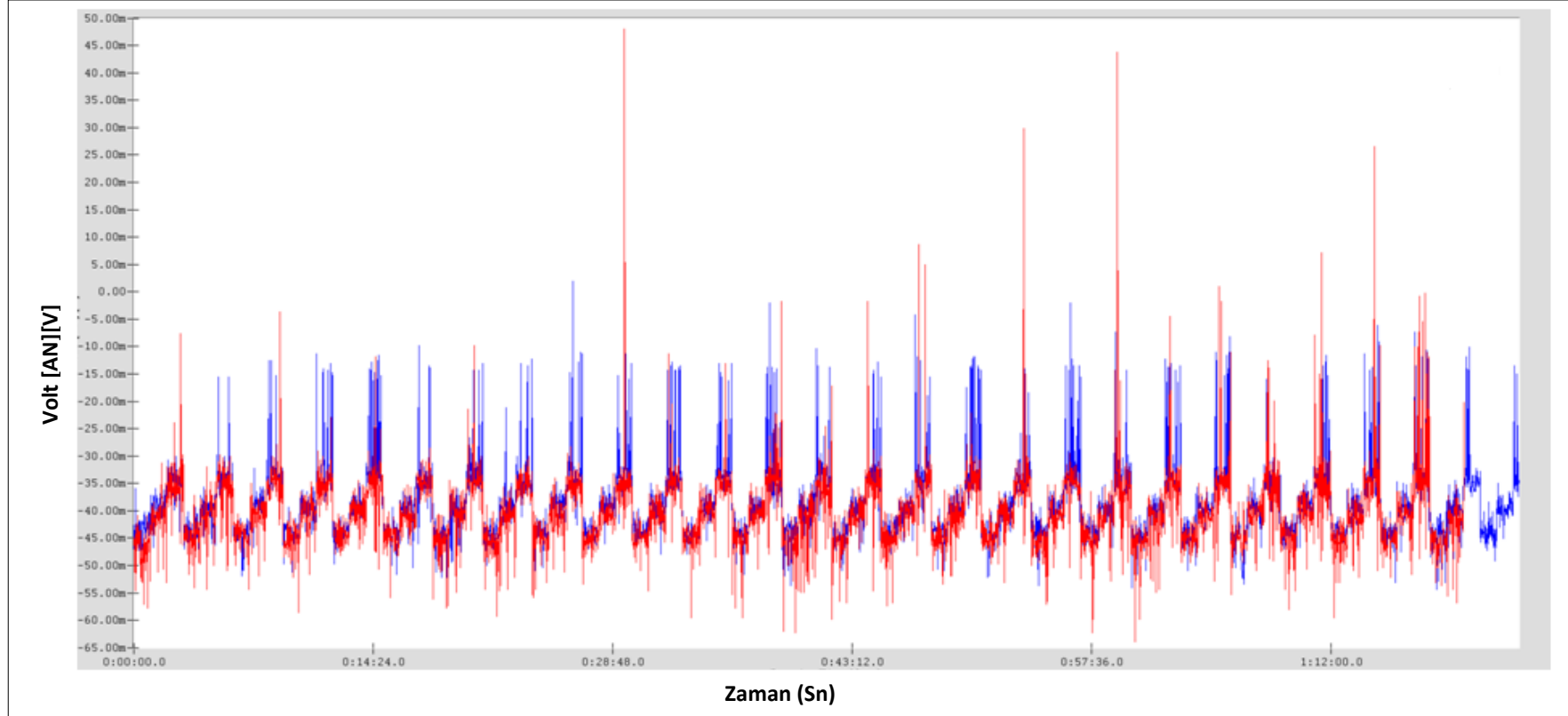


Şekil 6.30: Co-Ti-B, Co-Ti-B/Grafen ve Co-B katalizörlerine ait polarizasyon ve güç eğrileri.

Şekil 6.30'dan açıkça görülmektedir ki Co-Ti(2)-B katalizörü Co-B katalizöründen daha yüksek performans göstermiştir. Destekli Co-Ti-B/Grafen katalizörün performansı diğer iki desteksiz katalizörün ötesine geçmiştir. 0,3 V'ta Co-Ti(2)-B 3,018 A, Co-Ti(2)-B/Grafen 3,87 A ve Co-B ise 2,64 A akım çekilmesini sağlamıştır. Çekilen güç miktarı kıyaslandığında en yüksek gücün Co-Ti-B/Grafen (1,4W) ve en düşük gücün Co-B (0,922W) katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. Elde edilen güç bakımından Co-Ti(2)-B ve Co-Ti-B/Grafen katalizörlerinin desteksiz

Co-B katalizöre göre sağladıkları iyileşme sırasıyla % 15,5 ve % 51'dir. Burada katalizör yapısına Ti eklenmesinin ve grafen desteğın etkisi açıkça görölmektedir.

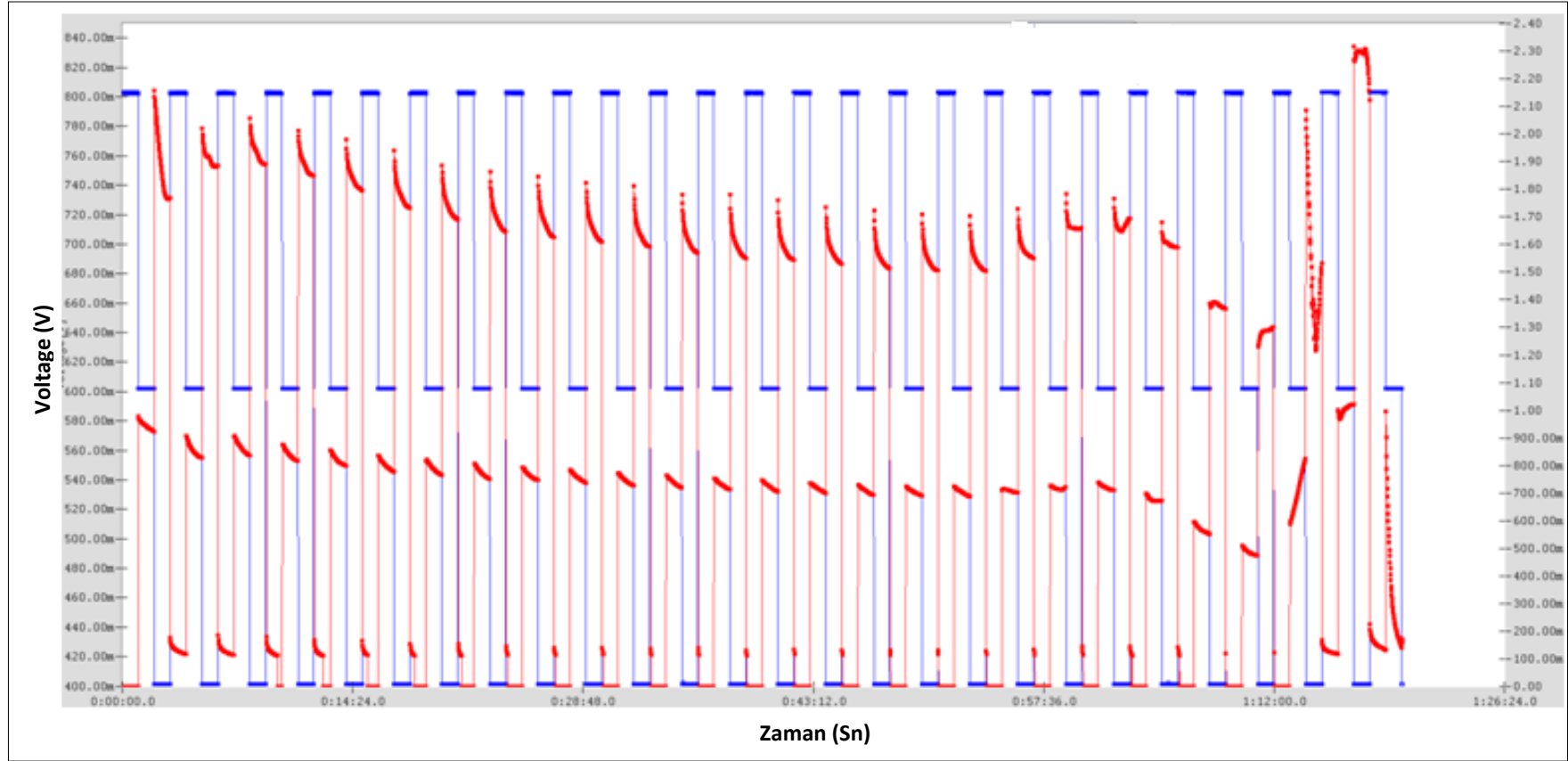
Hidrojen anoda beslendiğı için değişimler en etkin anot üzerinde fark edilecektir. Üretilen hidrojenin kalitesini kıyaslamak ve meydana gelecek değişimleri takip amacıyla zamana bağlı olarak anot potansiyeli incelenmiş ve elde edilen anot potansiyelleri Şekil 6.31'de verilmiştir.



Şekil 6.31: Zamana bağlı olarak anot potansiyelinin saf hidrojen (mavi) ve  $\text{NaBH}_4$  (Kırmızı)' den elde edilen hidrojen ile değişimi.

Grafikte hem ticari (saf hidrojenin) hem de  $\text{NaBH}_4$  kaynaklı hidrojen arasında nicelik itibariyle çok büyük fark olmadığı kırmızı ve mavi grafiğin büyük oranda üst üste çakışmasından anlaşılmaktadır. Reaktör içerisinde üretilen hidrojen bir miktar reaktör içerisindeki maddeleri sürükleyebilir ve yakıt hücresine ulaştırabilir. Bu durum yakıt hücresi için tehlikeli olabilmektedir. Taşınan gazın yıkanması amacıyla gaz yıkama şişesi konularak gaz temizlenmiştir. Şekil 6.31'den üretilen gazın etkin biçimde temizlendiği anlaşılmaktadır. Sadece anlık anot potansiyel yükselmeleri görülmektedir fakat bu hücre performansını ciddi olarak etkileyecek bir durum değildir.

Şekil 6.32'de 0,8 V, 0,6 V ve 0,4 V potansiyel değerlerinde uzun sürede yakıt hücresinin akım değerleri takip edilmiştir.



Şekil 6.32: Zamana bağlı olarak potansiyel (Mavi) ile akım (Kırmızı) değişimi.

Şekil 6.32’de zaman içinde akım değerlerinde bir miktar düşüşün olduğu görülmektedir. Burada meydana gelen düşüş düşük potansiyel (yüksek akım) değerlerinde daha belirgin iken yüksek potansiyelde akımda meydana gelen değişimler çok daha küçüktür. Grafikte testin sonlarına doğru akım değerlerinde meydana gelen dalgalanmalarda dikkat çekicidir. Her iki durumunda hücre içinde meydana gelen su birikimidir. Özellikle yüksek akım değerlerinde düşüşün fazla olması fazla hidrojen tüketimi ile fazla su üretimidir. Testin sonlarına meydana gelen akım yükselmeleri (yani hücrenin yeniden toplanması) reaktör tarafından üretilen hidrojen kaynaklı bir sorun olmadığını göstermektedir.

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak titanyum katkılı Co-B bazlı katalizörler başarıyla sentezlenmiştir. Titanyum katkılı katalizörler farklı titanyum tuzları ( $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$  ve  $TiCl_4$ ) kullanılarak hazırlanmış ve her bir katalizör için optimum katalizör bileşeni belirlenmiştir. En iyi performansa ulaşılan titanyum oranlarına sahip katalizörler için optimum yakıt kompozisyonu da belirlenip kinetik çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçları özet halinde Tablo 7.1'de verilmiştir.

Yapılan kinetik çalışmalarının ardından, titanyum katkılı katalizörler için uzun süreli çalışma testleri yapılmıştır. Co-Ti(2)-B, Co-Ti(3)-B ve Co-Ti(4)-B katalizörlerinin uzun süreli dayanım testlerinde en iyi katalizörün Co-Ti(4)-B olduğu görülmektedir. Bununla beraber Co-Ti(2)-B katalizörünün aktivitesi Co-Ti(4)-B katalizörüne çok yakındır. Ancak, optimum yakıt kompozisyonunun Co-Ti(2)-B katalizöründe Co-Ti(4)-B katalizörüne nazaran % 50 daha fazla  $NaBH_4$  içermesi nedeniyle kartuş sistemlerine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Bu sonuçların ardından, grafen oksit kullanılarak eş zamanlı kimyasal indirgeme ile Co-Ti(2)-B/Grafen katalizörü başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. 50 °C'de yapılan aktivite testinde Co-Ti(2)-B/Grafen destekli katalizörünün gram metal başına bir dakikada ürettiği hidrojen gazı yaklaşık  $48 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  olarak bulunmuştur. Bu değer, Co-B ve Co-Ti(2)-B için sırasıyla  $6,40 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$  ve  $15,28 \text{ L.dak}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ 'dir. Açıkça görülmektedir ki, grafen destek malzemesi kullanılarak katalizör performansı kat be kat arttırılmıştır.

Hem Co-B hem de Co-Ti(2)-B katalizörleri varlığında  $NaBH_4$ 'ün hidroliz reaksiyonundan elde edilen hidrojen PEM tipi yakıt pili gerçek çalışma şartları altında yakıt olarak kullanılmış ve yakıt hücresi performansları sırasıyla Co-Ti(2)-B/GR (1,4W) > Co-Ti(2)-B (1,07 W) > Co-B (0,92 W) bulunmuştur. Son olarak da, Co-Ti(2)-B/GR varlığında reaktörde üretilen hidrojen ve saf hidrojenin anot üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her iki deneme için anot gerilimlerine bakıldığında arada çok büyük bir farkın olmadığı görülmüştür. Bu da bize her iki hidrojenin kalitesinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.1: Hazırlanan katalizörlerden elde edilen sonuçlar.

Katalizör	Optimum Ti Oranı (Ti/(Ti+Co) mol %)	Yakıt Optimizasyonu		50°C' de Aktivite Testi HGR (L.dak <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> <sub>katalizör</sub> )	Kinetik Çalışma ve Reaksiyon Hız Denklemi $r = A * \exp(-E/RT)(\text{katalizör miktarı})^x [\text{NaBH}_4]^y [\text{NaOH}]^z$			
		NaBH <sub>4</sub> ağı. %	NaOH ağı. %		E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	x	y	z
Co-B	-	5	2	6,40	54,32	0,016	-0,031	-0,237
Co-Ti(2)-B	5	7,5	7,5	15,28	68,97	0,071	0,103	-0,007
Co-Ti(3)-B	5	5	5	8,66	49,88	0,564	-0,26	-0,128
Co-Ti(4)-B	12,5	5	7,5	11,06	67,81	0,05	-0,107	-0,037



## KAYNAKLAR

Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., (2000a), "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.

Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Kelly M. T., Petillo J. P., Binder M., (2000b), "An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", *Journal of Power Sources*, 85, 186-189.

Arı V., (2007), "Türkiye Enerji Kaynakları, Enerji Planlaması Ve Enerji Stratejileri", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Aydin M., Hasimoglu A., Bayrak Y., Ozdemir O.K., (2015), "Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst powder for hydrogen generation of sodium borohydride", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7, 013117, 1-9.

Barbir F., (2009), "Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier", *Energy*, 34, 308-312.

Baydaroğlu F. O., (2013), "Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Eldesi için Etkin Katalizörlerin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Brown H. C., Brown C. A., (1962), "New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride", *Journal of American Chemical Society*, 84, 1493.

Cavaliere S., Hannauer J., Demirci U. B., Akdim O., Miele P., (2011), "Ex situ characterization of  $N_2H_4$ -,  $NaBH_4$ - and  $NH_3BH_3$ -reduced cobalt catalysts used in  $NaBH_4$  hydrolysis", *Catalysis Today*, 170, 3-12.

Chang C. F., Quang D. T., Chen J. R., (2013), "Graphene as excellent support for rapid and efficient near infrared-assisted tryptic proteolysis", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104, 221-228.

Chen Y. H., Pan C. Y., (2014), "Effect of various Co-B catalyst synthesis conditions on catalyst surface morphology and  $NaBH_4$  hydrolysis reaction kinetic parameters", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1648-1663.

Coşkuner B., Kantürk A., Pişkin S., (2014), "Sonochemical approach to synthesis of Co-B catalysts and hydrolysis of alkaline  $NaBH_4$  solutions", *Journal of Chemistry*, 2014, 185957, 1-9.

Damjonavic L., Bennici S., Auroux A., (2010), "A direct measurement of the heat evolved during the sodium and potassium borohydride catalytic hydrolysis", *Journal of Power Sources*, 195, 3284-3292.

Demirci U. B., Miele P., (2014), "Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts", *Comptes Rendus Chimie*, 17, 707-716.

Ding X. L., Yuan X., Jia C., Ma Z. F., (2010), "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11077-11084.

Dongyan X., Ping D., Qingjie G., Xuehai Y., (2008), "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon," *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7371-7377.

Dündar F., (2011), "Topaklaşma ve Karbon Korozyonu Sorunlarının Giderilmesi Amacıyla Özgün Yapıda Katalizör Sentezi ve Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Fernandes R., Patel N., Miotello A., (2009), "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B*, 92 (1-2), 68-74.

Fogler H. S., (2008), "Elements of Chemical Reaction Engineering", 4th Edition, Pearson.

Gezer E. H., (2013), "Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Türkiye", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Güldal N. Ö., 2006, "Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Higman C., Burgt M., (2003), "Gasifications", 1th Edition, Elsevier Science.

Hontorialucas C., Lopezpeinado A. J., Lopezgonzalez J. D. D., Rojascervantes M. L., Martinaranda R. M., (1995), "Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxide: Physical and chemical characterization," *Carbon*, 33, 1585-1592.

Hu Y., Jin J., Wu P., Zhang H., Cai C., (2010), "Graphene-gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation", *Electrochimica Acta*, 56, 491-500.

Huang Y., Wang Y., Zhao R., Shen P. K., Wei Z., (2008), "Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7110-7115.

Ingersoll J. C., Mani N., Thenmozhiyal J. C., Muthaiah A., (2007), "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt boride catalyst", *Journal of Power Sources*, 173 (1), 450-457.

Jeong S. U., Cho E. A., Nam S. W., Oh I. H., Jung I. H., Kim S. H., (2007), "Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1749-1754.

Karaköse M., (2010), "Metandan Katalitik Yolla Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Kılınç N., (2008), "Hidrojen Enerjisinin ve Hidrojen Teknolojilerinin Ekonomideki Yeri Pazar Gelişimi ve Pazar Payı Üzerine Bir Arastırma", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Kojima Y., Suzuki K., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., Hayashi H., (2002), "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034.

Li H., Wu Y., Wan Y., Zhang J., Dai W., Qiao M., (2004), "Comparative studies on catalytic behaviors of various Co- and Ni-based catalysts during liquid phase acetonitrile hydrogenation", *Catalysis Today*, 93-95, 493-503.

Liu B. H., Li Z. P., (2009), "A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction", *Journal of Power Sources*, 187, 527-534.

Li C. H., Chen B. H., Hsueh C. L., Ku J. R., Tsau F., Hwang K. J., (2009) "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution", *Applied Catalysis B Environmental*, 91, 368-379.

Liu S., Wang J. Q., Zeng J., Ou J. F., Li Z. P., Liu X. H., Yang S. R., (2010), "'Green' electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property", *Journal of Power Sources*, 195, 4628-4633.

Lu J. B., Dreisinger D. B., Cooper W. C., (1997), "Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride", *Hydrometallurgy*, 45, 305-322.

Manna J., Roy B., Vashistha M., Sharma P., (2014), "Effect of Co<sup>+2</sup>/BH<sup>-4</sup> ratio in the synthesis of Co-B catalysts on sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 406-413.

Momirlan M., Veziroglu T. N., (2005), "The properties of hydrogen as fuel tomorrowin sustainable energy system for a cleaner planet", International Journal of Hydrogen Energy, 30, 795-802.

Moussa G., Demirci U. B., Şener T., Miele P., (2013), "Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage", International Journal of Energy Research, 37, 825-842.

Nuralın L., (2008), "Kontrollü Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Oral E., Çelik V., (2005), "Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi", Mühendis ve Makina 46 (540), 30-40.

Oral F., (2008), "Yeni Bir Elektroliz Yöntemiyle Sodyum Borhidrür Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Özsaban M., (2009), "Yüksek Basınçta Hidrojen Depolama İşleminin Termodinamik Modellenmesi ve Enerji Sürdürülebilirlik Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi.

Patel N., Fernandes R., Miotello A., (2009), "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study", Journal of Power Sources, 188, 411-420.

Patel N., Fernandes R., Miotello A., (2010), "Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution", Journal of Catalysis, 271, 315-324.

Pinto A. M. F. R., Ferreira M. J. F., Fernandes V. R., Rangel C. M., (2011), "Durability and reutilization capabilities of a Ni-Ru catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors", Catalysis Today, 170, 40-49.

Pulat Ö. E., (2009), "Eenerji Kaynaklari ve Batı Karadeniz'in Hidroelektrik Enerji Potansiyeli",Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.

Retnamma R., Novais A. Q., Rangel C. M., (2011), "Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review", International Journal of Hydrogen Energy, 36, 9772-9790.

Schlesinger H. I., Herbert C. B., Finholt A. E., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R., Hyde E. K., (1953), "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen", Journal of the American Chemical Society, 75 (19), 215-219.

Shin H. J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S. M., Park H. K., Jung I. S., Jin M. H., Jeong H. K. Kim J. M., Choi J. Y., Lee Y. H., (2009), "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydrilde and its effect on electrical conductance," Advanced Functional Materials, 19, 1987-1992.

Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Snakis Y., Petridis D., Dekany I., (2006), "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides", *Chemistry of Materials*, 18, 2740-2749.

Şenol R., Üçgül İ., Acar M., (2006), "Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi", *Mühendis ve Makina*, 47(563), 37-50.

Tabakoğlu F. Ö., Kurtuluş G., Türe İ. E., (2006), "Hidrojen Enerjisi ve Türkiye için Sodyum Borhidrürün Önemi", *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 467-474, İstanbul, Türkiye, 27-30 Kasım.

Turner J., Mann M. K., Maness P. C., Kroposki B., Ghirardi M., Evans R. J., Blake D. (2008), "Renewable hydrogen production", *International Journal of Energy Research*, 32, 379-407.

Wang S., Lu G. Q., Millar G. J., (1996), "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art", *Energy and Fuels*, 10, 896-904.

Web 1, (2015), [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/7ee0d0d4d5ef995\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/7ee0d0d4d5ef995_ek.pdf), (Erişim Tarihi: 26/03/2015).

Web 2, (2015), [http://www.mfa.gov.tr/21\\_yuzyilda-enerji-kullanimi-ve-iklim-decisiklici.tr.mfa](http://www.mfa.gov.tr/21_yuzyilda-enerji-kullanimi-ve-iklim-decisiklici.tr.mfa), (Erişim tarihi: 26/03/2015).

Web 3, (2015), [http://cevreonline.com/emisyon/hava\\_etkiler.htm](http://cevreonline.com/emisyon/hava_etkiler.htm), (Erişim Tarihi: 04/03/2015).

Web 4, (2015), <http://www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf>, (Erişim Tarihi: 08/08/2015).

Web 5, (2015), <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/etkinlikler/hidromobil/FC-EgitimHidromobil2.pdf>, (Erişim Tarihi: 30/08/2015).

Wever D. J., Veldhuizen A. G., Vries J., Busscher H. J., Uges D. R. A., Horn J. R., (1998), "Electrochemical and surface characterization of a nickel—titanium alloy", *Biomaterials*, 19, 761-769.

Xiang C., Jiang D., She Z., Zou Y., Chu H., Qiu S., Zhang H., Xu F., Tang C., Sun L., (2015), "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (11), 4111-4118.

Xu D., Dai P., Liu X., Cao C., Guo Q., (2008), "Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Power Sources*, 182, 616-620.

Ye W., Zhang H., Xu D., Ma L., Yi B., (2007), "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", *Journal of Power Sources*, 164, 544-548.

Yu Z. B., Qiao M. H., Li H. X., Deng J. F., (1997), "Preparation of amorphous Ni-Co-B alloys and the effect of cobalt on their hydrogenation activity", *Applied Catalysis A: General*, 163, 1-13.

Zhang F., Hou C., Zhang Q., Wang H., Li Y., (2012), "Graphene sheets/cobalt nanocomposites as low-cost/high-performance catalysts for hydrogen generation", *Materials Chemistry and Physics*, 135, 826-831.

Zhang J.S., Fisher T.S., Gore J.P., Hazra D., Ramachandran P.V., (2006), "Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (15), 2292-2298.

Zhang J. S., Delgass W. N., Fisher T. S., Gore J. P., (2007), "Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis", *Journal of Power Sources*, 164, 772-781.

Zhang Q., Wu Y., Sun X., Ortega J., (2007), "Kinetics of catalytic hydrolysis of stabilized sodium borohydride solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 1120-1124.

Zhao J., Ma H., and Chen J., (2007), "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using carbon-supported Co-B as catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (18), 4711-4716.

Zhuo Q., Gao J., Peng M., Bai L., Deng J., Xia Y., Ma Y., Zhong J., Sun X., (2013), "Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst," *Carbon*, 52, 559-564.

Züttel, A., 2003, "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, 6, 24-33.

## ÖZGEÇMİŞ

Meral AYDIN 1988 Bartın doğumludur. 2012 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Aydin M., Hasimoglu A., Bayrak Y., Ozdemir O. K., (2015), "Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst powder for hydrogen generation of sodium borohydride", Journal of Renewable and Sustainable Energy, 7, 013117, 1-9.

Aydın M., Haşimoğlu A., Özdemir O. K. (2016), "Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction." International Journal of Hydrogen Energy, 41, 239-248.