

**BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI ŞARTLARDA KATALİTİK AKTİVİTESİ ARTIRILAN Co-B, Co-Ti-B, Ni-B
KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZİNİN
İNCELENMESİ**

Erhan ONAT

NİSAN-2016

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ŞARTLARDA KATALİTİK AKTİVİTESİ ARTIRILAN Co-B, Co-Ti-B, Ni-B
KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZİNİN
İNCELENMESİ

Hazırlayan
Erhan ONAT

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ

Doç. Dr. Halil DEMİR

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

NİSAN-2016

Erhan ONAT tarafından hazırlanan “**Farklı Şartlarda Katalik Aktivitesi Artırılan Co-B, Co-Ti-B, Ni-B Katalizörleri Varlığında Sodyum Borhidrür Hidrolizinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması **01/04/2016** tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

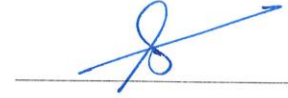
Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ
(Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ
(Danışman)

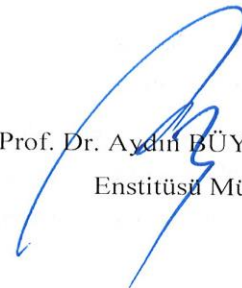
Doç Dr. Halil DEMİR
(Üye)

İmza



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun **15./04/2016** gün ve **13./01**. Sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın BÜYÜKSARAC
Enstitüsü Müdürü



ÖZET

FARKLI ŞARTLARDA KATALİTİK AKTİVİTESİ ARTIRILAN Co-B, Co-Ti-B, Ni-B KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZİNİN İNCELENMESİ

Erhan ONAT

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Nisan 2016, 113 Sayfa

Bu çalışma ile son yıllarda hidrojen depolama kaynağı olarak görülen sodyum bor hidrür çözeltilerinden hidrojen elde edilmesine yönelik farklı katalizörlerin sentezlenmesi ve bu katalizörlerin katalitik aktivitelerinin artırılarak, hidrojen elde edilmesine bağlı parametreleri incelendi. Bu çalışmada son yıllarda yeni bir metot olarak kullanmaya başlanan, katalizörlerin sentezlendikten sonra plazmaya tabi tutularak, katalitik etkileri artırılıp, bu katalizörlerin sodyum bor hidrür varlığındaki hidrojen üretimine etkisi incelendi. Ayrıca katalizör sentezinde çözücü ortamının değiştirilerek, bu değişimin katalizör aktivitesine olan etkisi incelendi. Bu çalışmada Co bazlı katalizörler, Co-B, Co-Ti-B katalizörleri normal ve metanollü şartlarda sentezlendi. Ni-B katalizörü, normal ve etanollü şartlarda sentezlendi. Daha sonra plazmada katalitik aktiviteleri artırılarak sodyum bor hidrürden hidrojen üretilmesine yönelik performanslarına bakıldı. Sentezlenen katalizörlerin ayrıca BET, EDS, XRD, FT-IR ve SEM analizi yapılarak katalizörlerin karakterizasyonu incelendi.

Kimyasal hidrürler arasında sodyum bor hidrür kararlı ve sulu çözeltilerinde kontrol edilebilmesi ve hidrolizi çok yavaş olduğundan dolayı uygun bir katalizör kullanımını gerektirir. Bu çalışmada; saf, metanollü ve etanollü ortamda sentezlenen, herhangi bir işleme tabi tutulmamış ve plazma ortamında modifiye edilerek aktiviteleri artırılan Co-B, Co-Ti-B, Ni-B katalizörlerin, sodyum bor hidrürden, hidrojen üretimi şartları ve kinetiği incelendi. Sonuç olarak

plazma ortamında modifiye edilen katalizörlerin, bor hidrürlerin hidrojen üretimi üzerine etkisi; farklı sıcaklıkta, farklı NaOH etkisi, farklı bor hidrür konsantrasyonu, en iyi plazma gücünün etkinliği, süresi ve katalizör miktarları ayrı ayrı incelenerek, en iyi şartlar belirlendi.

Anahtar kelimeler: SEM, Hidrojen, Plazma, Sodyum Borhidrür, Katalizör



ABSTRACT

INVESTIGATION OF SODIUM BOROHYDRIDE HYDROLYSIS IN PRESENCE OF Co-B, Co-Ti-B, Ni-B CATALYSTS WHOSE CATALYTIC ACTIVITY INCREASED IN TERMS OF DIFFERENT CONDITIONS

Erhan ONAT

Master Thesis

Bitlis Eren University

Department Of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

April 2016, 113 pages

In this study, different catalysts were synthesized in normal and different solvent media. Then plasma was applied to the catalyst to increase the activity of these catalysts synthesized. And then the characterization of normal catalyst and plasma-treated catalyst were examined. The effect on the sodium borohydride solution of these obtained catalysts were analyzed. Sodium borohydride solution is known as a hydrogen storage source. Solvent medium of catalyst synthesis was changed. The effect of the catalytic activity of the changed environment was examined. In this study, Co-based catalyst are Co-B and Co-Ti-B of catalysts. Co based catalysts was synthesized in normal and methanol conditions. Ni-B catalyst was synthesized in normal and ethanol conditions. Then catalytic activity of these catalysts was improved in plasma. Finally, performance of the catalyst of producing hydrogen from sodium boron hydride were measured. Also the characterization of the synthesized catalyst was examined by the BET, EDS, XRD, FT-IR and SEM analysis.

One of the chemical hydride is sodium boron hydride. Hydrolysis of sodium borohydride in stable and aqueous solution is very slow. This requires the use of a suitable catalyst. In this study, Co-B, C-Ti-B, Ni-B catalysts were synthesized. These catalysts were synthesized in the distilled water, methanol and ethanol environment. Then the catalytic activity of these catalysts was improved by plasma. As a result, the parameters of production of hydrogen from obtained

catalysts sodium borohydride were analyzed. These parameters are; different temperatures, effect of different NaOH, different concentrations of borohydride, the effectiveness of the best plasma power, the best plasma duration and different amounts of catalyst.

Keywords: SEM, Hydrogen, Plasma, Sodium Borohydride Catalyst



TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının hazırlanmasında, yüksek lisans eğitimim boyunca benden her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen ve bana birçok alanda tecrbe edinme fırsatını sunan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ'ye, yüksek lisans eğitimimde yapmıŐ olduğum çalışmalar süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, desteklerinden dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ğretim yesi Sayın Prof. Dr. Mehmet Salih AğIRTAŞ'a ve yüksek lisans eğitimime katkısı olan tüm Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ğretim üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bana sürekli destek olan kıymetli eŐim sevgili AyŐe ONAT'a ve yine bu zorlu süreçte beni her koŐulda destekleyen ve motive eden tüm aileme sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tez alıŐması Bitlis Eren Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin: 2015 – 08 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünyadaki Enerji Kaynakları ve Kullanımları	2
1.2 Dünya ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Kullanımı	4
1.3. Hidrojen Enerjisi	5
1.4. Hidrojen Üretimi	7
1.4.1. Hidrokarbonların Buharla Bozundurulması ile Hidrojen Üretimi	8
1.4.2. Kısmi Oksidasyon ile Hidrojen Üretimi	9
1.4.3. Ototermal Bozundurma ile Hidrojen Üretimi	9
1.4.4. Kömürün Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretimi	10
1.4.5. Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi	10
1.4.6. Termokimyasal Yöntemler ile Hidrojen Üretimi	11
1.4.7. Solar Yöntem ile Hidrojen Üretimi	12
1.4.8. Fotoliz ile Hidrojen Üretimi	12
1.4.9. Radyoliz ile Hidrojen Üretimi	13
1.4.10. Atık Gazaların Saflaştırılması ile Hidrojen Üretimi	13
1.5. Hidrojenin Depolanması	14
1.5.1. Hidrojenin Gaz Olarak Depolanması	15
1.5.2. Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması	16
1.5.3. Hidrojenin Cam Kürelerde Depolanması	17
1.5.4. Metal Hidrür Esaslı Depolama	17
1.5.5. Karbon Esaslı Depolama	19
1.5.6. Sodyum Borhidrür Esaslı Depolama	20

1.6. Sodyum Borhidrür ve Özellikleri	21
1.6.1. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	22
1.6.2. Sodyum Borhidrürün Kararlılığı	23
1.7. Katalizörler	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
2.1. Sodyum Bor Hidrür Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler	27
2.1.1. Platin Bazlı Katalizörler	29
2.1.2. Rutenyum Bazlı Katalizörler.....	31
2.1.3. Kobalt Bazlı Katalizörler	31
2.1.4. Nikel Bazlı Katalizörler	32
2.2. Katalizör Etkinliğine Çözücü Ortamı Etkisi	33
2.3. Katalizör Etkinliğine Plazma Etkisi.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Katalizör Sentezleri.....	36
3.1.1. Saf su Ortamında Co-B-TiO ₂ Sentezi	36
3.1.2. Metanol Ortamında Co-B-TiO ₂ Sentezi	36
3.1.3. Etanol Ortamında Ni-B Sentezi.....	37
3.1.4. Metanol Ortamında Co-B Sentezi	37
4. BULGULAR	40
4.1. Ni-B Katalizörünün Deneysel Çalışmaları	40
4.1.1. Ni-B Katalizörünün Karakterizasyonu.....	53
4.1.1.1. Ni-B Katalizörünün Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı (BET Analizi)	54
4.1.1.2. Ni-B Katalizörünün SEM Karakterizasyonu.....	54
4.1.1.3. Ni-B Katalizörünün EDS Karakterizasyonu.....	56
4.1.1.4. Ni-B Katalizörünün X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Karakterizasyonu	57
4.1.1.5. Ni-B Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi	59
4.2. Co-B Katalizörünün Deneysel Çalışmaları.....	60
4.2.1. Metanollü Ortamda Sentezlenen Co-B Katalizörünün Karakterizasyonu	69
4.2.1.1. Co-B Katalizörünün BET Karakterizasyonu.....	69
4.2.1.2. Co-B Katalizörünün SEM Karakterizasyonu	69
4.2.1.3. Co-B katalizörünün EDS Analizi karakterizasyonu	70
4.2.1.4. Co-B Katalizörünün X- Işını Analizi	72

4.2.1.5. Co-B Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi.....	73
4.3. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörü.....	73
4.3.1. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün Karakterizasyonu	83
4.3.1.1. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün BET Karakterizasyonu	84
4.3.1.2. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün SEM Karakterizasyonu	84
4.3.1.3. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün X-Ray Karakterizasyonu	86
4.3.1.4. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi	87
4.4. Metanollü Ortamda Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörü	88
4.4.1. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün Karakterizasyonu	96
4.4.1.1. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün BET Karakterizasyonu	96
4.4.1.2. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün SEM Karakterizasyonu	97
4.4.1.3. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün X-Ray Karakterizasyonu	98
4.4.1.4. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO ₂ Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi	98
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	100
5.1. Sonuçlar	100
5.2. Öneriler	103
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

1.1. Dünya enerji arzının 1973-2030 yılları arasındaki gösterimi.....	4
1.2. Çeşitli hidrojen üretim prosesleri	8
1.3. Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi	15
1.4. Sodyum bor hidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
1.5. Farklı boyutlarda katalizör dizaynı ve mühendisliği	26
2.1. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan çeşitli katalizörler ve kullanım koşulları	29
3.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar	35
4.1. Ni-B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.....	52
4.2. Co-B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.....	68
4.3. Co-TiO ₂ -B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.....	82
5.1. Tez kapsamında elde edilen katalizörlere ilişkin sayısal veriler.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kaynaklar bazında dünya birincil enerji tüketimi	2
1.2. Dünya Enerji Tüketimi	3
1.3. 1990-2050 yılları arası küresel enerji tüketimi tahmini değerler	3
1.4. Türkiye birincil enerji tüketimi, kaynaklar bazında	5
1.5. Sıvı hidrojen depolama tankı	16
1.6 Hidrojen depolayan cam küreler.....	17
1.7. Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi.....	18
1.8. Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması.....	19
1.9. Sodyum bor hidrür esaslı hidrojen depolama	20
1.10. Sodyum bor hidrür geçmişinin dönemleri	21
1.11. Katalizörlü reaksiyonların potansiyel enerjisi değişimi	25
2.1. Bor hidrür esaslı hidrojen dönüşüm prosesi	27
3.1. Co-B, Co-Ti-B ve Ni-B katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek	38
3.2. Katalizörlerden hidrojen üretimi deney sisteminin açık şeması.....	39
4.1. Farklı çözücülerde sentezlenen Ni-B katalizörlerinin, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, %10 NaOH)	40
4.2. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün, farklı NaOH konsantrasyonlardaki NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, 10 mL çözelti)	41
4.3. Etanollü ortamda sentezlenen ve 500 wat güç altında farklı gaz (CO ₂ , Ar, N) varlığında mikrodalgaya tabi tutulmuş Ni-B katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH).....	42
4.4. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün plazma ortamında farklı gazların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)	43
4.5. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün soğuk plazma ve mikrodalgadaki NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)	44
4.6. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında farklı bekletme sürelerinin NaBH ₄ hidrolizine olan etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)	45

4.7. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında farklı katalizör miktarlarının NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	45
4.8 Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH)	46
4.9. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)	47
4.10. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarına etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)	48
4.11. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün normal ortamdaki farklı sıcaklıkların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, %10 NaOH).....	49
4.12. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün; 10 dakika, plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında farklı sıcaklıkların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, %10 NaOH).....	49
4.13. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün; 10 dakika plazma ortamı CO ₂ gazı varlığında ve normal ortamdaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklardaki değişimi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, %10 NaOH).....	50
4.14. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün, 10 dakika, Plazma ortamı ve CO ₂ gazı varlığında farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (10 mL çözelti, %2.5 NaBH ₄ , 50 mg katalizör, %10 NaOH)	52
4.15. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün n. dereceye göre Arrhenius eşitliği	53
4.16. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Normal ortam (b) Ni-B etanol ile sentezlenen hali (c) Ni-B etanol ile sentezlenen ve CO ₂ ortamında 10 dk plazmaya tabi tutulan)	55
4.17. Saf su ortamında sentezlenen Ni-B katalizörünün EDS analizi	56
4.18. Etanol ortamında sentezlenen, CO ₂ varlığında 10 dk plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörünün EDS analizi.....	57
4.19. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını grafikleri ((a) Normal ortam (b) Ni-B Etanol ile sentezlenen	

hali (c) Ni-B Etanol ile sentezlenen ve 10 dk plazma CO ₂ ortamında (d) Ni-B katalizörünün farklı ortamlardaki çakıştırılmış X-Işını grafiği).....	58
4.20. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki (Normal ortam, Ni-B Etanol ile sentezlenen hali, Ni-B etanol ile sentezlenen ve 10 dk plazma CO ₂ ortamında) IR spektrumları	59
4.21. Farklı çözücülerde sentezlenen Co-B katalizörünün, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ 25 mg katalizör, %10 NaOH)	60
4.22. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı NaOH konsantrasyonlarındaki NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör, 10 mL çözelti)	61
4.23. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün soğuk plazma ortamında N ₂ gazı varlığındaki farklı bekletme sürelerinin, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 25 mg katalizör, %10 NaOH)	62
4.24. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı katalizör miktarlarının NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , %10 NaOH, 10 mL çözelti)	63
4.25. Metanollü ortamda sentezlenen; Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , %10 NaOH, 10 mL çözelti).....	64
4.26. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %10 NaOH, 10 mL çözelti)	65
4.27. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH ₄ , %10 NaOH, 10 mL çözelti)	65
4.28. Metanollü ortamda sentezlenen, Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH ₄ , %10 NaOH, 10 mL çözelti).....	66
4.29. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün, farklı sıcaklıklardaki 1. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (10 mL çözelti, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör, %10 NaOH).....	67
4.30. Metanollü ortamda sentezlenen, Co-B katalizörünün 1. dereceye göre Arrhenius eşitliği ..	68
4.31. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü).....	70
4.32. Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörünün EDS analizi.....	71
4.33. Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü EDS analizi	71
4.34. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri	72

4.35. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki IR spektrumları ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü).....	73
4.36. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı NaOH konsantrasyonlardaki NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör, 10 mL çözelti).....	74
4.37. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında farklı gazların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)	75
4.38. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün mikrodalga ortamında farklı gazların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör,10 mL çözelti, %10 NaOH)	75
4.39. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı bekletme sürelerinin, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 25 mg katalizör,10 mL çözelti, %10 NaOH)	76
4.40. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün Plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı katalizör miktarlarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	77
4.41. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH)	78
4.42. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki NaBH ₄ konsantrasyonlarının NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör,10 mL çözelti, %10 NaOH).....	79
4.43. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarıyla değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	80
4.44. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıkların NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör,10 mL çözelti, %10 NaOH)	80
4.45. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	81

4.46. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (%2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	82
4.47. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki n. dereceye göre Arrhenius eşitliği.....	83
4.48. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO ₂ katalizörü)	85
4.49. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO ₂ katalizörü (c) Co-B-TiO ₂ Katalizörünün çakıştırılmış X-Işını grafiği).....	86
4.50. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki IR spektrumları ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO ₂ katalizörü)	87
4.51. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı ortamlardaki, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)	88
4.52. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün mikrodalga varlığındaki farklı gazların, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	89
4.53. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün Plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı katalizör miktarlarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	90
4.54. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH)	91
4.55. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarının, NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	92
4.56. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarıyla değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	93

4.57. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamında ve N ₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıkların NaBH ₄ hidrolizine etkisi (25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH).....	94
4.58. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	94
4.59. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (%2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)	95
4.60. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N ₂ gazı varlığındaki n. dereceye göre Arrhenius eşitliği.....	96
4.61. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen plazma ortamına tabi tutulmuş, Co-B-TiO ₂ katalizörü).....	97
4.62. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için metanollü ortamda sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Plazma ortamına tabi tutulan, Co-B-TiO ₂ katalizörü).....	98
4.63. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için metanollü ortamda sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki IR analizleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO ₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen plazma ortamına tabi tutulan, Co-B-TiO ₂ katalizörü).....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı
Ea	Aktivasyon enerjisi
EDS	Enerji dağılımlı spektrometre
FT-IR	Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi
k	Reaksiyon hız sabiti
K	Potasyum
kat.	Katalizör
Li	Lityum
MJ	Megajoule
Mpa	Megapaskal
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
n	Reaksiyon hız derecesi
R	Evrensel gaz sabiti
TEP	Ton eşdeğer petrol
Plz	Plazma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X – Işını kırınımı yöntemi

1. GİRİŞ

Hayatımızda önemli bir yeri olan enerji gelişmiş ülkelerde olduğu gibi gelişmekte olan ülkelerin de en önemli ihtiyacı haline gelmiş, bununla birlikte enerji üretimi ve tüketimi ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirleyen bir ölçüt olarak ortaya çıkmıştır. Dünya nüfusu artışı ve teknolojik gelişmelere paralel olarak enerji ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Mevcut enerji sistemi, başta fosil kaynaklı yakıtlar olmak üzere tükenbilir özellikteki kaynaklardan sağlanmaktadır. Bu kaynakların tükenir olması ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri ülkelerin; ucuz, çevreyle dost ve yenilenebilir özellikteki enerji kaynaklarına olan ihtiyaçlarını günden güne arttırmaktadır.

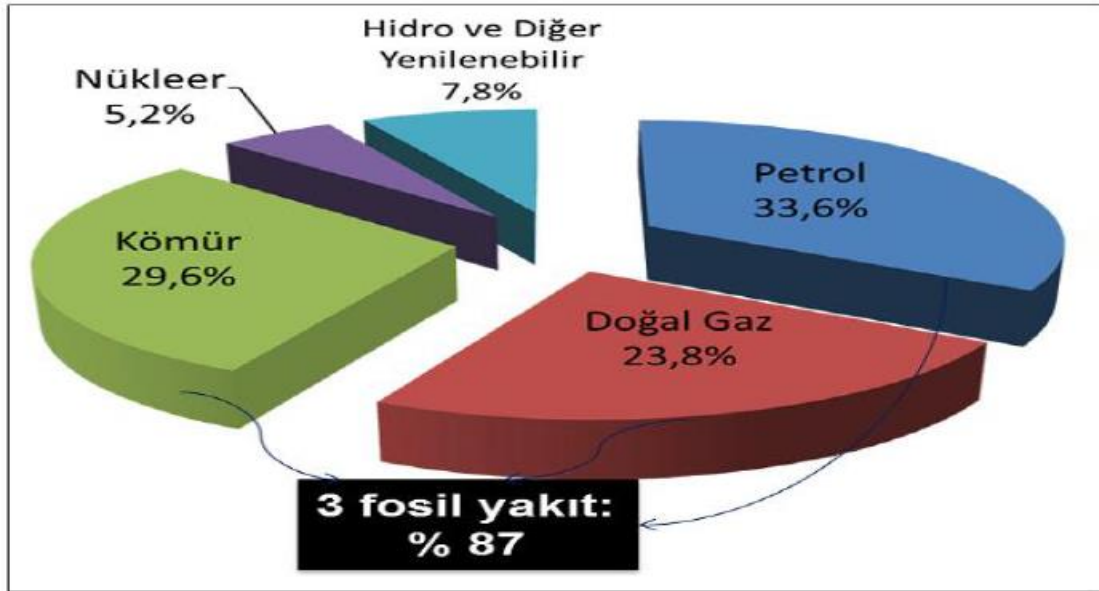
Hidrojen teknolojisi de; enerji taşıyıcı sistemlerin yerini alabilecek; yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak geleceğin enerji sistemleri için potansiyel teşkil etmektedir. Hidrojeni yenilenebilir kaynaklardan üretmek ve yüksek verimli yakıt hücrelerinde veya motorlarda kullanmak, küresel ısınmayı ve çevre kirliliğini önemli ölçüde azaltacaktır. İçten yanmalı motor teknolojisi veya türbin teknolojisinin yanı sıra çok daha verimli yakıt hücreleri de hidrojenden güç elde etmek için kullanılır. Şimdiden yakıt hücresi teknolojisi verimi %65 gibi büyük oranlara sahiptir (Bakır 2013).

Hidrojenin kullanılmaya başlanmasıyla birlikte kimyasal enerjinin elektrik enerjisine direkt çevrilmesi, yakıt hücrelerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Zaman içerisinde, hidrojenin depolama ve üretim proseslerinin de geliştirilmesine başlanmıştır. Bu sayede yakıt hücrelerinde ihtiyaç duyulan hidrojen, depolanabilme ve ihtiyaç zamanında başka bir kaynaktan üretilebilir olması zaman içinde hidrojenin kullanılabilirliğini arttıracaktır (Kılınç 2008).

Alternatif enerji kaynağı taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Ancak, bu yöntemlerin geliştirilmesi çeşitli zorluklar göstermektedir. Hidrojenin düşük yoğunluklu olması bu zorlukların temelini oluşturmaktadır. Basınçlı tanklarda saklamak ya da sıvılaştırmak güvenlik açısından sakıncalı olan hidrojen depolama yöntemleridir. Son zamanlarda bu gibi problemlerin aşılabilmesi için, hidrojenin karbon nanotüplerde, kimyasal olarak kararlı olan sodyum borhidrür gibi metal hidrür bileşiklerinde depolanması yöntemleri karşımıza çıkmaktadır (Metin vd. 2009). Ülkemizin bor madeni açısından zengin bir ülke olması, bizim için bor bileşiklerinde hidrojen depolama ve taşımanın önemini arttırmaktadır. Bu çalışmamızda her geçen gün daha da önem kazanan bor hidrürden hidrojen üretimine yönelik katalizör üretimi ve bu katalizörlerin katalitik aktivitesinin artırılmasına etki eden faktörler incelenmiştir.

1.1. Dünyadaki Enerji Kaynakları ve Kullanımları

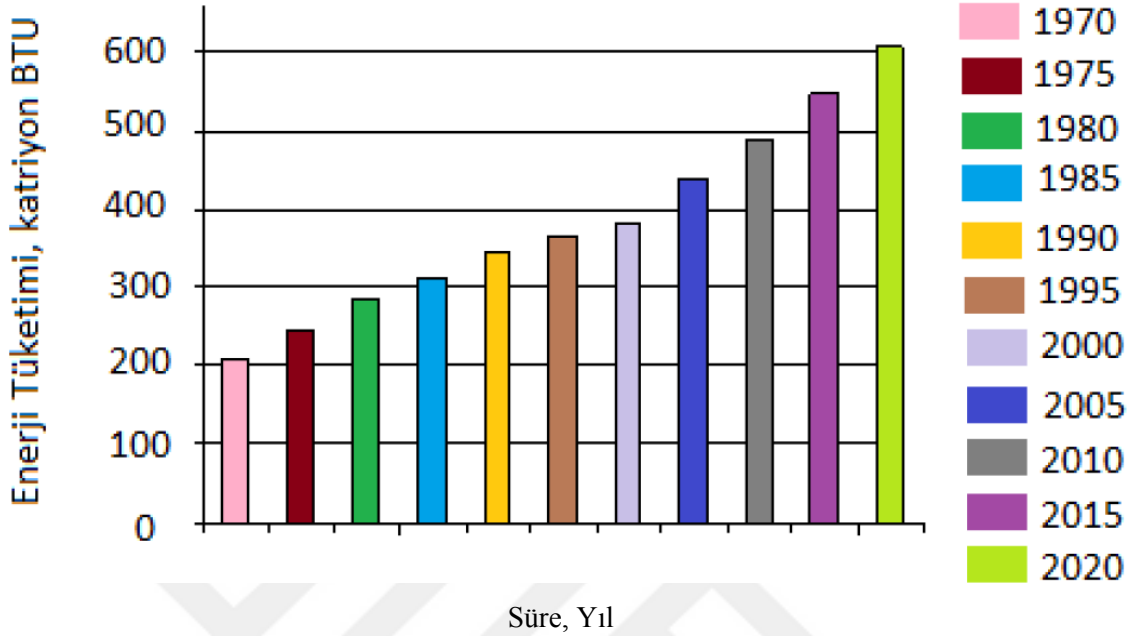
Sanayinin büyük bir hızla ilerlemesi ve gelişmesi ile beraber bireylerin daha iyi bir yaşam standartlarına sahip olmak istemeleri gibi nedenlerle günümüzdeki enerji tüketimi ve enerjinin önemi gün geçtikçe artmaktadır (Figen 2012). Günümüzde kullanılan enerji kaynakları başta fosil kaynaklı tükenen (yenilenemeyen) enerji kaynağı (petrol, kömür, doğal gaz ve nükleer enerji) ve yenilenebilir enerji kaynağı (biyokütle, güneş enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi, gel-git ve dalga enerjisi) olarak karşımıza çıkmaktadır. Şu anda enerji kaynağı olarak dünya enerji üretiminde öncelikli kaynaklar fosil kaynaklı enerji kaynaklarıdır. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi, petrol dünyada en çok kullanılan enerji kaynağıdır. Petrolden sonra kullanımı her geçen gün azalma gösteren kömür gelmektedir. Üçüncü sırada ise üretimle birlikte ve tüketimi de sürekli artan doğal gaz gelmektedir.



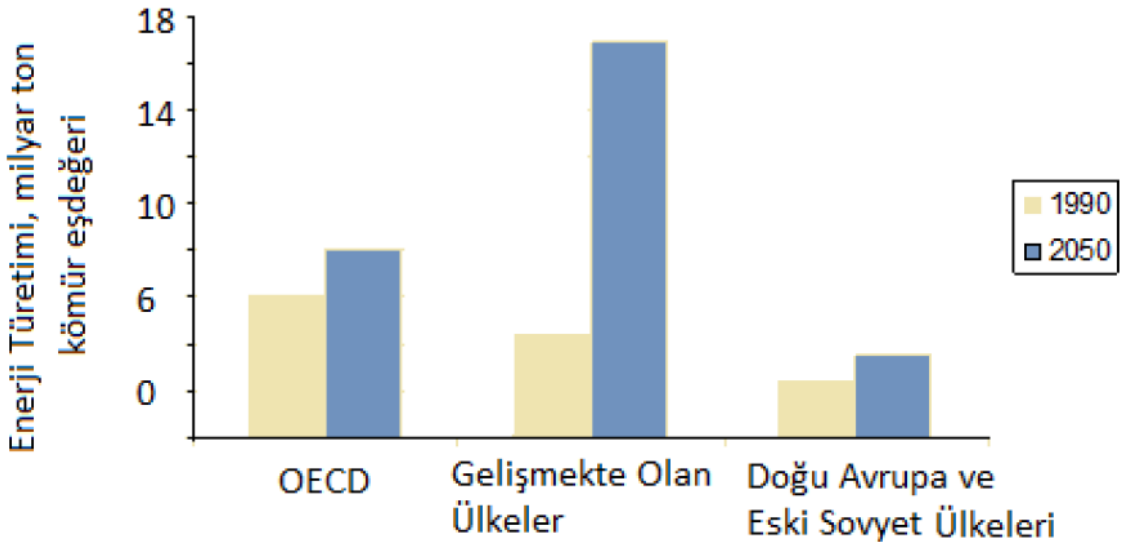
Şekil 1.1. Kaynaklar bazında dünya birincil enerji tüketimi (TMMOB 2012)

Enerjinin üretim ve tüketiminde karşılaşılan temel sorunlar; yenilenme, sürdürülebilirlik, küresel ısınma, enerji kaynakları, iklim değişikliği ve bu enerji kaynaklarının kullanım düzeyleriyle ilgili sorunlar, enerjide başta gelen temel sorunlardandır. Fosil kaynaklı ve tükenen olan petrol, kömür, doğal gaz ve nükleer enerji gibi enerji kaynaklarının, yenilenebilir enerji kaynaklarına göre, hem tükenir oluşları hem de çevreye verdikleri olumsuz etkileri nedeniyle, geleceğin enerji kaynakları olarak görülememektedir. Bu sebeple, yenilenebilir ve alternatif enerji kaynağı arayışı geçmiş dönemlere göre daha da hız kazanmıştır. Söz konusu bu arayışların ve bu alandaki çalışmaların merkezinde yer alan alternatif enerji

arayışının en önemli özelliği doğaya zarar vermeden doğanın kendi tabii dengesi içinde sonraki dönemlerde aynen mevcut dönemdeki gibi kullanılabilen, enerji kaynağı olarak tanımlanan “yenilenebilir enerji” kaynaklarıdır (Kaya 2013).



Şekil 1.2. Dünya Enerji Tüketimi (Edinger ve Kaul 2003)



Şekil 1.3. 1990-2050 yılları arası küresel enerji tüketimi tahmini değerler (Edinger ve Kaul 2003)

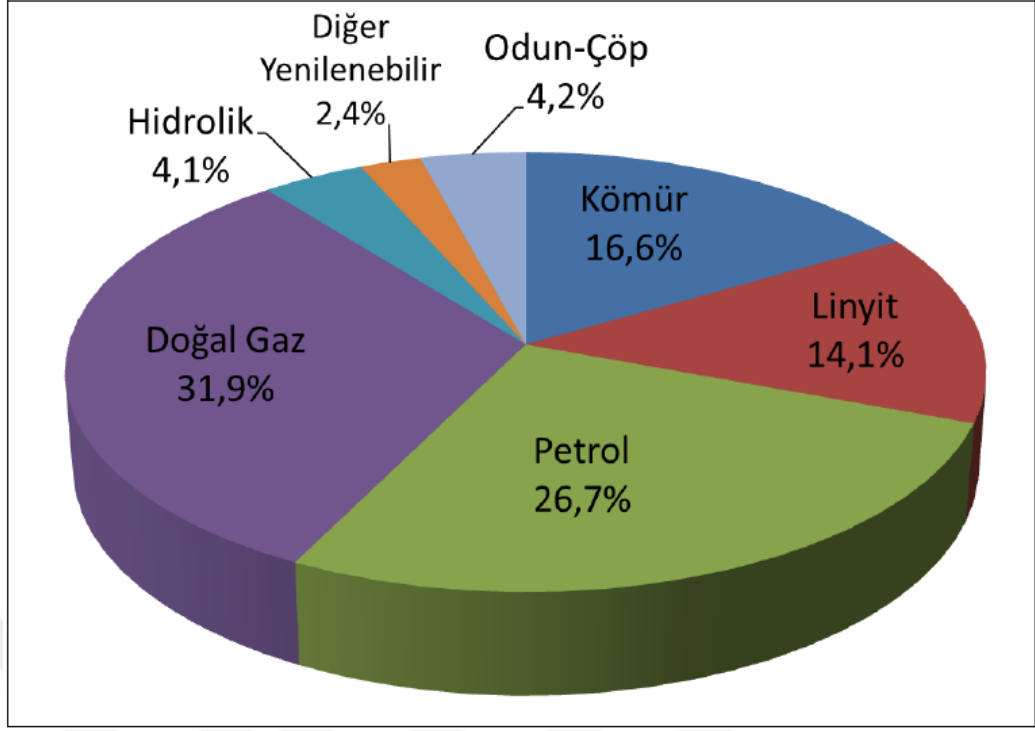
1.2 Dünya ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Kullanımı

Dünyada kullanımı olan enerji kaynaklarının 1973, 2008 ve 2030 (tahmini) yıllarına göre kullanımının toplam enerji ihtiyacı içindeki payları incelendiğinde Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi 1973 yılı verilerine göre %0.1 düzeyinde olan ve yenilenebilen enerji kaynaklarından elde edilen enerji payının 2008 yılında dünyadaki toplam enerji üretimi içindeki payı %2.1’e yükselmiştir. Bu yükselişin geçmişte olduğu gibi gelecekte de yükselerek 2030 yılında %11.8’e ulaşması beklenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, günümüzde dünyada elde edilen toplam enerji üretiminin %5 gibi az bir kısmını oluşturmaktadır. Ancak yenilenebilen bu enerji kaynakları geleceğin enerji kaynağı nazarıyla bakılmaktadır. Çünkü 2008 yılı verilerine bakıldığında 155.4 milyar dolar düzeyinde olan endüstrideki enerji yatırımlarının, 2020 yılında 600 milyar dolara ulaşacağı ön görülmektedir (Kum 2009).

Çizelge 1.1. Dünya enerji arzının 1973-2030 yılları arasındaki gösterimi (Kum 2009)

Enerji Kaynakları (Dünya)	1973(%)	2008(%)	(Tahmini) 2030(%)
Petrol	48.1	34.3	30.1
Kömür	28.5	32.6	28.8
Gaz	19.6	22.9	21.6
Nükleer	1.9	5.9	5.3
Hidro	1.8	2.2	2.4
Yenilenebilir Kaynaklar	0.1	2.1	11.8

2000–2010 yılları arasını kapsayan Türkiye’nin birincil enerji kaynaklı enerji üretimi %34.6 artış göstererek, 81.2 milyon TEP’e karşılık gelen enerji değerinden 109.3 milyon TEP’e karşılık gelen enerji değerine ulaşmıştır. Bu artış her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanması gerektiği ülkemizdeki enerji kaynaklarının kullanımına bakıldığında (Şekil 1.4) 2010 yılı itibariyle Türkiye’deki toplam birincil enerji kaynaklı, enerji tüketiminin 109.3 MTEP’e eş değer olarak gerçekleştiği görülmektedir. Gelecekte çok daha yüksek değerlere ulaşması beklenen bu enerji ihtiyacının alternatif enerji kaynaklarından karşılanması gerekliliğini göstermektedir.



Şekil 1.4. Türkiye birincil enerji tüketimi, kaynaklar bazında (TMMOB 2012)

Enerji tüketiminin yaklaşık %89.3'lük kısmını günümüzde fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Geriye kalan %10.7'lik kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Dünyada enerji kaynağına bağlı enerji kullanımı ve ülkemizdeki enerji kaynaklarının kullanımı karşılaştırıldığında yakın değerler karşımıza çıkmaktadır. Bunun temel nedeni enerji tüketiminin büyük kısmını ithal eden bir ülke olmamızdan kaynaklanmaktadır. Tüm veriler yakın bir zamanda fosil kaynaklı enerji kaynaklarının tükendiğine işaret etmektedir. Bu da başta hidrojen enerjisi olarak yenilenebilir enerji kaynağı üretimine olan ihtiyacımızı daha da önemli kılmaktadır.

1.3. Hidrojen Enerjisi

Atmosferde bulunan gazlar arasındaki oranı eser miktarda olan hidrojen, evrende bulunan maddeler içerisinde en yüksek oran ve basit yapıya sahip bir elementtir. Hidrojen özellik olarak, havadan 14.4 kez daha hafif, renksiz, kokusuz ve aynı zamanda zehirsiz bir gazdır. Hidrojen, termal enerji gerekliliğini karşılamada kullanılan tüm alanlarda temiz ve çevreye zararsızdır. Bu alanlar arasında hidrojenin yakıt olarak kullanımını gerektiren enerji sistemleri incelendiğinde, atmosfere atık olarak atılan ürünün sadece su buharı olduğu görülmektedir. Bu da hidrojenin çevre için sorun teşkil etmeyen bir enerji taşıyıcısı olduğunu göstermektedir. Ayrıca hidrojen,

petrol kaynaklı yakıtlara göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıt olma özelliğindedir. 1 kg hidrojen ile elde edilen enerji 2.8 kg petrol veya 2.1 kg doğal gazdan elde edilen enerjiye denktir. Fakat birim enerji başına kapladığı hacim yüksektir. Hidrojen doğada bileşikleri halinde bulunur. Doğadaki hidrojenin bilinen bileşikleri içerisinde en çok olanı sudur. Ayrıca hidrojen; doğalgaz ve benzinle kıyaslandığında karbonmonoksit ve toksik etkiye sahip hava kirleticilerinde %95, azot oksit emisyonuna bağlı hava kirleticilerde %30, hidrokarbon kaynaklı hava kirletme emisyonunda %80 lik bir azalma sağlar. Bu da yine küresel iklim değişimlerini olumlu yönde etkilemektedir (Anonim 2015).

Güneş ve güneşle beraber diğer yıldızlardaki termonükleer tepkimelerden elde edilen ısının yakıtı olan hidrojen, evrenin temel enerji kaynağının karşılanmasında temel teşkil etmektedir. -252.77 °C'de sıvı haline dönüştürülebilir. Sıvı haldeki hidrojen hacmi gaz halinde kapladığı hacmin 1/700' ünü oluşturmaktadır. Hidrojen, enerji üretiminde kullanılan bilinen bütün yakıtlarla kıyaslandığında birim kütle başına en fazla enerji içeriğine sahip bir enerji taşıyıcısıdır (En yüksek ısıl değeri 140.9 MJ/kg, en düşük ısıl değeri 120.7 MJ/kg). Hidrojen yapısında yüksek düzeyde enerji bulundurmasına karşın, birincil enerji kaynağı olarak direkt kullanılamamaktadır. Bunun yanında daha çok bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. Birincil enerji kaynaklarından farklı yöntemlerle elde edilen elektrik enerjisinin çevrim veriminin yeterli düzeyde olmaması ve depolanamaması da hidrojeni elektrik enerjisinin dezavantajlarını ortadan kaldıracak ve yeni enerji kaynaklarıyla tüketim yerleri arasında bağlantı kurarak kullanımını yaygınlaştırarak bir ara sistem haline getirecektir (Maraş 2005). Birincil enerji kaynaklarının çeşitli proseslerle dönüştürülerek, elde edilen enerjiler "enerji taşıyıcısı" ya da "ikincil enerji" olarak isimlendirilir. Hidrojen, güvenli bir şekilde ve kolayca taşınabilen, taşınması esnasında çok az bir enerji kaybı olan, tüm enerji sistemlerinde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanımı mümkün olan, tükenmez ve temiz bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerji dönüşümleri yapılabilen, karbon içermeyen hidrojen, 21. yüzyıla damgasını vuracak, bir enerji taşıyıcısıdır (İzgi 2006).

Sentetik bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen; yüksek sıcaklık ve yüksek konsantrasyon düzeylerinde oldukça yanıcı olan hidrojen, hava ile tamamen yandığı zaman yanma ürünleri olarak su, oksijen ve azot meydana gelir. Hidrojenin yanma tepkimesi sonucunda verimlilik çok yüksek olmakla birlikte üretimde, depolamada ve ulaştırmada güvenlik gibi bazı teknolojik zorluklara rağmen geleceğin yakıtı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca hidrojen, yakıt hücrelerinde sessiz bir şekilde enerji açığa çıkarır (Sherif vd. 2005). Hidrojen; motor ve hücre yakıtı olarak iyi özelliklere sahip olmasından ve otomobillerin içten yanmalı motorlarında kullanılmaya başlanmasından sonra, enerji taşıyıcısı olarak fosil yakıtlara bir alternatif olarak

ortaya çıkmıştır. Hidrojen/hava karışımının motorun yapısı, enerji verimi ve performansını tamamen etkileyen karakteristik özelliklerinden bazıları, düşük ateşleme enerjisi, geniş ateşleme limiti, düşük yoğunluğu, yüksek difüzyon hızı ve yüksek alevlenme hızıdır (Pant ve Gupta 2008, Sherif vd. 2003). Daha önce belirtildiği gibi hidrojen bir ikincil enerji taşıyıcısıdır. Diğer ikincil enerji taşıyıcısı olan elektrik gibi, bütün birincil enerjilerden ve elektrik enerjisinden üretilebilir. Hidrojen ve elektrik, elektroliz ve yakıt pili vasıtasıyla birbiriyle yer değiştirilebilir (Winter 2009).

1.4. Hidrojen Üretimi

Hidrojen kendi başına doğal bir yakıt olmayıp, çeşitli kaynaklardan birçok prosesle üretilebilen bir yakıttır. Fosil kaynaklı yakıtlar; kömür ve petrolden üretilebildiği gibi doğalgazdan, sudan, güneş enerjisinden ve güneş enerjisi türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyo-kütleden de elde edilebilen hidrojen, enerji kaynağından ziyade, bir enerji taşıyıcısı şeklinde düşünülmektedir. Hidrojeni elde etmek için, kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik, fotoelektrokimyasal ve fotobiyolojik prosesleri içeren çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır (Dincer 2002). Hidrojen, şu anda ağırlıklı olarak hidrokarbonlardan ve sudan üretilmektedir. Halen hidrokarbon bileşiklerinin hidrojen üretimine katkısı % 95 dolaylarındadır. Bu üretim süreçleri esnasında karbondioksit de çıkmakta ve atmosferde sera etkisi oluşturmaktadır. Hidrokarbonların tükenebilir olması nedeniyle ileride hidrojenin gelecekte daha ziyade sudan üretilmesi ve sudan hidrojen üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretimi, kullanılan kaynaklara göre fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki grupta ele alınabilir. Hidrojen ticari yöntemler olarak birçok prosesle üretilebilir. Temel hidrojen üretim prosesleri Çizelge 1.2’de verilmiştir. Bunlardan birçoğu hidrokarbonların “hidro” kısmının özütlemesini içerir (Avcı vd. 2001).

Çizelge 1.2. Çeşitli hidrojen üretim prosesleri (Avcı vd. 2001)

Yöntem	Proses	Hammadde
Termal	Buharla dönüşüm	Doğal gaz
	Termokimyasal su ayrışması	Su
	Piroliz	Biyokütle
	Gazlaştırma	Kömür, Biyokütle
Elektrokimyasal	Elektroliz	Su
	Fotoelektrokimyasal	Su
Biyolojik	Fotobiyolojik	Su ve algler
	Anaerobik parçalama	Biyokütle

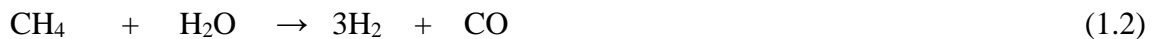
1.4.1. Hidrokarbonların Buharla Bozundurulması ile Hidrojen Üretimi

Hidrokarbonların buhar ile reaksiyonunun genel ifadesi aşağıda verildiği şekildedir (Brown 2001).



Bu süreçte hidrokarbon, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit üretimi amacıyla katalizör varlığında buharla tepkimeye girer. Bu dönüştürücüler uzun bir süre yatışkın hal çalışmalarını için oldukça iyi sonuçlar verir ve oldukça yüksek konsantrasyonlarda (kuru temelde > %70) hidrojen üretebilir. Reforme olmuş gazdan su-gaz işleme reaksiyonu, metan oluşturma, amin çözeltilerine CO₂ absorpsiyonu ve basınç salınımlı adsorpsiyon (BSA) gibi çeşitli reaksiyonlar ve kir giderme teknikleri ile karbonmonoksit ve karbondioksit giderilir. Esas buharla dönüşüm reaksiyonu oldukça endotermiktir ve reaktör tasarımı reaksiyon kinetiğinden çok, ısı transferi ile sınırlandırılmıştır. Bu yöntemde hidrokarbonlar arasında hidrojen zengin (%80 - 85'lik bir paya sahip) doğal gaz, hidrojen üretimini mümkün kılan etanol-metanol ve biyogaz gibi yenilenemeyen ve kısmen yenilenebilen hidrojen kaynaklı yakıtlar kullanabilmektedir.

Buharda bozundurma süreci aşağıdaki reaksiyon adımları ile açıklanabilir:



Su-gaz değiştirme s¼reci:



Toplam reaksiyon:

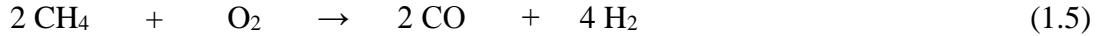


Sonuç olarak, reakt¼rler ısı değişimini geliştirmek üzere tasarlanmıştır; dolayısıyla ağır ve büyük olmaya yatkındır (Ahmed ve Krumpelt 2001, Mosayebi vd. 2012).

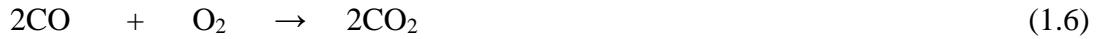
1.4.2. Kısmi Oksidasyon ile Hidrojen Üretimi

Oksijenin hidrokarbonlarla kısmi yakılması neftyağına göre daha ağır bir duruma dönüştürmek için kullanılır. Çok yakında buharda bozundurmaya alternatif olarak doğalgaz, etanol belki de benzinin kısmi oksidasyon dönüřtür¼c¼leri, otomobilin harekete ge¼irilmesinde, yakıt hücreleri ile birlikte kullanılacağı öne sür¼lmektedir. Bu yöntem uygulanırken, işlem sıcaklığının yaklaşık değeri 1150 °C ile 1350 °C arasında olmaktadır. Genel olarak kısmi oksidasyondan elde edilen verim, buhar reformasyonuna göre daha düşük olmakta ve bu verim %50 civarında olmaktadır (Öz 2010).

Metan oksijenle 2: 1 oranda reaksiyona sokularak;



tepkimesine göre hidrojen üretilebilmektedir. Reaksiyon ür¼n¼ CO'ı tamamen yakmak için öncelikli kısmi oksidasyon reaksiyonu ger¼ekleřtirilmektedir. Bu yöntem hidrojen üretiminde reformasyondan sonra en çok kullanılan yöntemdir (Welaya vd. 2012).



1.4.3. Ototermal Bozundurma ile Hidrojen Üretimi

Ototermal bozundurma, kısmi oksidasyona katalitik ortamda buhar eklenmesi olarak tanımlanır. Katalitik kısmi oksidasyon ve buharla bozundurma, katalitik bölgede buharla dönüştürme reaksiyonları için gerekli ısıyı üretmede kullanılan termal bir alan i¼erir. Bu sayede reakt¼rdeki sıcaklık değeri termal bölgede tam bir yükseliş ile karakterize edilir ve sıcaklık katalitik bölgede endotermik reaksiyonlara bağlı olacak bir şekilde düşer. Kısmi oksidasyondan gelen ısı, dışarıdan verilmesi gereken ısı kaynağı ihtiyacını karşılar, sistemi kolaylaştırır ve hidrojen

ayrışmasının başlama süresini kısaltır. Ürün olarak CO₂, CO ve H₂ dışarıya verilmektedir. Metandan hidrojen üretimi, aşağıdaki toplam tepkime reaksiyonu ile gösterilir.



Bu süreçte buharla bozundurmaya göre önemli bir üstünlüğü, kısmi oksidasyondan fazla miktarda hidrojen üretirken oldukça hızlı başlama ve kapama süresine sahiptir. Ototermal bozundurmanın tam verime yakın bir verimle çalışması için hem oksijen-yakıt oranının hem de buhar-karbon oranının sürekli uygun bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Bu uygun kontroller ile reaksiyonun sıcaklığı ve kok oluşumu önlenirken, yine gaz-ürün kompozisyonunu ile birçok parametrenin kontrol edilmesi sağlanır (Gökaliiler vd. 2008, Akbari vd. 2011, Simeone vd. 2012).

1.4.4. Kömürün Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretimi

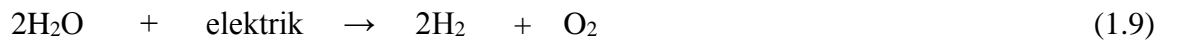
Kömürden hidrojen üretmek için çeşitli gazlaştırma prosesleri ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Pratikte yüksek sıcaklık akışkan yatak prosesi, karbonun gaz haline dönüştürülmesini en yüksek düzeye çıkartmak için kullanılan ve en çok tercih edilen prosestir. Bu proseste karbonun, karbonmonoksit ve hidrojene dönüştüğü reaksiyon Eşitlik 1.8'de görüldüğü gibidir.



Görüldüğü gibi reaksiyon endotermiktir ve dışarıdan ilave ısıya ihtiyaç duyar. Kömürden hidrojen üretimi, ticari olarak iyi gelişme göstermesine rağmen, doğal gazdan hidrojen üretimi prosesinden daha karmaşık yapıdadır ve üretilen hidrojen maliyeti de daha fazladır. Bütün bu dezavantajlara rağmen kömür, dünyanın pek çok bölgesinde bol miktarda bulunduğu için enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edilmektedir (Hoćevar ve Summers 2008, Nuralın 2008).

1.4.5. Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi

Suyun elektroliz prosesinde hidrojen üretimi, Eşitlik 1.9'da görüldüğü gibi, elektrik enerjisi uygulanarak suyun, hidrojen ve oksijene parçalanması işlemidir.



Sudan 1 m³ düzeyinde hidrojen üretilmesinde gerekli olan en düşük elektrik enerjisi miktarı 4.8 kW/saattir. Elektroliz yöntemi ile elde edilen hidrojen son derece saftır. Ayrıca suyun bol ve yenilenebilir olması ve elektriğin bu şekilde doğal su kaynaklarından üretiliyor olması; elektroliz yöntemini hidrojen üretimi için çok cazip kılmaktadır. Elektroliz genellikle kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılır. Bununla birlikte çok bilinen ve çok geniş olarak kullanılan bir elektroliz sistemi kütlece %25'lik potasyum hidroksit çözeltisi içeren ve alkali elektrolizi olarak isimlendirilen elektrolizdir. Diğer bir elektroliz prosesi ise, (PEM) polimer membran elektrolitlerin kullanıldığı enerji üretim sistemleridir. Potasyum hidroksitli elektrolizlere göre yeni bir yöntem olan ve veriminin daha düşük olmasına rağmen PEM cihazları özellikle düşük ve değişken miktarlarda üretimlerin elde edildiği küçük işletmelerde kullanılmaya başlanmıştır. Üçüncü bir tip elektroliz prosesi de buhar elektrolizleridir. Bu elektrolizde seramik iyon-iletici görevi gören bir elektrolit kullanılır. Bu yöntemde verim çok yüksektir fakat bu yöntem ekonomik değildir (Beşergil 2009).

1.4.6. Termokimyasal Yöntemler ile Hidrojen Üretimi

Hidrojenin termokimyasal yöntemler kullanılarak üretilmesi (termoliz) için gereken sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal olarak parçalanması esasına dayanan yöntemlerden biridir. 1960'ların ortalarından günümüze kadar hidrojen eldesi için 2000-3000 dolaylarında termokimyasal çevrim belirlenmiştir. Fakat günümüzde bunlardan sadece 20-30 kadarı hidrojen üretiminde kullanılabilir durumdadır.

Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır;

- ✓ Sülfürik Asit-İyot Çevrimi Yöntemi,
- ✓ Hibrid Sülfürik Asit Çevrimi Yöntemi,
- ✓ Hibrid Sülfürik Asit-Hidrojen Bromür Çevrimi Yöntemi,
- ✓ Kalsiyum Bromür-İyot Oksit Çevrimi Yöntemi,

Bu yöntemlerdeki verimler sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Bununla birlikte bu yöntemler ile oldukça yüksek değerlerde (%40 - %50) hidrojen verimi elde etmek mümkündür. Fakat kimyasalların toksik atıklar olarak salınması ve ayrıca yüksek sıcaklık değerlerinde malzemelerde meydana gelen korozyon sorunları, bu metodların gelişmesi için çözüm bekleyen problemler arasında yer almaktadır (Öz 2010).

1.4.7. Solar Yöntem ile Hidrojen Üretimi

Güneşten gelen ışınların belirli bir noktaya odaklanarak, ışınların odaklandığı noktadan elde edilen ısının hidrojen üretmek üzere türbine taşınması yöntemiyle çalışır. Güneşten gelen ışınlar, yüksek kalitedeki aynalar kullanılarak 850 °C sıcaklıklara çıkılabilmekte ve dönüşümlerle elektrik üretilebilmektedir. Bu zincire suyun elektroliziyle hidrojen eklenerek yenilenebilir kaynak kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Güneş enerjisi kullanılarak, suyun ısı ile parçalanmasıyla direk elektrik üretimi mümkündür. Bu yöntem ile tek noktaya odaklanan güneş ışınları, ortam sıcaklığını 500–2000 °C sıcaklıklara çıkarır. Su 1700 °C sıcaklıkta hidrojen ve oksijene parçalanarak ayrıştırılıp gerekli saflaştırma işlemleri yapılır. Ayrıca tek noktaya odaklanmış ışınlar ile tuzlu suyun ısıtılması ve türbine aktarılmasıyla direkt elektrik üretiminde de kullanılabilir (Şenaktaş 2005).

1.4.8. Fotoliz ile Hidrojen Üretimi

Fotoliz, sudan hidrojen elde etmek üzere enerji kaynağı olarak gün ışığının kullanıldığı bir sistemdir. Hidrojenin, güneş enerjisinden yararlanılarak üretilmesi, hem çevreye sağlayacağı katkı yönünden hem de ekonomik olarak yüksek bir üstünlük sağlamaktadır. Çünkü fosil yakıtların yakın bir zamanda tükeneceği göz önüne alındığında son yıllarda ağırlıklı olarak yapılan çalışmalar güneş-hidrojen hibrit sisteminin üzerinde de yoğunlaşması gerektiğini göstermektedir. Güneş-hidrojen sistemi gayet temiz ve güvenli olan bir enerji üretim şeklidir. Hidrojen üretiminde güneş enerjisinden termal ve fotonsal olmak üzere iki şekilde yararlanılmaktadır. Termal işlemlerde, güneş enerjisi ilk başta ısıya çevrilir ya da bu ısı enerjisinden direkt yararlanılarak, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülür. Diğer bir seçenek de, bu enerji farklı şekillerde depolanmaktadır. Işık fotonları kullanılarak hidrojen elde etmek için fotokimyasal sistemler, güneş pili sistemleri veya foto biyolojik sistemlerden biri kullanılmaktadır. Fotonsal işlemlerde, fotonlar absorblayıcı bir madde tarafından direkt olarak soğurulur. Bu soğurucu maddelerde foton enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevirebileceği gibi, bunun yanında suyu hidrojen ve oksijenlerine de ayrıştırılabilmektedir (Şenaktaş 2005).

Fotoliz yöntemini foto-elektrokimyasal yöntem ve foto-biyolojik yöntem olarak ikiye ayırabiliriz. Foto-elektrokimyasal yöntemlerden birinde katalizör gibi davranan çözünebilir metal bileşikler kullanırken, diğerinde ise yarı iletken yüzeylerden faydalanılmaktadır. Çözünebilir metal bileşiklerinin ayrışması sırasında, bileşikler güneşten gelen enerjiyi absorblayarak bir elektrik akımı oluşturmakta ve ayrıca su moleküllerinin ayrışmasını sağlamaktadır. Bir başka yöntemde ise yarı iletken elektrotlar kullanılarak foto-kimyasal pil içerisinde optik enerji bir

kimyasal enerjiye çevrilmektedir. Yarı iletken yüzey bir yandan güneş enerjisini soğururken diğer yandan elektrot olarak çalışarak aynı anda iki amaca hizmet etmektedir (Maraş 2005).

Foto-biyolojik yöntemde ise hidrojen üretmek için algler ve bakterilerden yararlanılmaktadır. Belirli şartlarda, bazı tip alglerin pigmentleri güneş enerjisini soğurmaktadır. Soğurulan enerji hücrenin enzim salgılamasını sağlayarak, su moleküllerinin ayrılması için katalizör görevi görmektedir. Bunun yanında bazı bakteriler de direkt olarak hidrojen üretebilmektedirler. Alglerin az miktarda hidrojen üretebildikleri bilim adamlarınca 1940'lı yıllardan itibaren bilinmektedir. Fakat hidrojen üretimini arttıracak bir yöntem arayışı devam etmektedir. Bilim adamları; alg kültürünün standart şartlarda büyümesine izin verildikten sonra alglerin oksijen ve sülfürden yoksun bir ortamda bırakıldığında kültürün metabolizma değişimi nedeniyle ortamdaki hidrojen üretiminin arttığını belirlemişlerdir (Saritaş 2004). Günümüze kadar hidrojen üretiminde kullanılabilen en verimli foto biyolojik proseslerin, yeşil algler ve bu algler içerisinde sayılabilen cyanor-bakteria alglerinin olduğu anlaşılmıştır (Yıldızbilir 2006).

1.4.9. Radyoliz ile Hidrojen Üretimi

Radyoliz ile hidrojen üretimi, nükleer reaktörlerde üretilen yüksek enerji değerlerine sahip partiküllerin çarpıştırılması sonucu su moleküllerinin parçalanmasına dayanır. Üretilen hidrojen atomları ve oksijen atomları yeniden su oluşturmak için çok çabuk bir araya gelmelerinden dolayı radyolizin verimi %1 gibi çok düşük bir değerdedir. Solar yöntemlerle hidrojen üretimine benzer bir şekilde yüksek enerjili partiküllerin etkisiyle su molekülünün yapısındaki hidrojen hızlı bir şekilde ayrışmasına rağmen, yüksek enerjili olarak ayrışan radikaller hidrojen ve oksijen gazı oluşturmak yerine tekrar su moleküllerini oluşturmaktadır. Hidrojen üretiminde çok düşük seviyelerde kalan radyoliz ile hidrojen üretimi, daha çok mevcut imkanların değerlendirilmesi şeklinde tercih edilen bir yöntemdir. Bununla beraber fosil kaynaklı yakıtların kullanımı yerine, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması çevresel faydalarından dolayı oldukça ilgi çekmiştir (Figen 2012).

1.4.10. Atık Gazların Saflaştırılması ile Hidrojen Üretimi

Petrol rafinerileri başta olmak üzere, kimyasal tesisler ve hemen hemen tüm endüstriyel atıklarda hidrojen derişimi yüksek değerlerdedir. Bu atıklarda yüksek oranda bulunan hidrojen, atık gazların toplanması ve saflaştırılmasıyla elde edilir. Atık gazdan elde edilen hidrojen tekrar endüstride kullanılır. Bu uygulama şu andaki hidrojen üretim pazarının önemli bir kısmını

oluşturmaktadır; ancak ilerleyen zamanlarda hidrojenin yaygın olarak kullanımında oluşabilecek talebi karşılayacak düzeyde değildir.

1.5. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen, sıkıştırılmış gaz halinde, sıvı halde ya da bir bileşik içinde kimyasal olarak depolanabilmektedir. Şu anda hidrojen daha çok sıkıştırılmış gaz olarak saklanmaktadır. Fakat hidrojen gaz formunda düşük yoğunlukta olduğundan oda sıcaklıkları ve oda basıncında aynı düzeyde denk enerji miktarına sahip bir gazdan 3000 kat fazla yer kaplar. Bu yüzden gaz olarak saklanırken basınçlı tanklarda ve tüplerde yüksek basınçlarda sıkıştırılmış gaz olarak depolanır. Tank malzemeleri daha fazla hidrojen depolamak üzere hafiflik ve güvenlik açılarından geliştirilmeye devam etmektedir (Beşergil 2009, İşcanlı 2010, Lèon 2008).

Hidrojenin sıvı olarak depolanması, gaz şeklinde depolanan hidrojene göre daha az hacim kaplar. Ancak bu sefer hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek düzeylerde enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerlerinin 1/3'ü kadar) harcanır. Ayrıca katı şekilde hidrojen depolanabilmesi için metal hidrürlerden faydalanılmaktadır. Hidrojenin gaz molekülleri metal hidrür tarafından süngere benzer bir şekilde çekilerek, metal hidrür gözeneklerinin içine depolanır. Fakat metal hidrürler çok ağır bir yapıya sahiptir. Bu da gravimetrik olarak hidrojen depolama oranını düşürmektedir. Bunun yerine 9-10 kat daha hafif malzemelerden üretilen, karbon nano yapıları geliştirilmektedir (Beşergil 2009).

Günümüzde sıvılaştırılmış hidrojen ve gaz olarak basınçlı hidrojenin birçok dezavantajından dolayı alternatif depolama sistemleri üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Alternatif depolama sistemleri arasında üzerinde en çok çalışma yapılan ve en iyi performans gösterenlere; metal hidrürler, boratlar ve adsorplayıcılar da yüzey etkileşimli depolamaya örnek olarak verilebilir. Tüm bu yöntemler haricinde hidrojenin depolanabileceği bazı yöntemlere hidrokarbonlarda kimyasal, mikro cam kürelerde fiziksel ve tükenmiş doğalgaz mağaralarında gaz formunda depolama örnek olarak verilebilir (Öztürk 2014)

Çizelge 1.3. Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi (Schlopbach ve Zuttel 2001)

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (Ağ.%)	Hacimce Yoğunluk* (H Atomu/L)(×1025)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ/kg	MJ/L
Gaz Halde H ₂ (150 atm)	100	0.5	141.9	1.2
Sıvı H ₂ (-253 °C)	100	4.2	141.9	9.92
MgH ₂	7.65	6.7	9.92	14.32
NaAlH ₄	7.4	-	-	8.25
NaBH ₄ (Kati)	10.6	6.8	-	-
NaBH ₄ (%35 Sol.)	7.7	-	77	-
Karbon Nano Tüpler	1-10 (**)	-	?	?
Benzin	-	-	47.27	6.6-9.9
Metanol	-	-	22.69	5.9-8.9

* Verilen değerlere tank ağırlığı dahil değildir

** Geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

1.5.1. Hidrojenin Gaz Olarak Depolanması

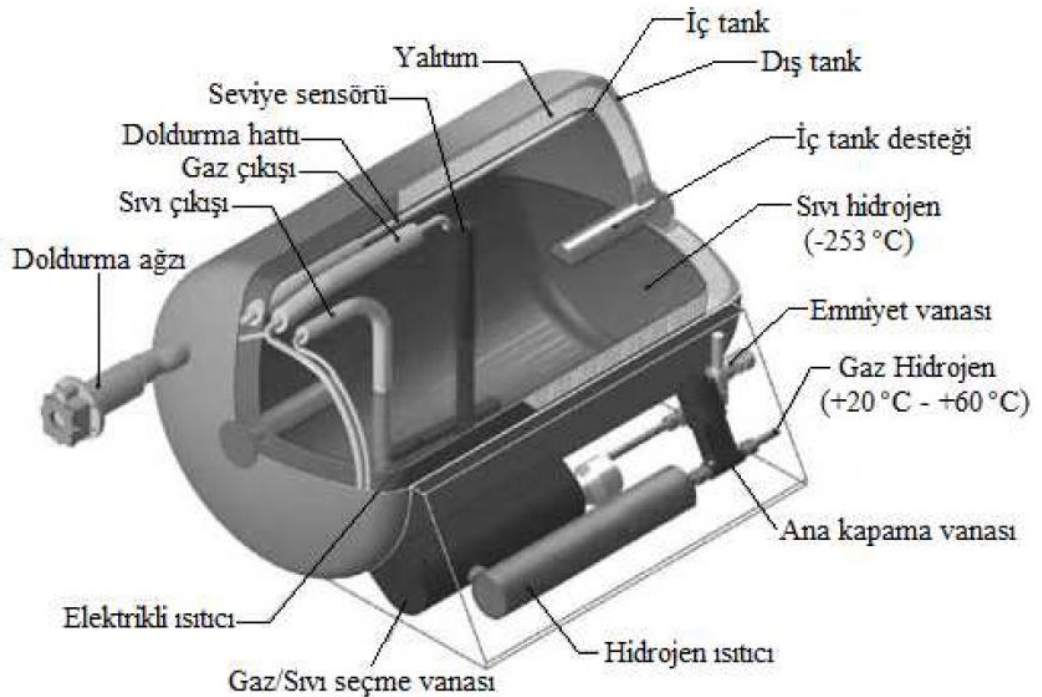
Hidrojenin gaz olarak depolanmasında, hidrojen oda sıcaklığında ve yüksek basınca dayanıklı çelik tanklarda saklanmaktadır. Doldurma istasyonlarında hidrojen gazının tanklarda sıkıştırılması için depoalanan yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadar enerji tüketilmektedir. Gaz olarak depolamada tankın ağırlığına, yani tankın tipine bağlı olarak depolanan hidrojen kütlece %1-7 arasında hidrojen içermektedir (Maraş 2005). Kullanılan basınçlı tankların güvenli olmaları gerekli olmasından dolayı, alınan bu güvenlik önlemleri tankların boş ağırlığını da oldukça arttırmaktadır. Bu durum taşıtlar için sorun oluşturmakta ve taşıtın bir depo yakıtla kat edebileceği mesafenin azalmasına sebep olmaktadır (İzgi 2006). Son yıllarda daha hafif, daha yüksek basınçlara dayanıklı olan ve kütlece daha fazla hidrojen depolayabilme kapasitesine sahip olan kompozit tanklar da geliştirilmiştir. Fakat kütleleri çelik tanklardan üç kat daha az olmasına rağmen bu tankların yüksek maliyetleri halen düşürülmeye çalışılmaktadır (Ersan 2006).

Hidrojen 800 bar basınç değerlerine kadar basınçlı sıkıştırma ile depolanabilir. Bunun dışında, depolamada doğal gazın depolanması için gerekli olan teknolojiler aynen hidrojen için de kullanılabilir. Tanklarda ya da depolarda hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolamada çelik tanklar, kompozitle (özel alaşımlar) desteklenmiş alüminyum veya kompozitle

desteklenmiş plastik malzemelerden faydalanılır. Bu yöntemlerden en ekonomisi çelik malzemedir; ancak çelik fazla ağır olduğundan, çelik depolama tankları daha çok sabit depolamalar için kullanımı uygundur. Fakat hareket halindeki hidrojen taşıyıcı yapılarda kullanılacak depo tanklarının ağırlığı düşürücü kompozit malzemelerden yapılması gerekir. Bu yapılarda 350 bar basınca kadar (kütlece %10-12 hidrojen) güvenle depolanabilir. Şu anda 700 bar basınca kadar dayanıklı hafif kompozit yapıların üretimine yönelik incelemeler devam etmektedir (Lèon 2008).

1.5.2. Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması

Bu teknikte hidrojen bir atmosfer basınç altında $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Şekil 1.5'te gösterildiği gibi oldukça iyi yalıtılmış tanklarda depolanabilmektedir. Bu tanklarda depolanan hidrojen sıvı halde olduğu için, enerji eşdeğeri ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içermektedir. Eşdeğer enerji içerdiği bu durumda da 2.7 kat daha fazla hacim kaplar. Bu teknikte depolama tankı ve yalıtım dâhil kütlece %16 gibi yüksek bir değerde hidrojen depolanır. Fakat sıvılaştırmak için yakıtın enerji içeriğinin %28'inin kullanımı gerekir. Diğer bir dezavantajı, yalıtıma rağmen depolama tankına ısı transferinin engellenememesidir. Bu ısı transferi sonucunda hidrojen buharlaşmaktadır. Fakat basınçlı tanklar kullanılarak buharlaşma problemi çözülebilir. Ancak bu çözüm de tankın ağırlığını ve boyutunu arttırmaktadır (Kayfeci 2011).

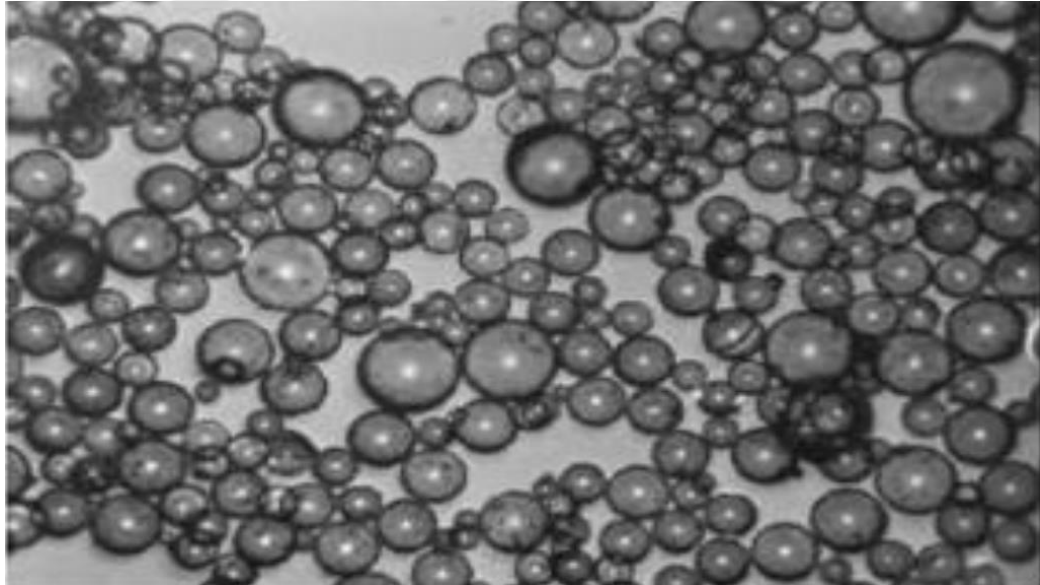


Şekil 1.5. Sıvı hidrojen depolama tankı (Kayfeci 2011)

Hidrojenin sıvılaştırılması için gerekli olan enerji oranı fazla olmasına rağmen, uzay araçları ve roketlerdeki ek olarak yapılan sıvılaştırma masrafları sorun oluşturmamaktadır. Sıvı hidrojen eğer büyük tanklarda depolanmışsa, depolanan sıvı hidrojenin günlük %0.06'sı, eğer küçük tanklarda depolanmışsa sıvı hidrojenin günlük %3'ü buharlaşarak kaybolmaktadır. Halen bu oranın azaltılması için yalıtıma yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

1.5.3. Hidrojenin Cam Kürelerde Depolanması

Hidrojen depolamada kullanılan cam küreler, 25–500 µm çapları arasında değişen farklı boyutlardaki cam kürelerdir. Bu cam kürelerin cidar kalınlıkları 1 µm olan ve bir tarafı açık cam baloncuklardır (Şekil 1.6). Hidrojen, bu küreler arasına yüksek basınç değerlerinde ve yüksek sıcaklık altında depolanmaktadır. Uygulanan bu yüksek sıcaklık sırasında küreciklerin cam cidarı geçirgen hale gelerek, hidrojen atomlarının camlarda depolanması sağlanır. Daha sonra camlar soğutulur ve içeride hidrojen hapsolür. Cam kürelerde depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla geri alınabilir (Kohli vd. 2008).



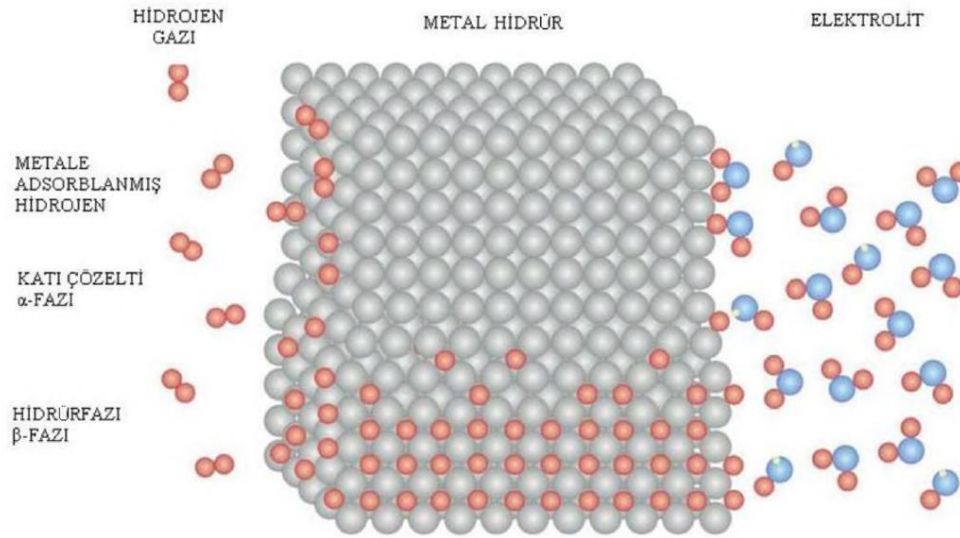
Şekil 1.6 Hidrojen depolayan cam küreler (Şahin 2012)

1.5.4. Metal Hidrür Esaslı Depolama

Metal hidrür esaslı hidrojenin depolanması tekniğinde, hidrojen granülleri depolamada kullanılan metal atomları arasındaki boşluklara yerleşerek depolanır. Bu depolama tekniğinde çeşitli metaller kullanılmaktadır. Depolanan hidrojenin tekrar geri kazanılması için ısı gereklidir. Bu depolama tekniğinde kullanılan metal hidrürler gaz ve sıvı yöntemlere kıyaslandığında güvenilir

ve daha az yer kaplar; fakat bu hidrürler gaz ve sıvı tanklara göre ağırdır ve daha pahalıdır. Halen geliştirme aşamasında olan bu yöntemde kütlece yaklaşık %7 değerlerinde hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojenin gaz olarak sıkıştırılması veya hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanmasının aksine olarak, metal hidrürler tekrar doldurulmada çok düşük bir enerji gerektirir. Fakat yakıtın dışarıya salınması için tekrar enerji harcanır. İlk başta sorun olarak görülen bu enerji düşük sıcaklıkta metal hidrür depolanması için yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanmasıyla bu durum avantaja dönüştürülebilir. Düşük sıcaklık yerine kullanılabilen ve daha hızlı hidrojen üretimine olanak sağlayan yüksek sıcaklık yönteminde metal hidrür depolaması tekniği daha ucuz olmaktadır. Fakat aracın enerji gereksiniminin yarısı kadar bir enerji bu sefer metalden hidrojeni geri kazanmak için harcanması gerekir (Kayfeci 2011)

Günümüzde ticari olarak kullanılabilen metal hidrür tüpler mevcuttur. Bu sisteme göre oda sıcaklığından yüksek değişik sıcaklıklarda hidrojen metal veya metal alaşımları üzerine gönderilerek metal hidrürlerin oluşturulması sağlanır.

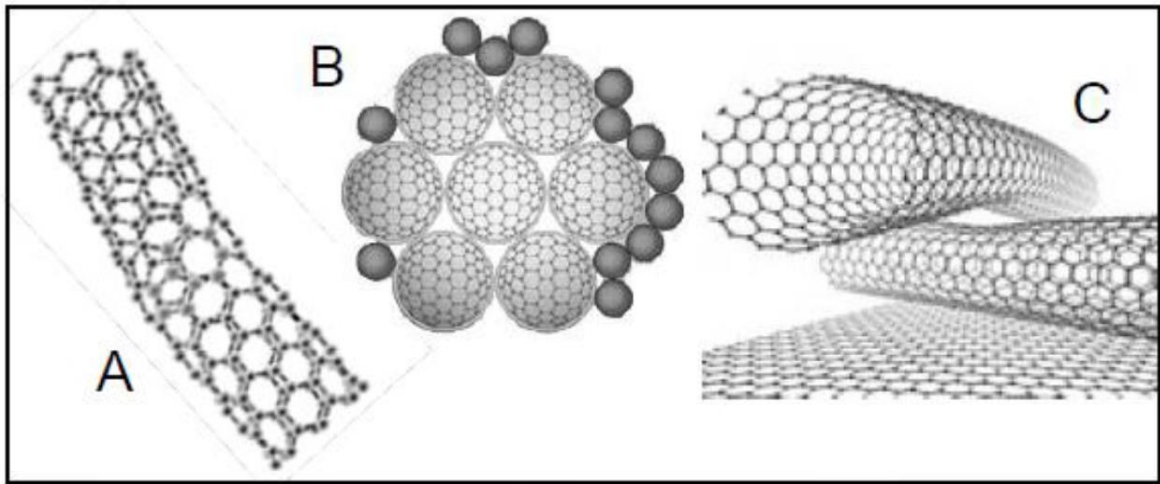


Şekil 1.7. Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi (Kayfeci 2011)

Metal veya alaşımlarıyla hidrojen depolama iki farklı ortamda olmak üzere üç çeşit olabilir. Bu çeşitler, alaşımlı hidrojen depolama gaz ortamı ve elektrolitik ortamlarda katı çözelti fazı (alfa-fazı), yüzeye tutunma fazı ve hidrür fazı (beta-fazı) şeklinde sınıflandırılabilir (Schlopbach ve Zuttel 2001).

1.5.5. Karbon Esaslı Depolama

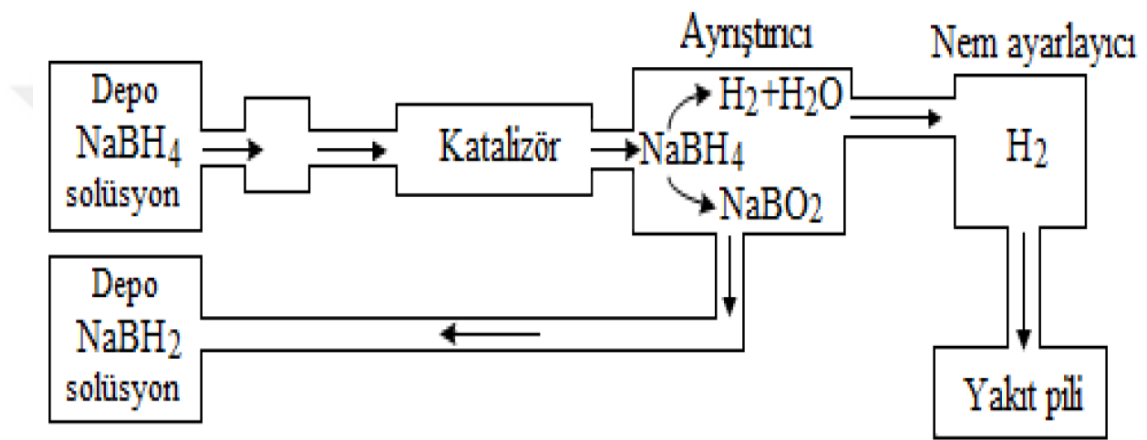
Karbon esaslı depolama; nanofiberli yapılar, fullerenler ve nanotüpler gibi çok küçük yapıları farklı tür karbonların ve bazı karbon yapılarının hidrojen depolanmasında kullanılan adsorplayıcılardır. Bu yöntemde kullanılan karbon yapıları içerisinde karbon siyahı daha ucuz ve çok miktarlarda üretilme olanağı sunduğundan daha avantajlıdır. Diğer bir yapı olan karbon nanotüpler, tüpler şeklinde hidrojen depolamada kullanılan dizilmiş grafit tabakalarıdır. Bu tabakaların çapları birkaç nanometre ile 20 nanometre arasında, boyları ise mikron seviyelerinde olmaktadır. Ayrıca çeşitli ilavelerle meydana getirilen, örneğin alkali-ilaveli (Li-K) nanotüpler de hidrojen depolamada kullanılmaktadır. Bu yöntemde hidrojen, nanotüplerde kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde depolanmaktadır. Fiziksel olarak depolama esnasında hidrojen molekülleri zayıf van der waals kuvvetlerinin etkisiyle depolanmaktadır. Fiziksel olarak depolanan hidrojen bu zayıf kuvvetlerin kaldırılmasıyla geri kazanılır. Fiziksel depolama tekniğinde, depolama ve geri kazanma işlemleri aralıklarla tekrarlanabilir. Kimyasal depolamada ise, hidrojen atomları ve karbon yapıları arasında kovalent bağlar oluşur. Kovalent bağla bağlanan hidrojenin tekrar geri kazanılması için yüksek sıcaklıklarda bu bağların kırılması ile mümkündür. Bu konuda şimdiye kadar yapılan çalışmalar kapsamında karbon nanotüplerde kütüce yüzde 4-14 arasında hidrojen depolanabilmektedir. Depolanan bu hidrojenin ne kadarının kimyasal ne kadarının fiziksel bazlı olduğu henüz tam olarak bilinmemektedir. Karbon nanotüplerde depolanan hidrojen kapasitesi, nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), nano tüplerin kapalı veya açık olması durumuna, nanotüplerin ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu) ve nanotüplerin yüzey aktifliklerine göre değişmektedir. Hidrojen depolama amacıyla kullanılan farklı karbon nanotüp görünümüleri Şekil 1.8'de verilmiştir (Beşergil 2009).



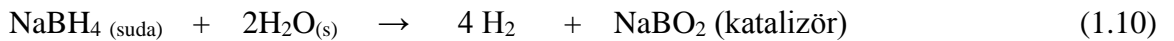
Şekil 1.8. Karbon nanotüplerde hidrojen depolanması (Şimşek 2013)

1.5.6. Sodyum Borhidrür Esaslı Depolama

Sodyum bor hidrür esaslı depolamada, basınçlı depolama ve katı haldeki depolama yöntemlerinden farklı olarak depolamalar katı olmakla birlikte, hidrojenin ayrışma(hidroliz) tepkimesi sıvı halde olmaktadır. Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki tepkimeye göre (Denklem 1.10) hidrojenini vermekte ve sodyum meta borata dönüşmektedir. Bu dönüşüm Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Kayfeci 2011). Tepkimenin katalizör varlığında gerçekleşiyor olması, tepkimenin kontrol edilmesini ve istenilen şekilde yürütmesini sağlamaktadır. Bir diğer önemli avantajı sodyum borhidrür yanında su moleküllerinden de hidrojen elde edilmesidir.



Şekil 1.9. Sodyum bor hidrür esaslı hidrojen depolama (Güvendiren vd. 2002)



Denklem 1.10'da görüldüğü gibi tepkime sonucunda elde edilen hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojen miktarının iki katıdır. Bu da NaBH₄'te mevcut hidrojene eşit miktarda hidrojenin, sudan da elde edildiğini göstermektedir. Denklemde verilen tepkime ekzotermiktir. Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın başta gelen en önemli üstünlüğü olarak depolanan hidrojenin yanında bu hidrojen kadar sudan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesidir. Geri alımın katalizör varlığında olması ve tepkimenin kolaylıkla kontrol edilebilmesi bir diğer önemli üstünlük olarak sayılabilir. Tepkimenin sulu ortamda gerçekleşiyor olması, çözeltinin alevle temas etmesi halinde bile güvenli olmasını sağlamakta, sadece katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır. Sistemin en büyük dezavantajı açığa çıkan NaBO₂'nin başka bir ortamda NaBH₄'e geri dönüştürülmesi gerekliliğidir. Şu anda bu dönüşüm yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Fakat bu konudaki çalışmalar alternatif enerji arayışlarının hızlanması ile birlikte kısa zaman içinde yeni ve daha

düşük maliyetli yöntemlerin geliştirileceğini göstermektedir. Bu sıkıntının aşılmasıyla birlikte NaBH₄'te hidrojen taşıma ve depolamada vazgeçilmez duruma gelecektir.

1.6. Sodyum Borhidrür ve Özellikleri

Prof. HI Schlesinger ve Prof. HC Brown (1912 – 2004) NaBH₄'ü keşfeden bilim adamlarıdır. Prof. H.C. Brown “Bor İçeren Bileşiklerin Organik Sentezlerde Kullanımının Geliştirilmesi” çalışmasıyla 1979 yılında kimya dalında Nobel ödülü kazanmıştır. 1940 yılında Şikago Üniversitesinde kimyacı olan Schlesinger ve Brown’un Amerika Ulusal Savunma Komitesinin, uranyumun düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikleriyle ilgili bir incelemelerinde görev alması istenmiştir. Schlesinger ve Brown’un laboratuvarları o dönemlerde, alüminyum tetrahidroborat (Al(BH₄)₃) ve berilyum tetrahidroborat (Be(BH₄)₂) gibi elementlerin en uçucu bileşiklerinin sentezinde geniş bir tecrübeye sahipti. Aynı zamanda lityum tetrahidroborat (LiBH₄)’ da sentezlenmişti fakat uçucu olmayan tuz benzeri bir bileşikti. Galyum tetrahidroboratın (Ga(BH₄)₃) sentezi ise daha tam olarak başarıya ulaşmamış bir tasarı durumundaydı (Schlesinger vd. 1940, Schlesinger ve Brown 1940).

Daha sonra Ordu Muhabere Birliğinde, Prof. Brown ve grubunun NaBH₄'ün hidrojen üretimi konusunda gelecek vaat eden bir kimyasal olduğu konusunda bilgilendirdiğinde grubun dağılmasına karar verilmiştir. Fakat bu kimyasalı daha ekonomik şekilde üretecek bir yöntemin geliştirilmesi halen sürmektedir. NaBH₄'ün hidrojen taşıyıcı olarak askeri alanda kullanım potansiyelinin yüksek olduğu uzun süreden beri belirlenmiştir. Sivil uygulamalar için bu teknolojinin kullanımı da bu askeri araştırmaları temel almaktadır (Demirci ve Miele 2008).

1940’lı yıllarda keşfedilmiş olan NaBH₄'ün enerji taşıyıcısı ve hidrojen taşıyıcısı olarak geçmiş 20 – 30’ar yıllık üç döneme ayrılabilir (Şekil 1.10).

- ✓ keşfini takip eden parlak 20 yıllık dönem,
- ✓ daha durgun 30 yıllık dönem,
- ✓ araştırmaların yoğunlaştığı ve prototiplerin geliştirildiği mevcut dönem.



Şekil 1.10. Sodyum bor hidrür geçmişinin dönemleri (Demirci 2009)

Sodyum borhidrür üzerine literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde çeşitlilik arz ettiği görülecektir. Yapılan araştırmalar bileşiğin tepkime karakteristiği ve elektrot çeşitliliği, katalizör cinsi gibi etkenlerin bileşik yükseltgenme tepkimesi ve buna bağlı olarak hidrojen üretim performansına etkisi incelenmiştir. Sodyum borhidrür indirgen özellik gösteren bir metalik anhidrittir ve organik kimya sentezlerinde sıklıkla kullanılan bir bileşik olmuştur. Hidrojen enerjisine dair çalışmalar başladıkça, sodyum bor hidrürün hidrojen depolama kapasitesi de dikkat çekmiş ve enerji konusundaki çalışmalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır (Orbay 2013). Yapılan çalışmalar bileşiğin tepkime mekanizmasını inceleme ve gerçekleşen yükseltgenme tepkimesini çeşitli maddelerle katalizleme üzerine yürütülmüştür.

1.6.1. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

NaBH_4 , en dengeli alkali metal bor hidrürlerden biri olup, nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada kararlı bir yapı göstermektedir. Suyla reaksiyonu ile yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır. Suyun sıcaklığı, oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır (İnger vd. 2007). NaBH_4 'ün bir kısım kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.4'te verilmektedir.

Çizelge 1.4. Sodyum bor hidrürün kimyasal ve özellikleri (Bilici 2004)

Formülü	NaBH_4
Molekül ağırlığı	37.84 g/mol
Teorik H_2 içeriği	10.8 (kütlece %)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Erime Sıcaklığı	400 °C
Bozunma sıcaklığı	315 °C
Oluşum entalpisi	- 188.6 kJ/mol
Oluşum Gibbs enerjisi	- 123.9 kJ/mol
Entropi	101.3 j/mol.K

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılmasında NaBH_4 'ün tercih edilme sebepleri arasında; depolamada kütleli yüzde olarak hidrojen içerme oranı ve taşımada kolaylık sağlaması başta gelen önemli etkenlerdendir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, NaBH_4 'ün gravimetrik olarak yüksek oranda hidrojen içermesinden dolayı hidrojen depolama ve taşıma malzemesi olarak kullanılması gerektiği görülecektir. NaBH_4 kütlece %10.8 hidrojen içermekte ve bu değer,

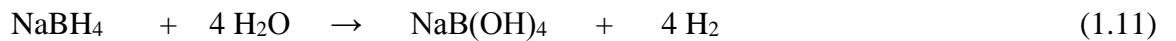
hidrojen depolamada kullanılan birçok bileşikten daha yüksek düzeydedir (Amendola vd. 2000a, Aiello vd. 1999, Kim vd. 2004). Gravimetrik depolama kapasitesi diğer metal hidrürlerden ve hacimsel depolama kapasitesi de sıvılaştırılmış ya da sıkıştırılmış hidrojenden daha yüksektir (Liu vd. 2009). Bütün bu etkenler sodyum bor hidrürün hidrojen taşıma ve depolamada tercih edilmesini gerekli kılıyor.

Sodyum borhidrürün çözünürlüğünde en çok kullanılan çözücü sudur. Susuz ortamda ise hidroksil ya da amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü, diğer çözücülerden farklı olarak sıcaklıkla azalmaktadır. Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda, kullanılan organik çözücüye eser miktarda su ya da düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilerek çözünürlük artırılabilir (Usta 2011).

Sodyum borhidrür, iyi bir hidrojen kaynağı ve çok iyi bir indirgeyici özellikte olmasından ötürü pek çok endüstriyel kullanım alanı bulunmaktadır. Sodyum bor hidrürün birçok kullanım alanından; selüloz ağartma, arıtım kimyasalları, fotoğrafçılık, metal yüzeylerin temizlenmesi ve metal yüzey işlemlerinde değerli metallerin kazanımı ayrıca atık sulardan ağır metallerin giderilmesi şeklinde sıralanabilir. Bu alanlardan sodyum borhidrürün, hidrojen taşıma/depolamak için üstünlüğünden dolayı, bu bileşiğin en çok araştırma konusu olmasını sağlamaktadır (İnger vd. 2007).

1.6.2. Sodyum Borhidrürün Kararlılığı

NaBH₄, termal olarak çok karardır ve ancak vakum altında 400 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH₄ havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşça bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale gelir. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur. NaBH₄'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması aşağıda verilen (Denklemler 1.11) hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır.



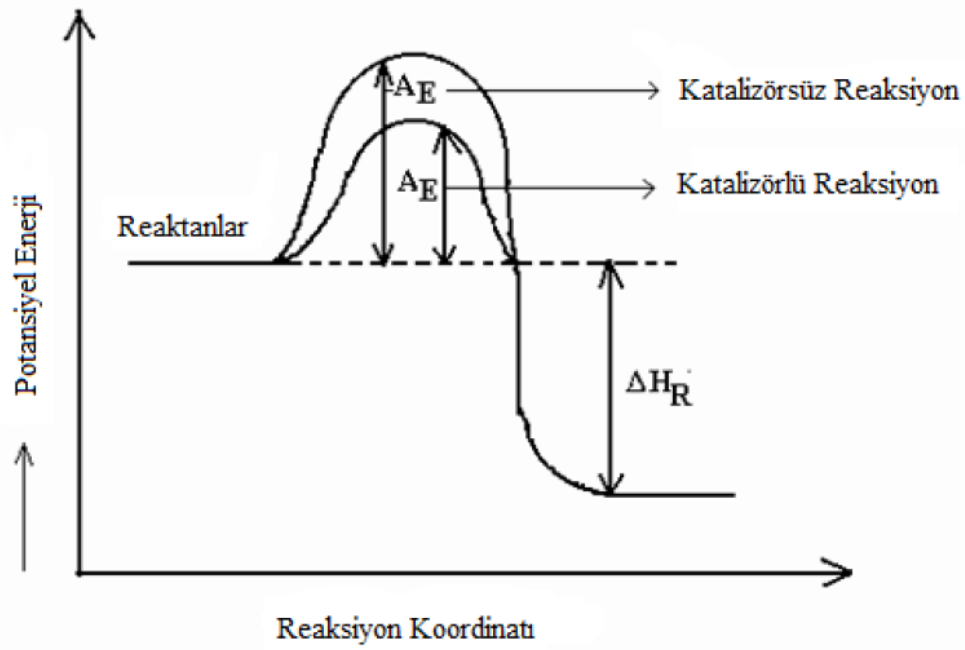
NaBH₄ bazik özellik gösterdiğinden dolayı yüksek derişim değerlerindeki çözeltileri daha karardır. NaBH₄'ün sudaki hidrolizi pH değerini yükseltmekte ve bozunma hızını azaltmaktadır. Sıcaklık yükselmesinden kaynaklanan NaBH₄'ün sulu çözeltilesindeki kararlılığının azalması, daha fazla kostik ilave edilerek veya NaBH₄ konsantrasyonu artırılarak engellenebilir. 12.9–13.8 gibi yüksek pH aralığındaki depolama koşullarında bozunma gözlenmez (Öztürk 2010). Belirtilen pH aralıklarında sodyum bor hidrür karardır. Kararlı olan sodyum bor

hidrürün hidrolizinde sadece katalizör etkin olarak rol almaktadır. Bu sayede katalizörün katalitik etkisi ölçülebilmekte karakteristik özellikleri yorumlanabilmektedir. Bu durum yine sodyum bor hidrürün hidrojen depolama ve taşımada sağladığı avantajlardandır. Yüksek sıcaklıklarda bile kararlı bir yapıya sahip olan sodyum borhidrür, yapısındaki hidrojenin katalizör varlığında hidroliz edilerek ayrılıyor olması, hidrolizde kullanılan katalizörün önemini arttırmaktadır.

1.7. Katalizörler

Katalizör bir kimyasal reaksiyonun hızını, yokluğunda ulaşılabilecek düzeyden daha yüksek değerlere taşıyan, bunu yaparken geçici olarak reaksiyonun bir parçası haline gelen bir eleman olarak tanımlanır. Bu tanımdaki anahtar sözcük “geçici”dir, araştırmalar katalizörlü bir tepkime başlamadan hemen önce reaktanlar ve katalizörün bir kompleks meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleksleşme sonucu ürünleri oluşturacak bir ara reaktif meydana gelir, substrat-katalizör kompleksi reaktanlar ve katalizör ile homojen bir şekilde aynı fazda, genellikle sıvı fazda oluşur. Ancak iki fazın ara yüzeyinde olduğu heterojen durumlar da vardır. Heterojen katalizlenmiş tepkimeleri ise genellikle gaz/katı veya sıvı/katı ara yüzünde katı bir katalizör sağlar. Sıvı/katı sisteminde gaz fazında bir reaktan bulunduğu katalizörlü tepkimelerde ise faz transfer problemlerini ortaya çıkarabilmektedir. Katalizörler tepkimelerin yalnızca hızını artırdıkları için termodinamik açıdan gerçekleşmesi mümkün olmayan koşullardaki reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayamazlar. Entalpi ve diğer termodinamik faktörler yalnızca reaktan ve ürünlerin bir fonksiyonudur, bir katalizör varlığı ile bu değerler modifiye edilemezler. Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisi, faz diyagramının doğası gibi kinetik faktörler ise katalizörden etkilenen karakteristiklerdir.

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin aşılması gereken kritik aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Bu enerji Şekil 1.11’deki gibi gösterilmektedir. Reaktanların ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Bu teoriye göre katalizörün görevi reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerji bariyerini aşağı düşürerek reaksiyonun hızını yükseltmektir (Fogler 2006).



Şekil 1.11. Katalizörlü reaksiyonların potansiyel enerjisi değişimi (Fogler 2006)

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılırlar. Katalizör ile reaksiyona girenler aynı halde bulunuyorsa, bu tepkimelerde görev alan katalizörler homojen katalizör olarak isimlendirilir. Heterojen katalizörlerde tepkimeye giren maddeler ve katalizör farklı hallerde olup, katalizör katı ya da karışımdır. Katalizörler genellikle katıdır; reaktanlar ve ürünler ise sıvı ya da gaz fazındadır. Heterojen katalitik reaksiyonlar, akışkan katı katalizörün ara yüzeyinde ya da bu ara yüzeye çok yakın noktalarda gerçekleşir (Fogler 2006, Campanati vd. 2003).

Katalizörlerin uzun süredir kullanımından dolayı bu konuda yeterli çalışma bulunmaktadır. Fakat yirmi yıldan öncesine dayanan bu çalışmalar daha çok büyük boyuttaki katalizörler için yapılmıştır. Büyük boyutlarda daha çok ısı transferi, kütle transferi ve reaksiyonlar incelenirken daha düşük boyutlarda tanecik boyutu ve geometrisinden kuantum yapısına kadar katalizör boyutuna göre inceleme derinleştirilebilir. Araştırmaların bu kadar derinleşmesi ile önceleri deneme yanılma ile yapılan optimizasyon işlemleri daha analitik bir yaklaşımla yapılmakta ve incelemelerin konuya olan katkıları göz ardı edilemeyecek boyutlara ulaşmaktadır. Boyut sınıflandırması kavramı bu tip ihtiyaçlardan dolayı doğmuştur. Boyut konusunda temel olarak kabul gören üç kavram vardır. Makro boyut (reaktör seviyesinde, 10 mm-10 m arasındaki reaktör çapları için), mini ve mikro boyut (partikül boyutu seviyesinde, 3 mm-10 nm arasında), nano seviye (katalizör aktif kısmı ve atom yapısı boyutunda, atom

seviyesinden birkaç nm arasında). Bu boyutların odaklandıkları kısımlar Çizelge 1.5'teki gibidir (Satterfield 1991, Liu 2007).

Çizelge 1.5. Farklı boyutlarda katalizör dizaynı ve mühendisliği (Liu 2007)

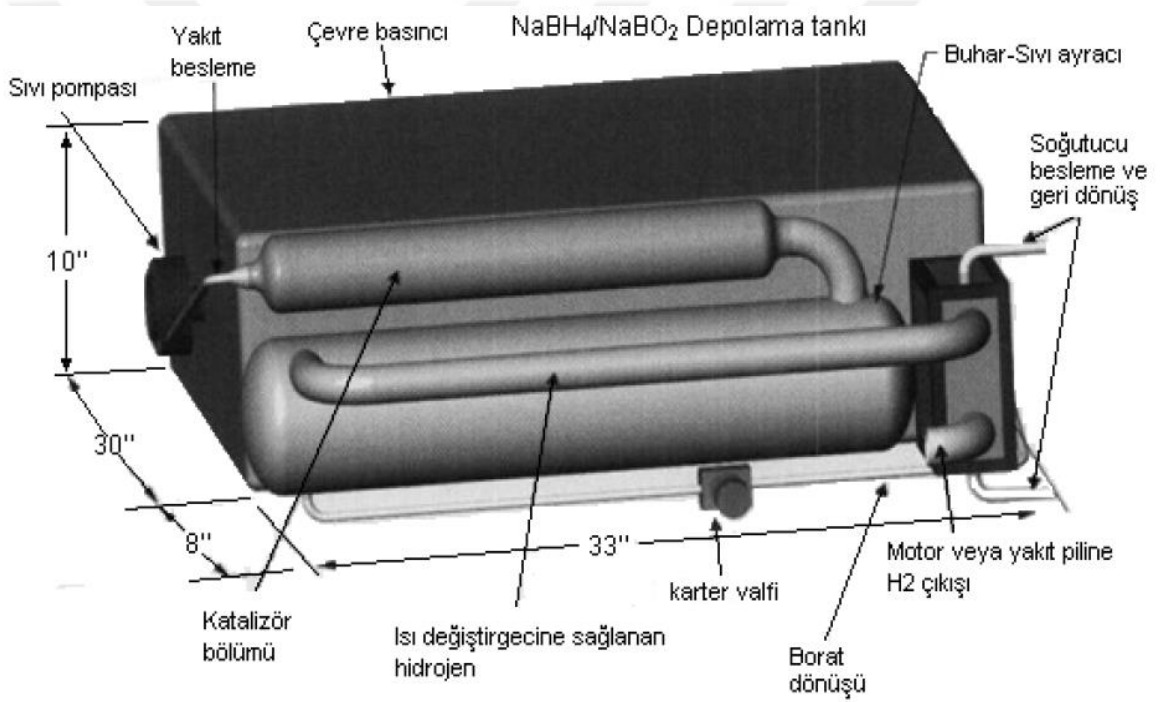
BOYUT	AMAÇ	MATERYAL YAKLAŞIMI	KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YAKLAŞIMI
MAKRO SEVİYE	Tüm dönüşüm performansı: ürün, verim, ömür	Katalizör yatak yapısı, paket yapısı, bağ koparma gücü, yıpranma	Hidrodinamikler ve basınç düşüşü, yığın kütle ve ısı transferi, reaktör modeli
MİNİ MİKRO SEVİYE	Kullanıldığı reaksiyonda etkinlik faktörü	Katalizör şekli ve formu, katalizör dağılımı, gözenek boyutu ve dağılımı	Gözenek difüzyon kütle transferi, reaksiyon kinetikleri
NANO SEVİYE	İç katalitik aktivite ve seçicilik	Katalizör kompozisyonu, aktif yapı veya konfigürasyon	Kuantum kimyası hesaplama, moleküler reaksiyon dinamikleri ve yeni bilimler

Katalizör tercih edilirken yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olmak üzere iki temel yaklaşım göz önüne alınabilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda çok boyutlu yaklaşım sayesinde katalizör pozisyonu ve reaktör/reaksiyonla ilişkisi temel alınır. Pilot tesis ve araştırma laboratuvarlarında daha çok benimsenen yaklaşımda ise katalizör aktivitesi ve seçiciliği hakkında olgular elde edilebilir. Bu konu daha çok belli katalizörleri olan operasyonları iyileştirme ve inceleme üzerine kuruludur. Aşağıdan yukarı yaklaşımda ise yola çıkış noktası katalizör olup, seçiciliği ve etkinliğinin belirli bir yapısı bilinen katalizör kullanılarak ürün elde edilmesi yoluna gidilir. Teknolojideki gelişmelerin büyük bir hız kazandığı çağımızda katalizörlerde de büyük gelişim ve ilerleme olmuştur. Fakat katalizör yapısı ve kompozisyonu hakkında hala bilinmeyen pek çok şey vardır. Özellikle katı katalizörlerde tek bir taneden oluşan katalizör ile homojen veya büyük kristalin bir katalizörün etkinlikleri arasında büyük farklar vardır. Bu yüzden nano boyutta materyal hazırlama ve karakterizasyon araştırmalarının ilerlemesi ve boyut atlaması doğrultusunda kaçınılmaz olmuştur. Bu amaçla moleküler reaksiyon dinamikleri ve kuantum kimyası hesapları araç olarak kullanılarak reaktör ve partikül boyutunda katalizör araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir (Figen 2012).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Sodyum Bor Hidrür Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler

Sodyum Bor Hidrürden oda koşullarında, teorik olarak bileşikteki hidrojen miktarının az bir kısmından hidrojen üretilmektedir. Hidroliz tepkimesi sadece katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. Hidrolizde hidrojen üretimini hızlandırmak için çok sayıda katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır ve halen yapılmaya devam edilmektedir. Tepkime ürününün yeniden NaBH_4 e dönüştürülmesi ve depolama sistemlerinin oluşumuna yönelik enerji döngüsü oluşturulmuştur (Çakanyıldırım ve Gürü 2008, Sharke 2002). Bu döngü Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

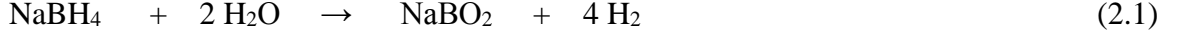


Şekil 2.1. Bor hidrür esaslı hidrojen dönüşüm süreci (Kayfeci 2011)

Sodyum borhidrür hidrolizine yönelik katalizör üretimine literatürde bulunan ilk çalışmalar arasında pahalı soy metallerin, çeşitli alaşım elektrotların kullanıldığı denemelerle başlandığı gözlemlenmektedir. Bu durum maliyet artışına sebep olduğu için bunun yerine daha ekonomik Al, Co, Ni, TiO_2 gibi maddeleri içeren katalizör üretimine son zamanlarda ağırlık verilmiştir. Bu konudaki çalışmalar sodyum bor hidrürün ilk defa senteziyle başlayıp, devam edilmektedir.

Schlesinger ve Brown 1945'de alkali metal borhidrürlerin hazırlanmasına yönelik bir yöntemi açıklamışlardır. Bu çalışmada, sodyum borhidrürün suda çok yüksek çözünürlüğe sahip

olduğunu ve 400 °C'ye kadar kararlı olduğunu ve Nikel sülfatın nikel borür, (Ni₂B) haline indirgenmesi gibi metal tuzlarını metalik formlarına indirgemekte kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Schlesinger ve Brown (1953) daha sonra, sodyum borhidrür çözeltilerinden hidrojen gazı üretilmesinde kullanılabileceğini gösterdikleri bir çalışmalarını yayınlamışlardır. Sodyum borhidrür aşağıdaki tepkimeye göre su ile,



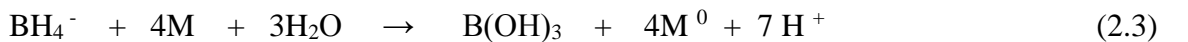
veya alkali borhidrür çözeltisinde;



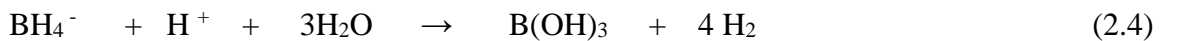
eşitliğine göre reaksiyona girer.

Schlesinger ve Brown (1953) metaborat (BO₂⁻) iyonunun oluşumunun hidroliz çözeltisini alkali hale getirdiğini ve çok hızlı bir biçimde reaksiyonu yavaşlattığını tespit etmişlerdir. Daha sonra, hidroliz işlemi hızlandırmak için çeşitli asitlerin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, hidroliz reaksiyonunu hızlandıran metal tuzlarının da kullanılabileceğini belirtmişlerdir. FeCl₂, CoCl₂, MnCl₂, NiCl₂ ve CuCl₂ tuzlarını, NaBH₄ çözeltisi ile indirgemiş ve oluşan siyah çökeltilerin hidroliz reaksiyonunu katalizlediğini göstermişlerdir. CoCl₂ denenen tuzlar arasında en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiş ve ayrıca diğer çökeltilere göre en yüksek katalitik aktiviteye sahip çökeltiyi oluşturmuştur. Çökeltilerin piroforik özellikte oldukları tespit edilmiş ve bu nedenle oksitlenmesini engellemek için özen gösterilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Sodyum bor hidrür hidrolizi esnasında reaksiyon ara ürünü oluşumunu gözlemlenmiş ve bu ara ürünü BH₃OH⁻ olarak tanımlamıştır. Sodyum bor hidrürün hidrolizi için iki adet psödo birinci derece reaksiyon şeması geliştirilmiştir (Öz 2010).

Bu mekanizma daha sonra, tampon ve tampon olmayan asitlerin hidroliz üzerine etkilerini inceleyen, Kaufman ve Sen tarafından tekrardan düzenlenmiştir. Kaufman ve Sen, ayrıca hidroliz reaksiyonu için, geçiş metalleri katalizörleri ve bunların tuzları için de reaksiyon mekanizması geliştirmiştir. Metal tuzlarının katalizlediği reaksiyonlar metal ve asit katalizörleri ile aynı özellikleri göstermiştir. Bunun sebebi, indirgeme reaksiyonu esnasında proton oluşmasından kaynaklanmaktadır (Kaufman ve Sen 1985).



Buna göre indirgeme aşağıdaki reaksiyon üzerinden sonuçlanır:



Genel olarak sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanılan katalizörler ve özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi literatür incelendiğinde ağırlıklı olarak; platin, rutenyum, kobalt ve nikel bazlı katalizörlerle yapılan çalışmaların ağırlıkta olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan çeşitli katalizörler ve kullanım koşulları

Katalizörün Adı	T (°C)	C _{NaBH₄} (%)	C _{NaOH} (%)	Hidrojen Üretim Hızı [ml/(dak.g)]	Eakt. (kJ/mol)	Kaynak
CoB	20	20	5	875	64.87	(Jeong vd. 2007)
RuB	20	20	5	1637	-	(Jeong vd. 2007)
CoB	-	20	5	2400	-	(Jeong vd. 2007)
%5 Ru/IRA-400	32.5	7.5	-	601	-	(Amendola vd. 2000b)
%5 Ru/IRA-400	40	7.5	-	1098	-	(Amendola vd. 2000b)
CoB	15	2	5	2970	-	(Wu vd. 2005)
CoB/Ni Köpük	20	25	3	7200	-	(Lee vd. 2007)
CoB/Al ₂ O ₃	30	5	5	220	32.63	(Ye vd. 2007)
Co/Aktif karbon	-	5	5	-	45.64	(Ye vd. 2007)
Co-P/Cu	30	10	1	954	-	(Cho ve Kwon, 2007)
Pt/C	-	10	5	29,6	-	(Bai vd. 2006)
Pt/LiCoO ₂	25	10	5	2700	70.4	(Liu vd. 2008)
Ru/LiCoO ₂	25	10	5	3000	68.5	(Liu vd. 2008)
Ru-IRA/400	25	20	10	199	47	(Amendola vd. 2000b)
Co-W-B/Ni köpük	30	20	5	15000	29	(Dai vd. 2008)
NiB	60	10	5	1289	-	(Walter vd. 2008)
CoB	60	5	5	6000	-	(Walter vd. 2008)
Ru	60	5	5	18596	-	(Walter vd. 2008)

2.1.1. Platin Bazlı Katalizörler

Platin bazlı katalizörlerde sadece platinden oluşan katalizör kullanıldığı gibi, platin yanında diğer maddelerle desteklenen katalizörlerinde kullanıldığına literatürde sıklıkla görülmektedir. Pt bazlı

katalizörlerin, TiO_2 , CoO ve LiCoO_2 gibi farklı materyallerin üzerine desteklenmesi ile yapılan çalışmalarda Pt-LiCoO_2 katalizörünün diğerlerine kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Bu çalışmanın ardından aynı grup, gravimetrik hidrojen yoğunluğunu arttırmak için; Pt-LiCoO_2 katalizörü, NaBH_4 , stokiyometrik oranda su varlığında ve H_2 basıncında deneyler gerçekleştirmişler ve şaşırtıcı bir biçimde artan basınç ile verimin arttığı sonucuna ulaşmışlardır. 0.6 MPa H_2 basıncının üzerinde neredeyse teorik H_2 verimine ulaşabileceğini bulmuşlardır. Kojima ve arkadaşlarına ait bir başka çalışmada ise bal peteği şeklindeki monolit yapıların üzerine Pt-LiCoO_2 katalizörü ile kaplamışlar ve sürekli sistem çalışarak 10 kW ölçekli yüksek saflıkta hidrojen üretebilen bir hidrojen üretici geliştirmişlerdir. Sistem, NaBH_4 yakıt tankı, pompa, yan ürün NaBO_2 depolama tankı, ayırıcı ve hidrür reaktöründen oluşmaktadır. Sistemde kullanılan çözeltilerin gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu, sırasıyla %2 ve 1.5 kg/100 L olacak şekilde ayarlanmış ve en yüksek hidrojen üretim hızı olarak 120 mL/dakika değerine ulaşılmıştır (Kojima vd. 2004a, 2004b).

Farklı destek materyallerinin kullanılmasının etkilerini görmek amacıyla IRA-400 anyonik reçine ve LiCoO_2 üzerine Pt ve Ru desteklenmiştir. LiCoO_2 'in destek materyali olarak kullanılmasının daha iyi sonuçlar verdiği, Pt ve Ru'nun beraber kullanılmasıyla hazırlanan katalizörlerin Pt ve Ru'nun ayrı ayrı kullanılmasına göre daha hızlı hidrojen ürettikleri ve ayrıca %10 NaBH_4 derişimden daha yüksek derişimlerinde hızın düştüğü tespit edilmiştir (Krishnan vd. 2005).

Simagina ve arkadaşları farklı metallerin ve destek materyallerin hidrojen üretimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında metal olarak Rh, Pt, Ru ve Pd; destek materyali olarak ise Al_2O_3 , karbon, TiO_2 ve LiCoO_2 kullanmışlardır. 200 rpm ve üzerindeki hızlarda reaksiyon hızının karıştırma hızı ile etkilenmediğini ve buna bağlı olarak reaksiyonun dış difüzyon sınırlamalarından etkilenmediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Al_2O_3 üzerine desteklenmiş ve %1 Pt içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kullanılan metaller aktiflik açısından $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Pd}$ şeklinde sıralanmıştır. Platinin desteklendiği materyallere göre katalizörün aktifliği sıralandığında ise; $\text{LiCoO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{karbon} > \text{Al}_2\text{O}_3$ elde edilmiştir (Simagina vd. 2008).

Ersöz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda kullanılan katalizör, emdirme yöntemi ile hazırlanmış Pt-LiCoO_2 katalizörüdür. Katalizör destek malzemesi olan LiCoO_2 katı hal tepkimesi ile hazırlanmıştır. 500-700 °C arasında kalsine edilen katalizörlerin benzer hidrojen üretim hızlarına sahip oldukları daha yüksek sıcaklıklarda ise hızın düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, azalan NaBH_4 ve NaOH miktarlarıyla hidrojen üretim hızları artmıştır (Ersöz vd. 2007).

2.1.2. Rutenyum Bazlı Katalizörler

Platin bazlı katalizörler gibi Ru bazlı katalizörler de farklı şartlarda incelenmiş ve katalitik etkinliğine bakılmıştır. Amendola ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada anyonik ve katyonik reçineler üzerine %5 olacak şekilde Ru tutturulmuştur. %20 NaBH₄ ve %10 NaOH içeren çözelti ile yapılan H₂ üretim performansı deneylerinde, anyonik reçineler, katyonik olanlara göre daha iyi sonuç vermiştir. A-26 ve IRA-400 isimli anyonik reçineler ile en yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşılmıştır. Çalışmada, NaBH₄ hidrolizinin, reaksiyonunun ilk aşamasında yüzey reaksiyonu olarak gerçekleştiği ve Ru katalizörler üzerine BH₄⁻ adsorpsiyonu ile oluştuğu ve sıfırıncı dereceden kinetiğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çok düşük NaBH₄ derişimlerinde (%0.1) dahi sıfırıncı dereceden reaksiyon gözlenmiştir (Amendola vd. 2000b).

Sol jel metodu ile hazırlanmış olan sülfatlanmış zircon üzerine ağırlıkça %0.5-4 aralığında Ru tutturulan bir çalışmada; NaBH₄, NaOH ve Ru derişimlerine göre reaksiyon dereceleri incelenmiş ve çalışılan deney koşullarında $r=k.[NaBH_4]^{0.23} [NaOH]^{-0.35} [Ru]^{1.27}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca; %1 Ru içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. %4 Ru-SZ katalizörünün kullanıldığı deneyde 24 °C sıcaklıkta en iyi değerlere ulaşılmış ve katalizör başına 0.36 L.H².dak⁻¹.gr⁻¹, Ru başına ise 9.1 L.H².dak⁻¹.g⁻¹ değerine ulaşılmıştır (Demirci ve Garin 2008).

Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında karbon üzerine tutturulmuş Ru katalizörler ile NaBH₄ hidrolizinin detaylı bir kinetik incelemesi yapılmıştır. Deneysel veriler düşük sıcaklıklarda sıfırıncı dereceden kinetik davranışı gösterirken yüksek sıcaklıklarda birinci dereceden kinetik davranış göstermiştir. Deneysel gözlemlere göre bir kinetik model geliştirilmiştir. Buna göre reaksiyon iki önemli basamaktan oluşmaktadır: sodyum bor hidrürün yüzeye adsorplanması ve adsorplanan parçacığın katalizör yüzeyindeki reaksiyonu. Bu basamaklar Langmuir-Hinshelwood modeline göre birleştirilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hızları yardımıyla Arrhenius grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi 66.9 kJ/mol olarak tespit edilmiştir (Zhang vd. 2007).

2.1.3. Kobalt Bazlı Katalizörler

Platin ve rutenyum bazlı katalizörler NaBH₄ ten hidrolizle hidrojen elde edilmesinde maliyet arttırıcı özellik gösterdikleri için son zamanlarda Co ve Ni gibi daha bol ve ucuz karakterli katalizör üretimine literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Co bazlı katalizörler kullanılarak sürekli sistemlerde hidrojen üretimi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda Co bazlı katalizörler gözenekli Ni köpükler üzerinde hazırlanmış ve sistemden 400 W gücündeki PEM yakıt hücresini

çalıştırabilecek şekilde 120 dakika boyunca >6.5 L/dak hız ile hidrojen üretilmiştir. Sürekli sistemin çalışma koşulları optimize edilmiş ve %20 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren çözelti ile 17.5 mL/dak akış hızının en uygun çalışma koşulu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, NaBH₄ derişiminin arttırılmasının çözeltinin viskozitesini arttırması sebebiyle hidrojen üretim hızını düşürdüğü söylenmiştir (Kim vd. 2007).

Jeong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Co kaynağı olarak CoCl₂ ve CoSO₄ kullanılmasının ve 130, 250 ve 450 °C’de kalsinasyon yapılmasının etkileri incelenmiştir. Co kaynağı olarak CoCl₂ tuzunun kullanılması ve 250 °C’de kalsinasyon yapılması ile en yüksek hidrojen üretim hızı 2400 mL/dak.g katalizör değeri elde edilmiştir. Ayrıca makalede, kalsinasyon sıcaklığının arttırılması ile CoB, Co₂B, Co₃B ve Co₃O₄ yapılarının kristallenmesinin arttırdığı; fakat Co₃O₄ bileşiminin sodyum borhidrürün hidrolizlenmesinde hiçbir aktivite göstermediği belirtilmiştir. Co bazlı katalizörlerle yapılan bir başka çalışmada da kobaltın bor ile alaşımlanmasının kobalt oksidasyonunu kısmen de olsa engellediği ve bunun sonucunda aktif bir katalizör olarak davrandığı tespit edilmiştir (Jeong vd. 2007).

Wu ve arkadaşlarının çalışmasında 90, 300, 500 ve 700 °C’de kalsinasyon yapılmasının etkileri incelenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda; 0.4 mol/L CoCl₂ çözeltisinin, %5 NaBH₄ ve %10 NaOH içeren çözelti ile indirgenmesi ile hazırlanan katalizörlerdeki metalik Co içeriğinin artan kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir. En yüksek yüzey alanı değeri olan 32 m²/g’ a, 300 °C’de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizörde ulaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile yüzey alanında ciddi bir düşme gözlenmiştir (Wu vd. 2005).

2.1.4. Nikel Bazlı Katalizörler

Nikel, kobaltta olduğu gibi hidrojen üretiminde maliyet artışına sebep olan platin ve rutenyum gibi maddelere alternatif olarak tercih edilen katalizörlerdendir. Nikel ile ilgili farklı şartlarda katalizörler sentezlenmiştir. Metin ve Özkar sulu çözeltide nikel (II) asetilasetonatın sodyum borhidrür ile indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiş nikel(0) nanoküpleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanmışlar ve reaksiyonun katalizör derişimine göre birinci dereceden, substrat derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri katalizörlerin ilgili reaksiyon için saf nikel katalizörlere ($E_{akt} = 73$ kJ/mol) göre daha düşük aktivasyon enerjisine ($E_{akt} = 54$ kJ/mol) sahip olduğunu bulmuşlardır (Metin ve Özkar 2007)

Bir başka çalışmada ise filament halindeki Ni, polimerik yapı ile karıştırılarak Ni köpük adı verilen katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin dayanıklılığı incelenmiş ve 200

döngü sonrasında katalizör yüzeyinde bazı birikmelerin olduğu ve H₂ üretim hızlarının düştüğü tespit edilmiştir. Yapılan XRD ve XPS analizlerinde bu yapıların Na₂B₄O₇·10H₂O, potasyum borat bileşiği (KBxOy) ve bor oksit olduğu görülmüştür. Kim ve arkadaşları bir başka çalışmada ise polimerik yapılar ile Ni, filament halindeki nikel ve kobalt karıştırılmış ve elde edilen katalizörler birbirleri ile karşılaştırılmıştır. En yüksek H₂ üretim hızı kobalt ile hazırlanan katalizörde, daha sonra ise sırasıyla filament halindeki nikel ve nikelde elde edilmiştir. Bunun üzerine Filament nikel ile kobalt karıştırılarak denemeler yapılmış ve %20 oranında filament nikelin kobalt ile karıştırılmasının hidrojen üretim hızını daha da arttırdığı tespit edilmiştir (Kim vd. 2004)

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ni ve Co bazlı katalizörlerin performanslarını incelemiştir. Ni katalizörler için dört farklı Ni kaynağı ile denemeler yapmışlar ve en yüksek hidrojen üretim hızına Raney Ni ile yapılan çalışmada ulaşmışlardır (Liu vd. 2006)

2.2. Katalizör Etkinliğine Çözücü Ortamı Etkisi

Katalizörlerin hazırlanma prosedürleri literatürlerde incelendiğinde; katalizörler genel olarak saf su içerisinde 0–5 °C aralığında, inert bir gaz ortamında (bu gaz genellikle N₂ olmaktadır) indirgenirler. Daha sonra yine inert bir gaz ortamında etüvde kurumaya bırakılır (Liu ve Li 2008, Şahin vd. 2010). Son zamanlarda yeni bir yöntem olarak katalizör sentezi esnasında çözücü ortamının değiştirilmesiyle katalizörün katalitik aktivitesinin artırılması sağlanmıştır. Bu amaçla kullanılan çözücüler; metanol, etanol, propil alkol gibi çözücülerdir (Shen vd. 2013, İzgi vd. 2016).

Şahin ve arkadaşları CoB katalizörünü saf su, metanol, etanol ve propil alkol ortamlarında sentezleyerek, katalitik aktivitelerini incelememişlerdir. Katalizör etkinliğinin; metanol > saf su > etanol > propil alkol şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. İzgi ve arkadaşları Co-Cu-B katalizörünün metanollü ve saf su ortamındaki katalitik aktivitesini incelemiş ve metanollü ortamdaki katalizör etkinliğinin saf su ortamına göre daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Şahin ve arkadaşları Co-B-TiO₂ katalizörünün saf su ve metanollü ortamdaki katalitik etkinliğini incelemiş ve metanollü ortamda sentezlenen katalizörün saf su ortamına göre daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir (Şahin vd. 2016).

Yeni bir konu olan katalizör sentezinde çözücü ortamı etkisi bu çalışmamızda da incelenmiştir. Bu çalışmada Co-B, Co-B,TiO₂ ve Ni-B katalizörlerinin saf su, metanol ve etanol ortamlarında sentezlenerek, katalitik aktiviteleri incelendiğinde katalizörlerin etanollü ve

metanollü ortamdaki sentezlerinin saf su ortamındaki sentezine göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür.

2.3. Katalizör Etkinliğine Plazma Etkisi

Katalizör sentezinden sonra katalizörlerin katalitik etkilerinin artırılmasına yönelik yeni uygulamalar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar katalizörün; sol-jel olarak kaplanması, kalsine edilmesi, mikrodalgaya ya da plazmaya tabi tutulması şeklinde sıralanabilir. Plazma bu yöntemlerden biri olup, katalizör etkinliğini önemli ölçüde arttırmaktadır (Chun vd. 2009, İzgi vd. 2016).

İzgi ve arkadaşları sentezledikleri Co-Cu-B katalizörüne Argon, CO₂ ve N₂ gazları ortamında plazma uyguladıklarında her üç ortamda da katalizör etkinliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. N₂ ortamındaki plazma etkisinin fazla olmasından dolayı N₂ ortamında plazma süresini incelemişlerdir. 15 dakika N₂ ortamında uygulanan plazmanın en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

Şahin ve arkadaşları çalışmalarında Co-B-TiO₂ katalizörünü sentezledikten sonra farklı gaz ortamlarında katalizörü plazmaya tabi tutmuşlardır. Farklı gaz ortamında uyguladıkları plazma için en iyi etkinin N₂ ortamında olduğunu belirlemişlerdir (Şahin vd. 2016). Daha sonra zaman etkinliğine bakıldığında yine en iyi etkinin on dakikalık plazma olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonuçlar katalizörlerin sentezlendikten sonra katalitik aktivitelerinin artırılabilirliğini göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında çözücü ortamları farklı olmak üzere üç çeşit katalizör sentezlendi. Bu katalizörler; Co-B, Co-TiO₂-B ve Ni-B katalizörleridir. Bu katalizörlerden Co-B, Co-TiO₂-B katalizörleri normal ortam ve metanollü ortamlarda sentezlendi. Ni-B katalizörü ise normal ve etanollü ortamlarda sentezlendi. Katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Sentezleme işleminden sonra bu katalizörlerin plazma ortamındaki etkinlikleri farklı gazlar (Ar, CO₂ ve N₂) varlığında incelendi.

Çizelge 3.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar ve Tüpler	Markası
Cobalt Klorür (CoCl ₂ ×6H ₂ O)	Merck -102539
Nikel Klorür (NiCl ₂ ×6H ₂ O)	Merck-106717
Titanyum Oksit (TiO ₂)	Merck -100808
Metanol	Merck -106008
Etanol	Merck -100983
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck -106462
Sodyum Bor Hidrür (NaBH ₄)	Merck -806373
Yüksek Saflıkta Azot Gazı	HABAŞ
Argon Gazı	HABAŞ
CO ₂ Gazı	HABAŞ

Katalizörlerin işlem görmemiş halleri ile farklı gaz ortamında, plazma uygulanmış hallerinin karakterizasyonunu belirlemek üzere, katalizörlerin BET, EDS, SEM, XRD ve FT-IR analizleri ayrı ayrı yapıldı. Sodyum bor hidrürden farklı sıcaklıklarda hidrojen üretimine yönelik elde edilen değerler kullanılarak sentezlenen katalizörlere yönelik tepkime dereceleri aktivasyon enerjileri ve Arrhenius eşitlikleri belirlendi. Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimine yönelik olarak hidrolizi etkileyen NaOH etkisi, NaBH₄ miktarı etkisi, plazma etkisi, sıcaklık etkisi ve katalizör miktarı etkileri gibi parametreler ayrı ayrı incelendi.

3.1. Katalizör Sentezleri

Tez kapsamında sentezlenen; Co-B, Co-Ti-B, Ni-B katalizörlerinin saf su ve farklı çözücü ortamlarındaki sentezlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve sentezleme aşamaları aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Saf su Ortamında Co-B-TiO₂ Sentezi

Saf su ortamında Co-B-TiO₂ sentezinde kullanılan kimyasal madde ve oranları;

- 2 g CoCl₂×6H₂O,
- 1 g TiO₂,
- 1 g sitrik asit,
- Yukarıdaki maddelerin karışımını hazırlamak için 50 mL saf su,
- Kütlece %2.5 NaBH₄ çözeltisinden 50 mL,

şeklindedir.

Saf su ortamında Co-B-TiO₂ sentez aşamaları;

Öncelikle indirgenmede kullanıma uygun bir erlen belirlenir. Bu erlene yukarıdaki kimyasallar eklenir. Ayrıca manyetik karıştırıcı katılarak 50 mL saf su eklenir. Oluşturulan karışım 50 °C de 300 RPM’de bir saat karıştırılır. Bir saatlik karıştırmanın sonunda karışımın sıcaklığı 5 °C olacak şekilde soğutulmak üzere, karışım buz banyosuna alınır. Bu esnada NaBH₄’ün %2.5’luk 50 mL çözeltisi hazırlanır. 5 °C’ ye soğutulmuş karışıma %2.5’luk NaBH₄, N₂ ortamında damlatılarak katalizör indirgenir. Katalizör sentezinin indirgenmesine ilişkin görsel Şekil 3.1’de verilmiştir. İndirgenmenin ardından karışım süzülür. Süzülen karışım alkolle yıkanarak su molekülleri ortamdaki uzaklaştırılır. Daha sonra elde edilen katalizör etüvde yine N₂ ortamında 70 °C de 6-8 saat kurutulur.

3.1.2. Metanol Ortamında Co-B-TiO₂ Sentezi

Çözücü olarak metanol kullanıldığında Co-B-TiO₂ sentezinde kullanılan kimyasal madde ve oranları;

- 2 g CoCl₂×6H₂O,
- 1 g TiO₂,
- 1 g sitrik asit,
- Yukarıdaki maddelerin karışımını hazırlamak için 50 mL metanol,

- Küttelece %2.5 NaBH₄ çözeltisinden 50 mL, şeklindedir.

Metanol ortamında Co-B-Ti sentez aşamaları;

Öncelikle indirgenmede kullanıma uygun bir erlen belirlenir. Bu erlene yukarıdaki kimyasallar eklenir. Ayrıca manyetik karıştırıcı katılarak 50 mL metanol eklenir. Oluşturulan karışım 250 RPM'de karıştırılarak, karışımın sıcaklığı 5 °C olacak şekilde soğutulmak üzere, karışım buz banyosuna alınır. Bu esnada NaBH₄'ün %2.5'luk 50 mL çözeltisi hazırlanır. 5 °C' ye soğutulmuş karışıma %2.5'luk NaBH₄, N₂ ortamında damlatılarak katalizör indirgenir. Katalizör sentezinin indirgenmesine ilişkin görsel Şekil 3.1'de verilmiştir. İndirgenmenin ardından karışım süzülür. Süzülen karışım saf suyla yıkanır. Daha sonra elde edilen katalizör etüvde yine N₂ ortamında 70 °C de 4-6 saat kurutulur.

3.1.3. Etanol Ortamında Ni-B Sentezi

Çözücü olarak etanol kullanıldığında Ni-B sentezinde kullanılan kimyasal madde ve oranları;

- 1 g NiCl₂×6H₂O,
- 50 mL etanol,
- Küttelece %2.5 NaBH₄ çözeltisinden 50 mL,

şeklindedir.

Etanol ortamında Ni-B sentez aşamaları;

Öncelikle indirgenmede kullanıma uygun bir erlen belirlenir. Bu erlene 1.5 g NiCl₂×6H₂O eklenir. Ayrıca manyetik karıştırıcı katılarak 50 mL etanol eklenir. Oluşturulan karışım 250 RPM de karıştırılarak, karışımın sıcaklığı 5 °C olacak şekilde soğutulmak üzere, karışım buz banyosuna alınır. Bu esnada NaBH₄'ün %2.5'luk 50 mL çözeltisi hazırlanır. 5 °C'ye soğutulmuş karışıma %2.5 luk NaBH₄, N₂ ortamında damlatılarak katalizörün indirgenme işlemi yapılır. Katalizör sentezinin indirgenmesine ilişkin görsel Şekil 3.1'de verilmiştir. İndirgenmenin ardından karışım süzülür. Süzülen karışım saf suyla yıkanır. Daha sonra elde edilen katalizör etüvde yine N₂ ortamında 70 °C de 4-6 saat kurutulur.

3.1.4. Metanol Ortamında Co-B Sentezi

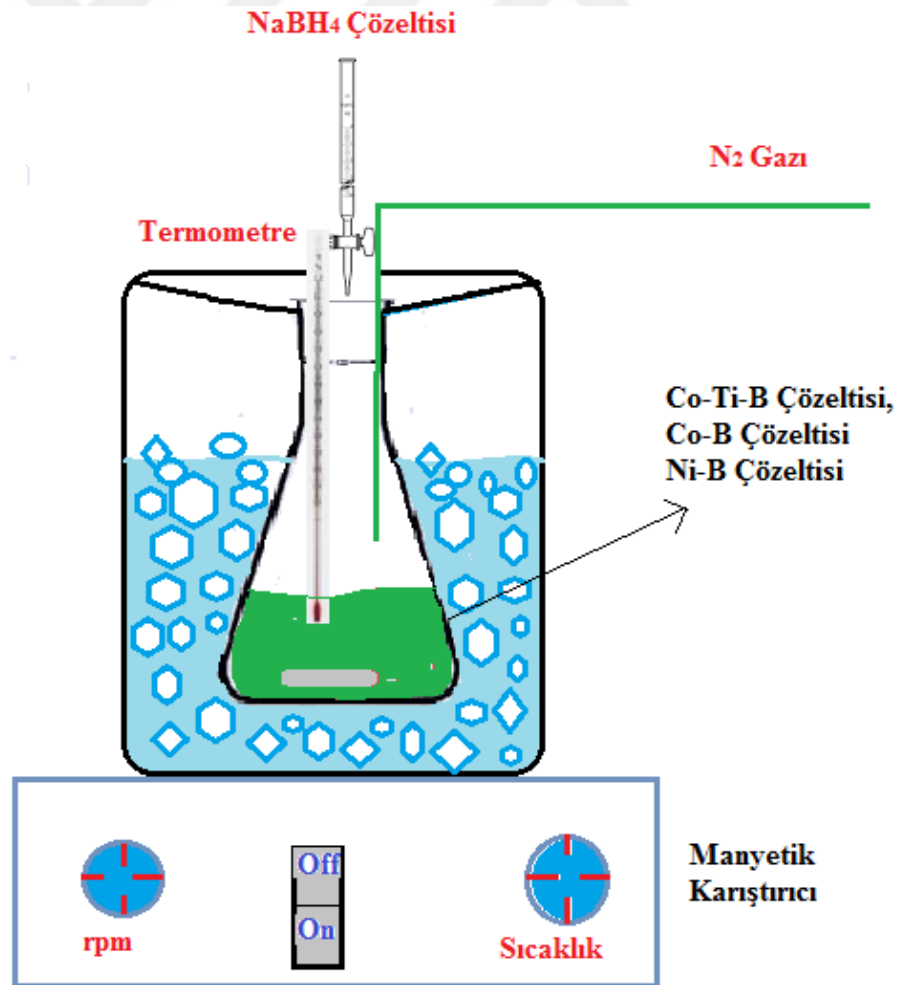
Çözücü olarak metanol kullanıldığında Co-B sentezinde kullanılan kimyasal madde ve oranları;

- 1 g CoCl₂×6H₂O,

- 50 mL metanol,
 - Kütlece %2.5 NaBH₄ çözeltisinden 50 mL,
- şeklindedir.

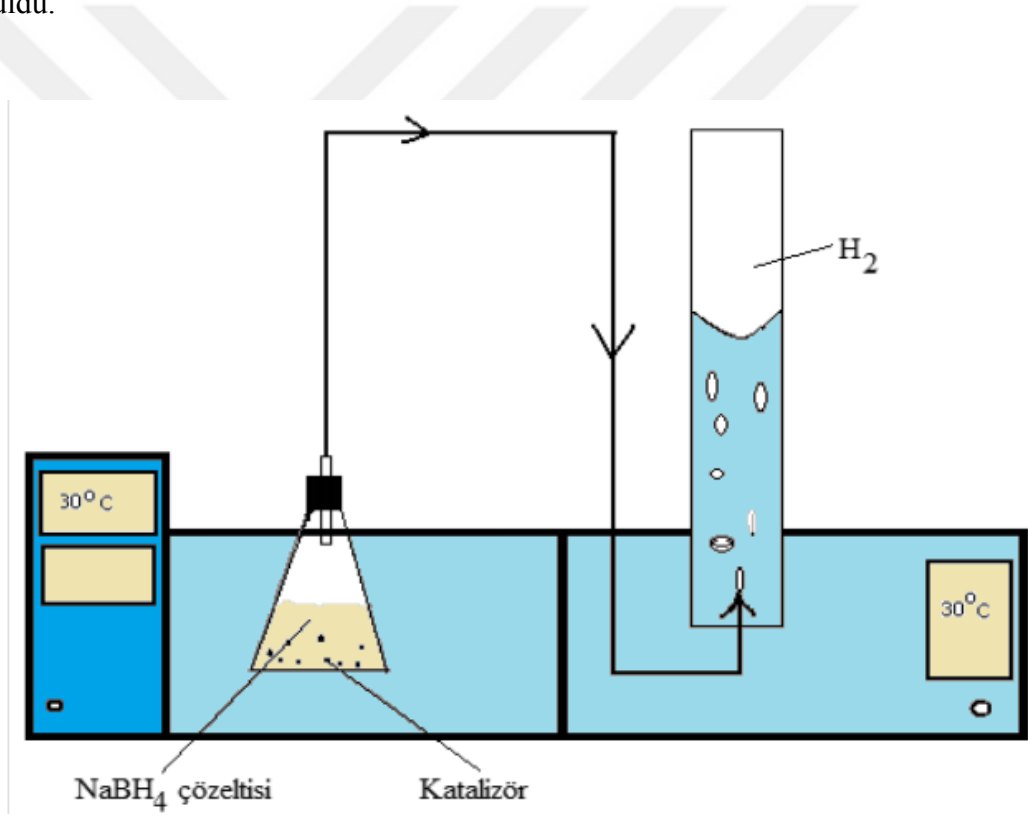
Metanol ortamında Co-B sentez aşamaları;

Öncelikle indirgenmede kullanıma uygun bir erlen belirlenir. Bu erlene 1 g CoCl₂×6H₂O eklenir. Ayrıca manyetik karıştırıcı katılarak 50 mL metanol eklenir. Oluşturulan karışım 250'RPM de karıştırılarak, karışımın sıcaklığı 5 °C olacak şekilde soğutulmak üzere, karışım buz banyosuna alınır. Bu esnada NaBH₄'ün %2.5 luk 50 mL çözeltisi hazırlanır. 5 °C'ye soğutulmuş karışıma %2.5'luk NaBH₄, N₂ ortamında damlatılarak katalizör indirgenir. Katalizör sentezinin indirgenmesine ilişkin görsel Şekil 3.1'de verilmiştir. İndirgenmenin ardından karışım süzülür. Süzülen karışım saf suyla yıkanır. Daha sonra elde edilen katalizör etüvde yine N₂ ortamında 70 °C de 4-6 saat kurutulur.



Şekil 3.1. Co-B, Co-Ti-B ve Ni-B katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek

Sodyum bor hidrürün katalizör varlığında, hidrolizine ilişkin deneysel çalışmalarda kullanılan sistemin açık şeması Şekil 3.2’de verilmiştir. Sistem; bir gaz büreti, kapaklı bir erlen ve bir termostatlı çalkalayıcıdan meydana gelmektedir. Belirli bir miktar ve konsantrasyona sahip sodyum borhidrür çözeltisi kapaklı erlene konularak, daha önceden hazırlanmış olan katalizörler çalışma kapsamında belirlenen kütle oranlarında eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizörlerin miktarına, NaOH konsantrasyonu ve farklı sıcaklıkta NaBH_4 ’ün hidroliziyle elde edilen hidrojen gazı, hazırlanan su tuzağı kullanılarak hidrojen gaz büretinde toplatıldı. Bürette toplanan hidrojen gazının hacim değerleri, belirli zamanlarda okunarak grafiksel olarak katalizörün etkinliği belirlendi. Elde edilen bu grafiklere göre tepkimelere ilişkin aktivasyon enerjisi, tepkime derecesi gibi reaksiyon kinetiğine ilişkin veriler oluşturuldu.

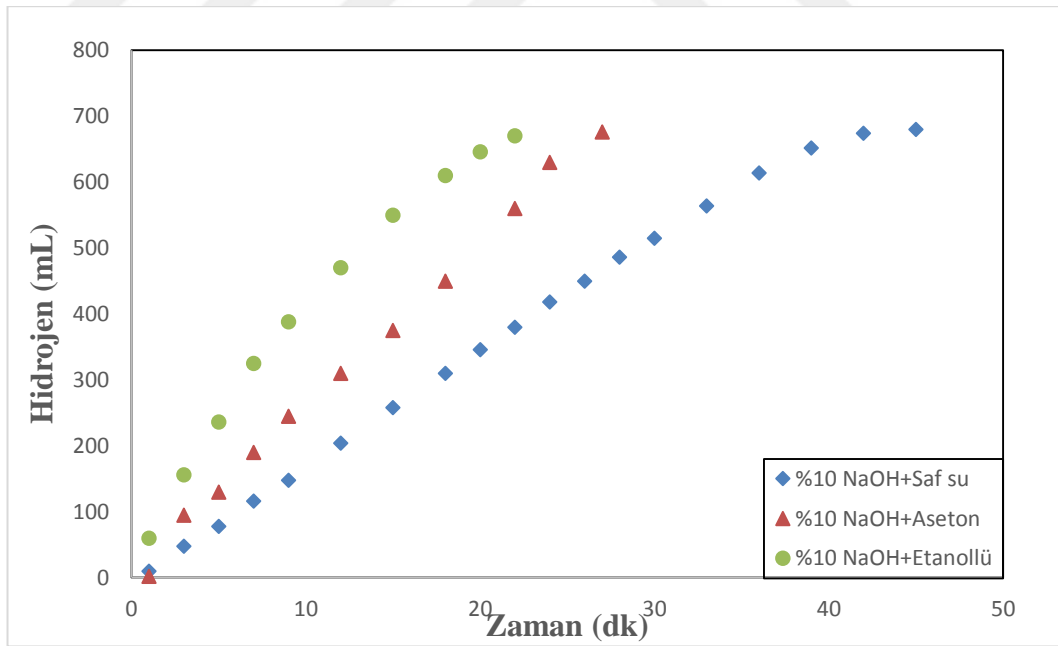


Şekil 3.2. Katalizörlerden hidrojen üretimi deney sisteminin açık şeması

4. BULGULAR

4.1. Ni-B Katalizörünün Deneysel Çalışmaları

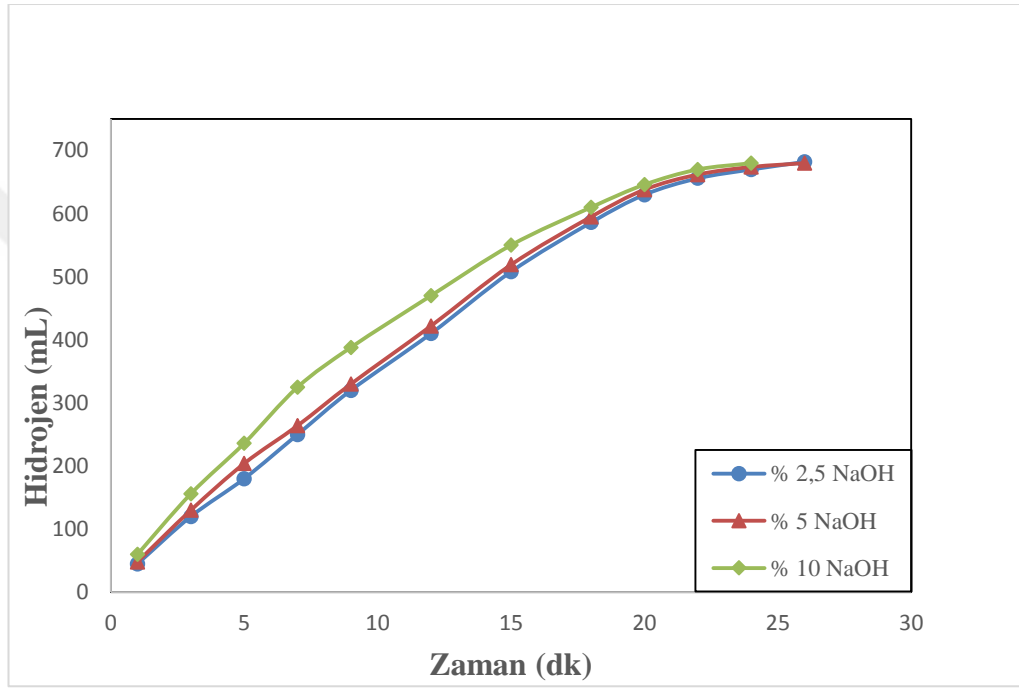
Bilindiği gibi katalizör üretiminde katalizörün indirgenme yapıldığı ortamında, partikül boyutuna ve aktivitesi üzerinde bir etkisi olduğu literatürde çeşitli çalışmalarda verilmiştir (İzgi vd. 2016). Bu çalışmalarda Ni-B katalizörünün indirgenme ortamı olarak su, metanol ve aseton kullanılarak elde edilen katalizörler azot ortamında kurutulduktan sonra NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılarak elde edilen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüleceği gibi çözücü olarak su kullanıldığında aynı sıcaklık aynı katalizör miktarı için 40 dakikada tamamlanırken aseton ortamında yapılan indirgemede elde edilen katalizörle hidroliz olayı 25 dakikada etanollü ortamda yapılan indirgemede elde edilen katalizörle hidroliz olayı 20 dakikada tamamlandığı görülmüştür. Bu nedenle aynı şartlar altında elde edilen katalizörlerde NaBH_4 'ün hidrolizinde en etkin olanının etanollü ortamda sentezlenen katalizör olduğu belirlendi. Deneysel çalışmaların bundan sonraki kısımlarında incelenecek olan diğer parametreler belirlenirken etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörü kullanıldı.



Şekil 4.1. Farklı çözücülerde sentezlenen Ni-B katalizörlerinin, NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , 50 mg katalizör, %10 NaOH)

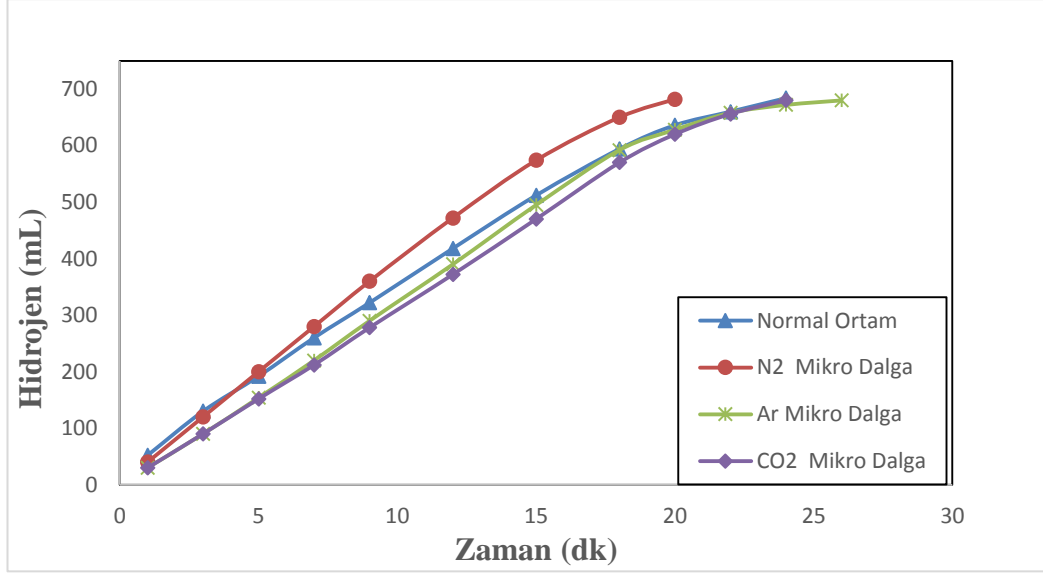
Materyal ve deneysel çalışmalarda belirtildiği şekilde sentezlenen Ni-B katalizörünün sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanmadan önce stabiliteyi sağlamak amacıyla sodyum hidroksit etkisinin ayrıca incelenmesi ve hidroliz için optimum şartların belirlenmesi için 30

°C’de %2.5 sodyum bor hidrür çözeltiye farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit konularak çözündürülmüş ve buna müteakiben 50 mg Ni-B katalizörü ilave edilerek zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’de görüleceği gibi %2.5 - %10 NaOH varlığında hidrolizin 20 dakikada tamamlandığını ve %10 NaOH varlığında dönüşümün daha hızlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle Ni-B katalizörü varlığında optimum NaOH konsantrasyonu bundan sonraki çalışmalarda %10 olarak alınacaktır.



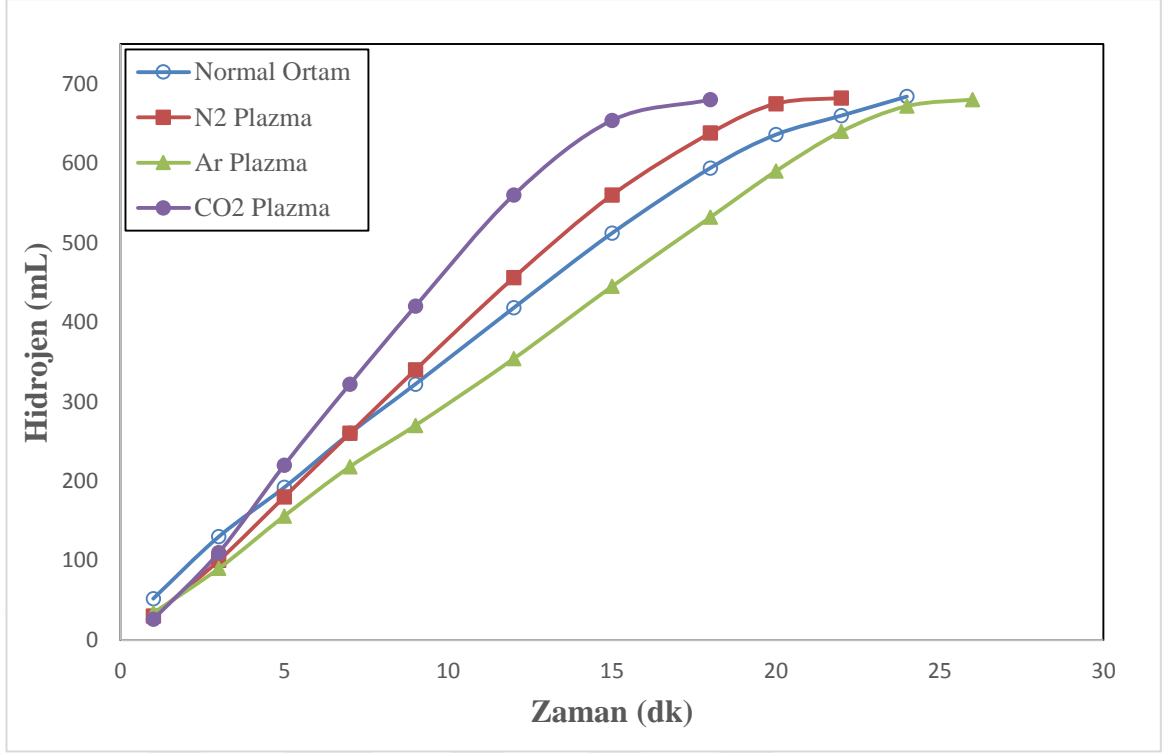
Şekil 4.2. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün, farklı NaOH konsantrasyonlardaki NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 50 mg katalizör, 10 mL çözelti)

Her ne kadar etanollü ortamda elde edilen katalizörün sodyum borhidrürün hidrolizinde performansı yüksek olsa da aktivitesini artırmak amacıyla etanollü ortamda çöktürülerek elde edilen ve azot ortamında kurutulan Ni-B katalizörü plazma ve mikrodalga ortamında farklı gazlar varlığındaki sodyum borhidrürün hidrolizine etkisi Şekil 4.3 ve 4.4’te verilmiştir. Şekil 4.3’te görüleceği üzere Ni-B katalizörünün mikrodalga ortamında 500 Watt gücünde farklı gazların sodyum bor hidrürün hidrolizi için en etkin gazın mikrodalga ortamında azot gazı olduğu belirlendi.



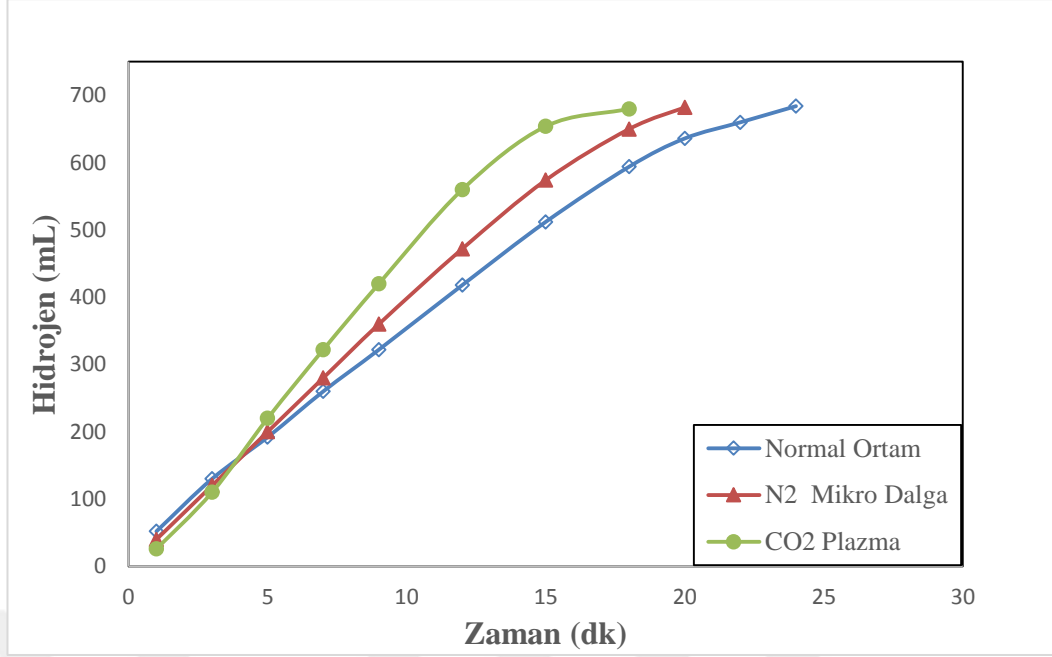
Şekil 4.3. Etanollü ortamda sentezlenen ve 500 wat güç altında farklı gaz (CO₂, Ar, N) varlığında mikrodalgaya tabi tutulmuş Ni-B katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Aynı şekilde plazma ortamına bırakılan Ni-B katalizörü plazma ortamında farklı gazlar varlığında aynı şartlarda tabi tutularak elde edilen katalizörlerden 50 mg alınarak ayrı ayrı NaBH₄ hidrolizinde kullanıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan H₂ gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörleri içerisinde aktivitesi en iyi olan gaz ortamının CO₂ olduğu, diğer bir deyişle 24 dakikada biten hidroliz, CO₂ ortamında aktivitesi artırılan katalizör aynı şartlar altında NaBH₄ hidrolizi 15 dakikada bittiği görülmektedir.



Şekil 4.4. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün plazma ortamında farklı gazların, NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

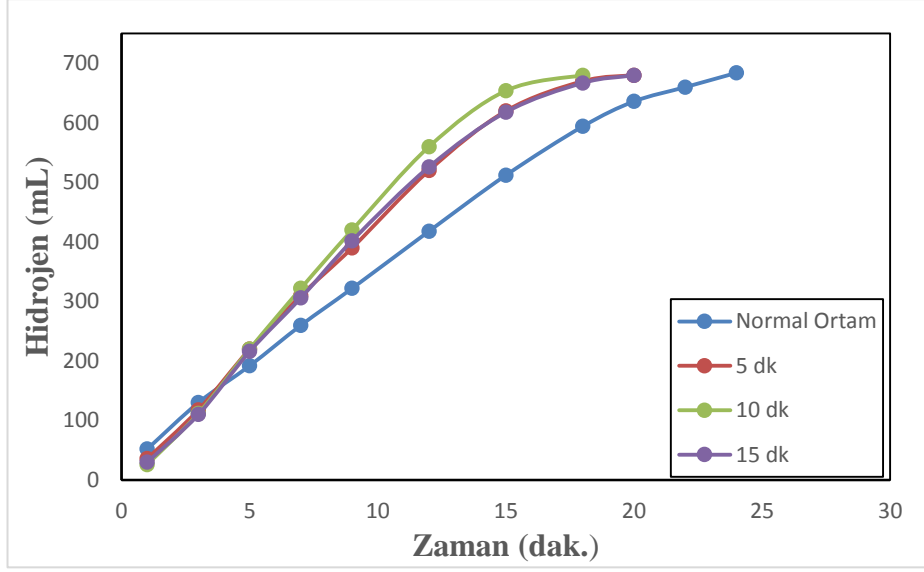
Çalışmanın bir sonraki adımında ise, Ni-B katalizörünün, soğuk plazma ve mikrodalgadaki en iyi gaz ortamlarının sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4'te görüleceği gibi soğuk plazma ortamında CO_2 gazı varlığındaki hidroliz Şekil 4.3'te görülen mikrodalga ortamına göre daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarımızda Ni-B katalizörünü plazma ortamına tabi tutularak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün soğuk plazma ve mikrodalgadaki NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

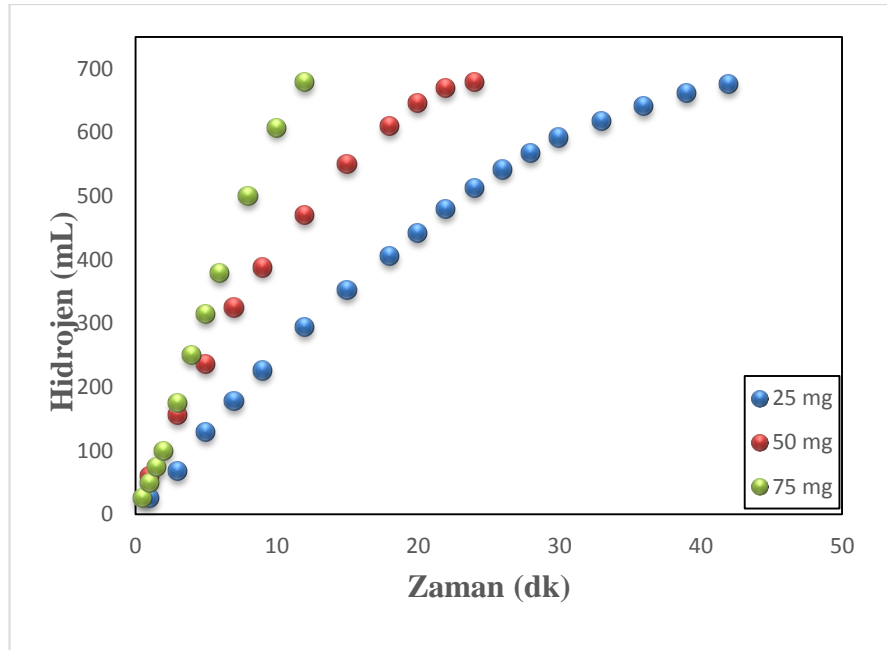
Söz konusu gaz etkinliği belirlendikten sonra diğer parametre olan plazmanın uygulama süresinde optimize etmek amacıyla daha önceden belirlenen tüm optimum şartlar sabit tutularak CO_2 ortamında plazma uygulama süreleri 5, 10, 15 dakika olarak uygulanmış ve bu şekilde elde edilen katalizörler NaBH_4 hidrolizinde kullanıldığında elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi 10 dakika plazma uygulama süresinin optimum süre olduğu teyit edilmiş oldu. Sonuç olarak buraya kadar yapılmış olan çalışmalardaki temel amaç Ni-B katalizörünün katalitik aktivitesini artırmak amacıyla indirgeme ortamı değiştirilmiş ve aynı amaç doğrultusunda plazmaya tabi tutulması sonucu en iyi indirgeme ortamının etanollü ortam olduğu, plazma uygulanması durumunda ise CO_2 gaz ortamında 10 dakika boyunca uygulama ile en iyi aktiviteye sahip Ni-B katalizörü elde edilmiştir.

Ni-B katalizörünün plazma ortamında aktivitesinin maximum olduğu optimum şartlar belirlendikten sonra kinetiksel çalışmalara geçilmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde plazma ortamında optimum şartlarda Ni-B katalizörünün aktivitesinin artırılmış hali kullanılacaktır.



Şekil 4.6. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün plazma ortamı ve CO₂ gazı varlığında farklı bekleme sürelerinin NaBH₄ hidrolizine olan etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

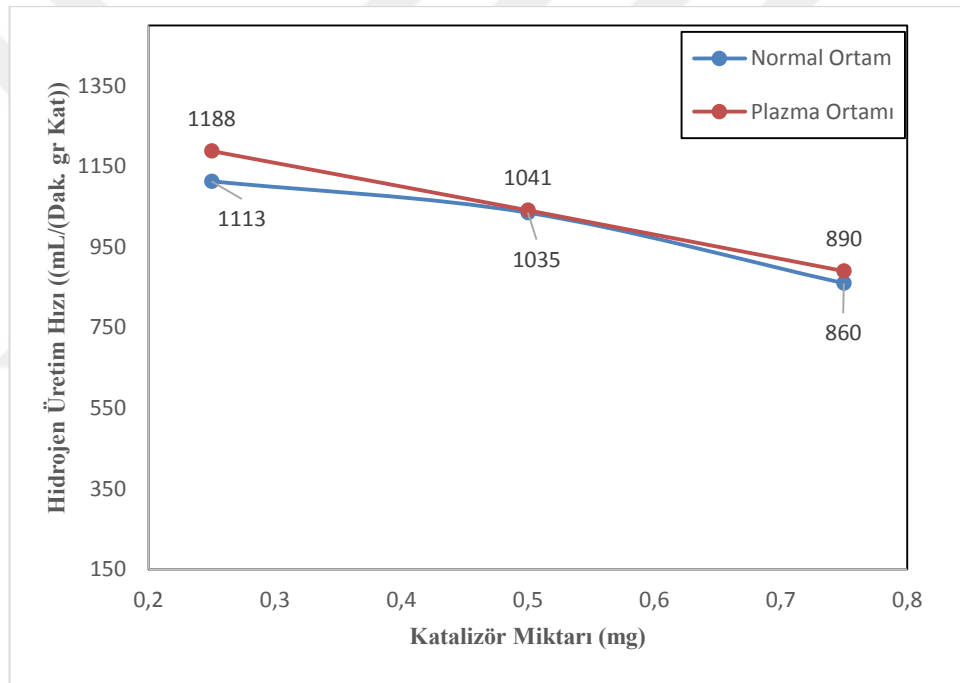
Farklı katalizör miktarlarının 30 °C'de %2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin hidrolizinde kullanıldığında açığa çıkan H₂ hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça hidroliz süresi kısalmakta 25 mg katalizör varlığında aynı şartlar altında hidroliz reaksiyonu 45 dakikada biterken 75 mg katalizör varlığında ise 10 dakikada bitmektedir.



Şekil 4.7. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika plazma ortamı ve CO₂ gazı varlığında farklı katalizör miktarlarının NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Ayrıca aynı grafik üzerinde görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça hidrojen hacminin zamanla değişimi eğrisellikten doğrusallığa doğru gitmektedir. Bunun anlamı; katalizör miktarı arttıkça hidroliz reaksiyonu katalitik kontrollü hale gelmekte, bu da reaksiyonun yürüyüşünün sodyum bor hidrürün konsantrasyonuna bağlı olmadığını bize göstermektedir.

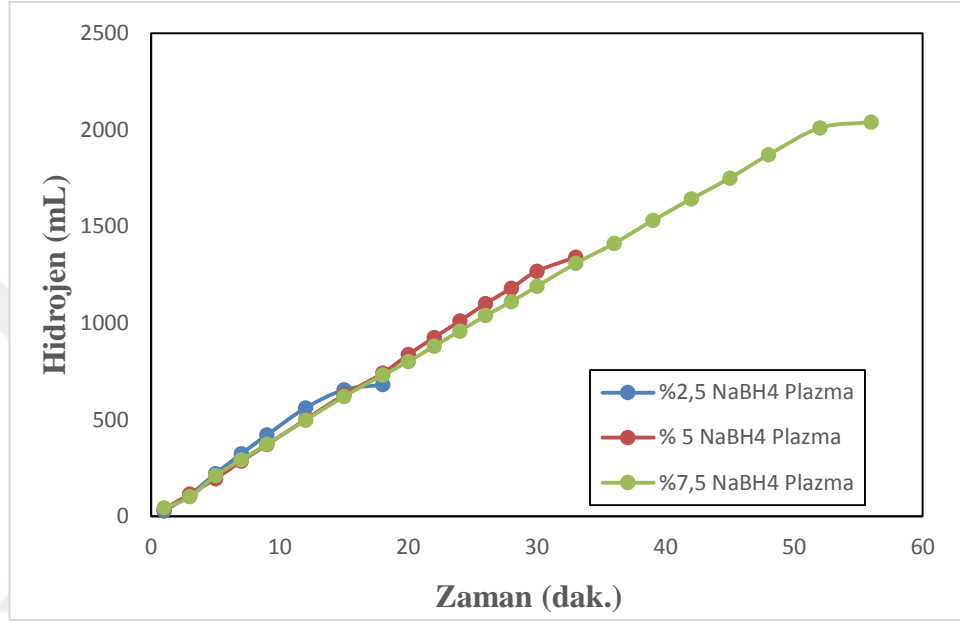
Şekil 4.8’de ise farklı katalizör miktarları varlığında hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça birim katalizör miktarına düşen hidrojen üretimi azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni katalizörün miktarı arttıkça sabit NaBH_4 konsantrasyonunda aktif katalizör yüzeylerinin hepsinin kullanılıyor olmasıdır. Dolayısıyla hidroliz reaksiyonu katalizörün sadece belirli aktif bölgelerinde gerçekleşmesinden dolayı diğer aktif bölgeleri kullanılamamaktadır.



Şekil 4.8 Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO_2 gazı varlığında hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Aynı şekilde NaBH_4 hidrolizinde diğer bir parametre ise sodyum borhidrürün konsantrasyonu olup, kullanılan NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça aktivitesinin artması ya da aktivitesini koruması yakıt pilleri üretiminde kullanılacak hidrojen için önem arz etmektedir. Farklı NaBH_4 konsantrasyonları varlığında Ni-B katalizörü varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekildeki sodyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretimine bakılacak olunursa bütün

NaBH₄ konsantrasyonları için hidrojen hacimlerinin zamanla değişim eğrileri üst üste çakıştığı görülecektir. Bu da bize şunu göstermektedir: Ni-B katalizörü varlığında NaBH₄ hidrolizi farklı sodyum borhidrür konsantrasyonları varlığında, NaBH₄ konsantrasyonlarından bağımsız olarak katalizör kontrollü bozunmaktadır. Fakat farklı sodyum borhidrür konsantrasyonu varlığında hidroliz reaksiyonu tamamlanarak denge değerine varmaktadır.

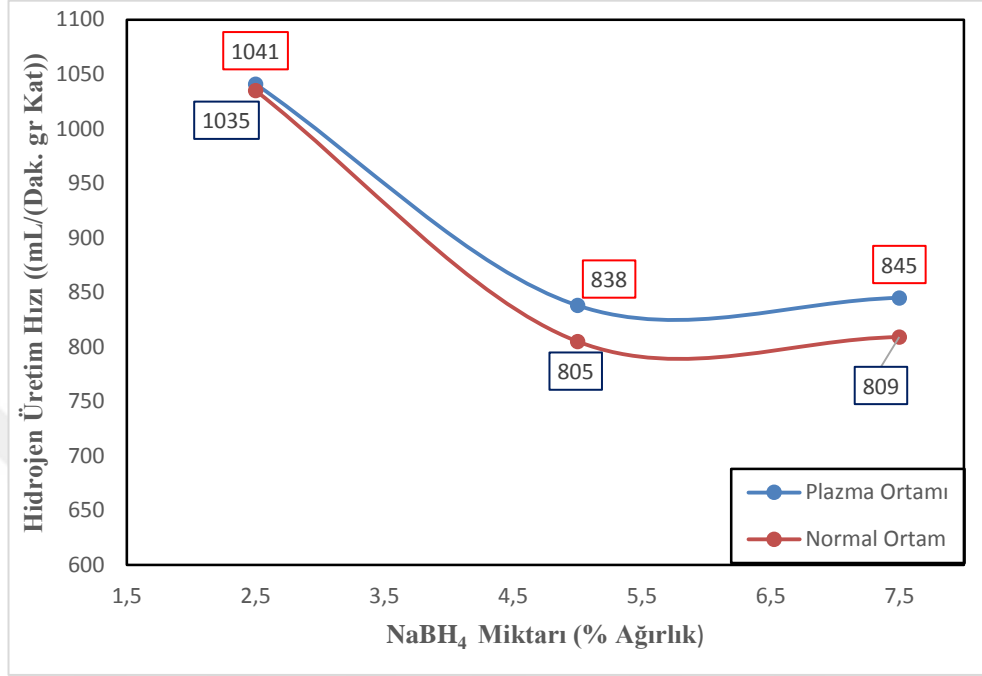


Şekil 4.9. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO₂ gazı varlığında farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Bu tip davranış, yani NaBH₄ konsantrasyonunun bağımsız davranışı, yakıt pillerinde kullanılacak hidrojen için önem arz etmekte olup, istenilen bir davranış sergilememektedir. Çünkü NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş olunsaydı derişik NaBH₄ çözeltisi kullanılması durumunda katalizörün etkisiyle sodyum borhidrür hidroliz olacak ve zamanla NaBH₄ konsantrasyonu düşecek ve buna bağlı olarak hidrojen üretimi azalacaktı. Bu durumda yakıt pillerinde hidrojen kullanılarak elektrik üretiminin güç değerlerinde bir dalgalanmaya sebep olacağından dolayı uygulamada istenmeyen durumların ortaya çıkmasına sebep olacaktı.

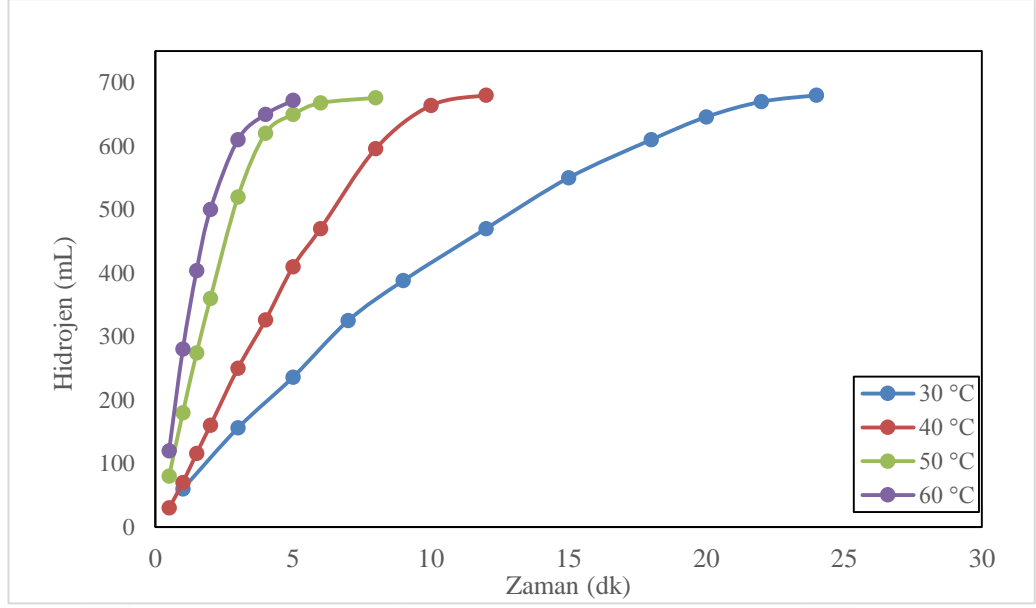
Şekil 4.7’de verilen değerler kullanılarak maksimum hidrojen üretim hızlarının NaBH₄ konsantrasyonuyla değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde plazmaya tabi tutulmamış Ni-B katalizörü değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi plazma ortamında muamele edilen ve katalitik etkisi artırılan Ni-B katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının

NaBH₄ derişimine bağlı değişiminde büyük farklılıkların olmadığı fakat plazma ortamına tabi tutulmayan Ni-B katalizörü varlığında bu farklılığın daha net olduğu ve %2.5 NaBH₄ için her iki durumda maksimum hidrojen üretiminin gerçekleştiği aynı şekil üzerinde görülebilir.



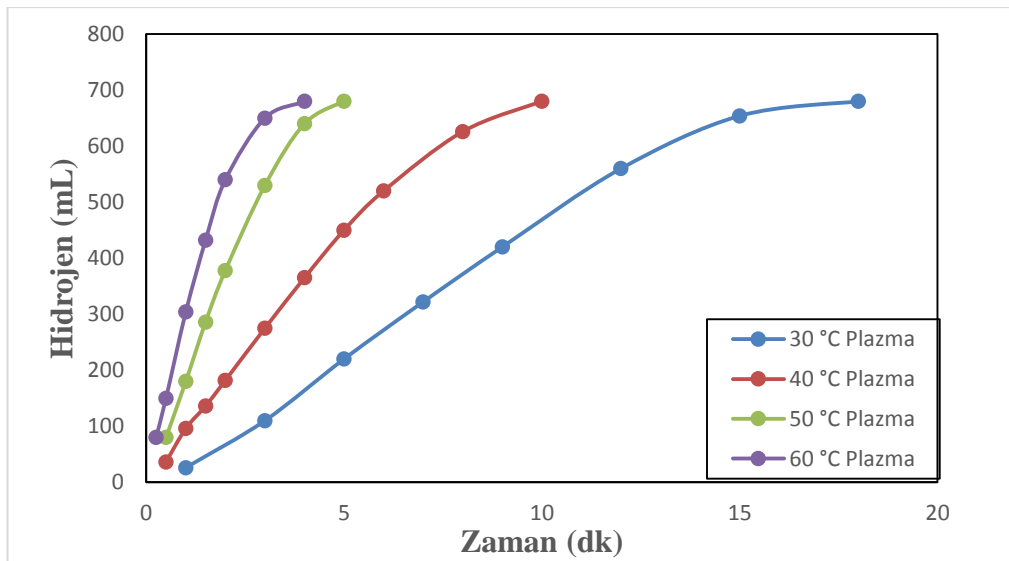
Şekil 4.10. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün 10 dakika, plazma ortamı ve CO₂ gazı varlığında hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarına etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Katalizör çalışmalarında diğer önemli parametre ise sıcaklık değişimi ile katalizörlerin katalitik etkilerinin ve dolayısıyla hidrojen üretim hızlarının değişiminin kinetiksel incelenmesi olup, Şekil 4.11’de farklı sıcaklıklarda plazma ortamında aktivitesi artırılmamış olan NaBH₄ hidrolizinden elde edilen H₂ hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



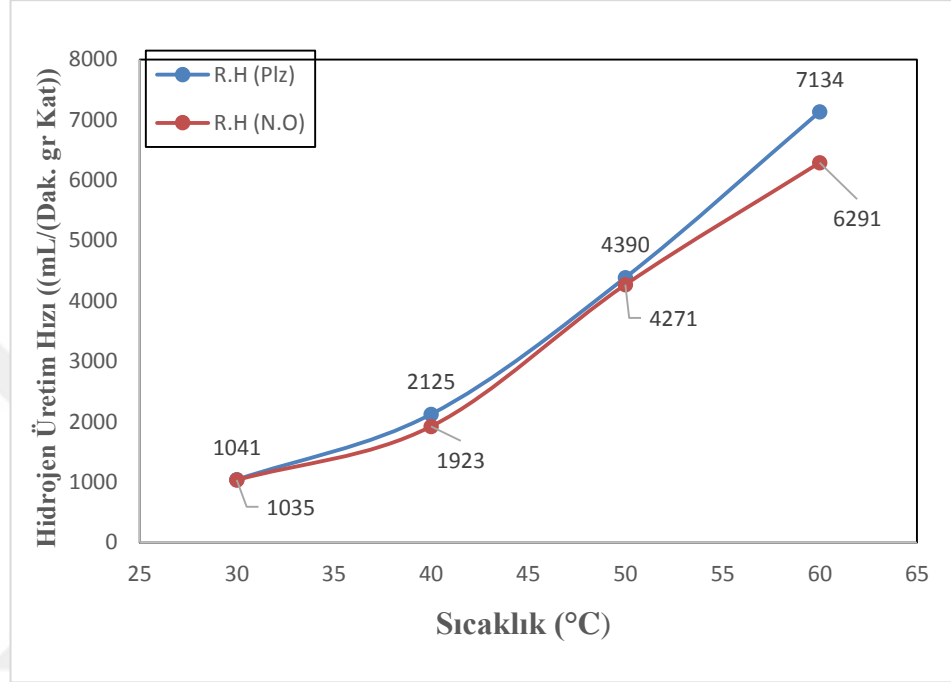
Şekil 4.11. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün normal ortamdaki farklı sıcaklıkların, NaBH_4 hidrolizine etkisi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH_4 , 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Aynı davranış Şekil 4.12’de plazma ile optimum şartlarda muamele edilen Ni-B katalizörü için verilmiştir. Her iki şekilde de görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte hidrojen üretim hızları artmakta ve hidroliz reaksiyonu daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Fakat Şekil 4.12’de verilen plazma ortamı ile muamele edilen Ni-B katalizörünün aktivitesi yüksek olması sebebiyle normal ortama göre hidroliz reaksiyonu 2-3 dakika daha erken tamamlanmaktadır.



Şekil 4.12. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün; 10 dakika, plazma ortamı ve CO_2 gazı varlığında farklı sıcaklıkların, NaBH_4 hidrolizine etkisi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH_4 , 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda elde edilen değerler kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrojen üretim hızlarının değişimi Şekil 4.13’te verilmiştir. Daha önceden de ifade edildiği gibi plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörünün maksimum hidrojen üretim hızı tüm sıcaklık şartlarında normal ortama göre daha yüksektir.



Şekil 4.13. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün; 10 dakika plazma ortamı CO₂ gazı varlığında ve normal ortamdaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklardaki değişimi (10 mL çözelti, %2.5 NaBH₄, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

Plazma ortamında modifiye edilen Ni-B katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrür hidrolizinden elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi değerlerinden yararlanılarak hız sabitlerinin, reaksiyon hız derecesinin ve aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla n. derecede reaksiyon hız eşitliği kullanılmıştır. n. derecede kinetik eşitliği uygulanırken sodyum borhidrürün hidroliz eşitliğini ifade eden (Eşitlik 1.10) ’da geçen suyun konsantrasyonu değişimi ihmal edilerek aşağıdaki şekilde yazılmıştır.

$$-\frac{d[C_A]}{dt} = k [C_A]^n \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte geçen $C_A = \text{NaBH}_4$ ’ ün t anındaki konsantrasyonu

$k =$ Reaksiyon Hız Sabiti

$n =$ Reaksiyon Hız Derecesini göstermektedir.

Eşitlik 4.1 integre edilirse

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right] = kt \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{C_A^{n-1}} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'e göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'e karşın t grafiği çizildiğinde bir doğru denkleminin elde edildiği ve elde edilen doğru denkleminin eğiminden k değeri bulunur. Eşitlik 4.4'te reaksiyon hız derecesi bulunurken aşağıdaki yol takip edildi.

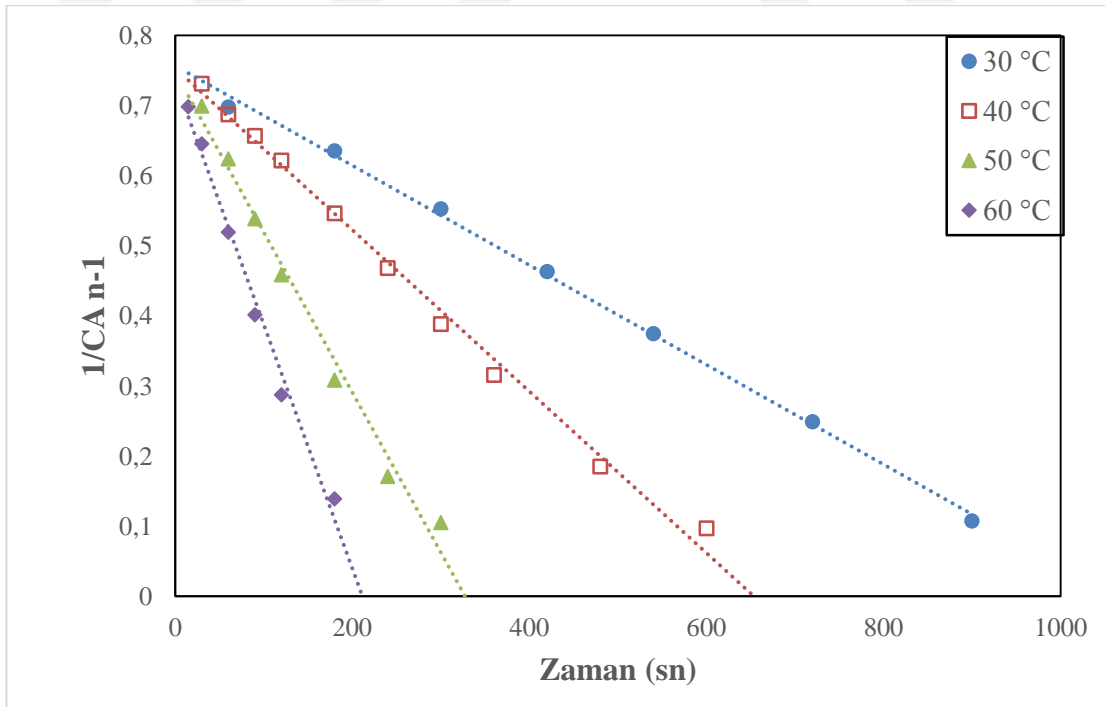
- Öncelikle rastgele 0-2 arasında (n)'in bir değeri seçilerek $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ değerleri hesaplandı. Daha sonra hesaplanan $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ değerlerinin derişimi zamana karşı grafiği çizilerek bir doğru denklemini ifade eden bir eşitlik bulundu. Bu eşitliğin regresyon kat sayısı olan R² değeri belirlendi.
- Daha önceki işlemde bulunan regresyon katsayısının değerine bakılarak (n)'in değeri bir önceki değerden (+ 0,3) artırılarak ve bir önceki değerden (- 0,3) azaltılarak R² değerleri bulundu. Bulunan bu değerlerle ilk bulunan değerler kıyaslanarak R²'nin bire yakın değeri elde edilene kadar reaksiyon hız dereceleri belirlendi.
- Yukarıdaki şekilde en yüksek R² değerlerini veren n değeri bütün sıcaklıklar için denenerek ortak olan en uygun n değeri bulundu.
- En uygun n değeri bulunduktan sonra $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ karşın t grafiği çizilerek eğiminden her bir sıcaklık için k ve n değerleri bulundu.

En uygun n değerleri için $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'e karşın t grafiği çizildiğinde Şekil 4.14 grafiği elde edilir. Şekilde görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen konsantrasyon zaman değişimleri doğrusal olup bulduğumuz n değerlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin ne kadar uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ni-B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.

Sıcaklık °C	Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Hız Sabiti (k)	Hidrojen Üretim Hızı	R ²
30	0,33	0,001061	1041	0,998066
40	0,33	0,001719	2125	0,993744
50	0,33	0,003782	4390	0,998763
60	0,33	0,005236	7134	0,988073

Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda reaksiyon hız derecesi aynı olup sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Aynı tabloda verildiği gibi en uygun hız derecesinin 0.33 olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılmıştır.



Şekil 4.14. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün, 10 dakika, plazma ortamı ve CO₂ gazı varlığında farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (10 mL çözelti, %2.5 NaBH₄, 50 mg katalizör, %10 NaOH)

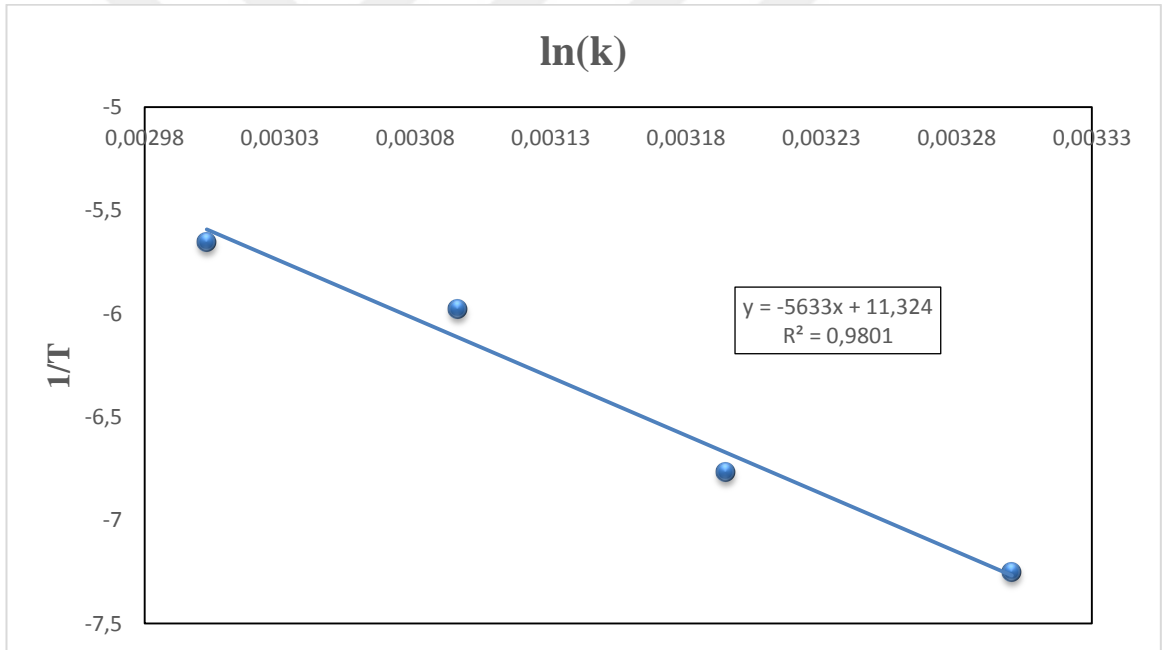
$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'i lineerleştirmek amacıyla her iki tarafın (ln)'i alınırsa

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 4.6'ya göre lnk değerlerine karşın 1/T grafiği çizildiğinde Şekil 4.15'te elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.14 üzerinde verilmiş olup bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 46.83 kJ/mol olarak ve arrhenius sabitinde 82784,820 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün n. dereceye göre Arrhenius eşitliği

4.1.1. Ni-B Katalizörünün Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında etanollü ortamda sentezlenen ve herhangi bir işleme tabi tutulmayan Ni-B katalizörü ile etanollü ortamda sentezlendikten sonra CO₂ ortamında 10 dakika süreyle plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörünün karakterizasyonunu; BET, EDS, XRD, FT-IR analizleri ve SEM görüntüleri çekilerek belirlenmiştir.

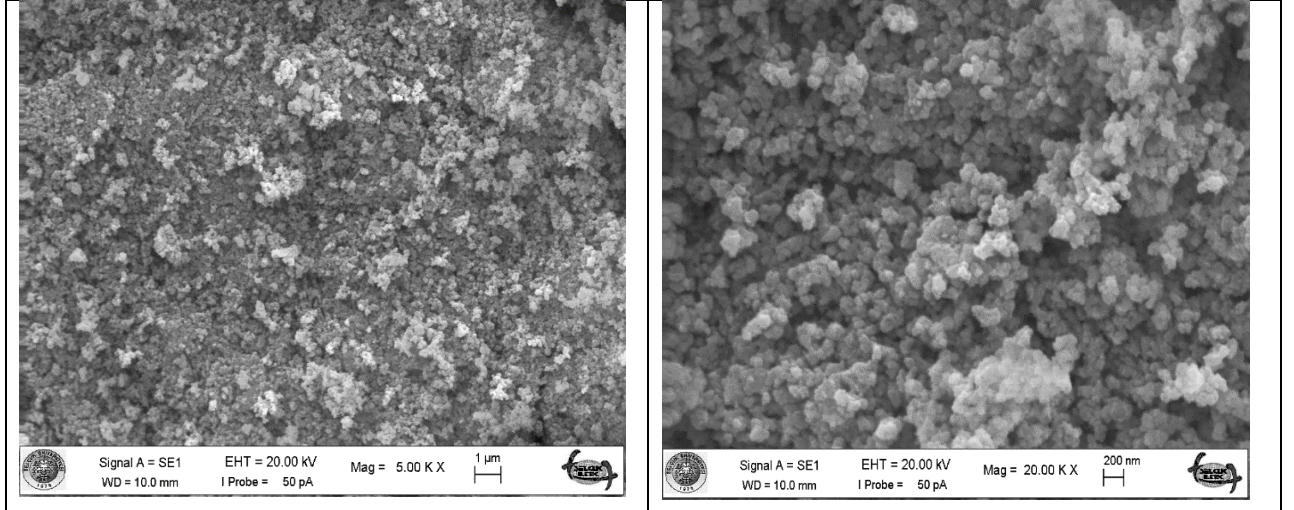
4.1.1.1. Ni-B Katalizörünün Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı (BET Analizi)

Bilindiği üzere, BET cihazı mikro, mezo veya makro boyutta gözenek bulunduran toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemine göre gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Bunun yanında katalizör performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri Quantachrome Nova Automated Gas Sorption model cihaz ile sıvı azot ortamında yapılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi incelenerek numunelerin; BET yüzey alanına, gözenek büyüklüğü dağılımına, gözenek hacmine, ortalama gözenek boyutuna bakılarak, karakterizasyonları yapılmıştır. Fakat bu çalışmada sadece BET yüzey alanları verilecektir.

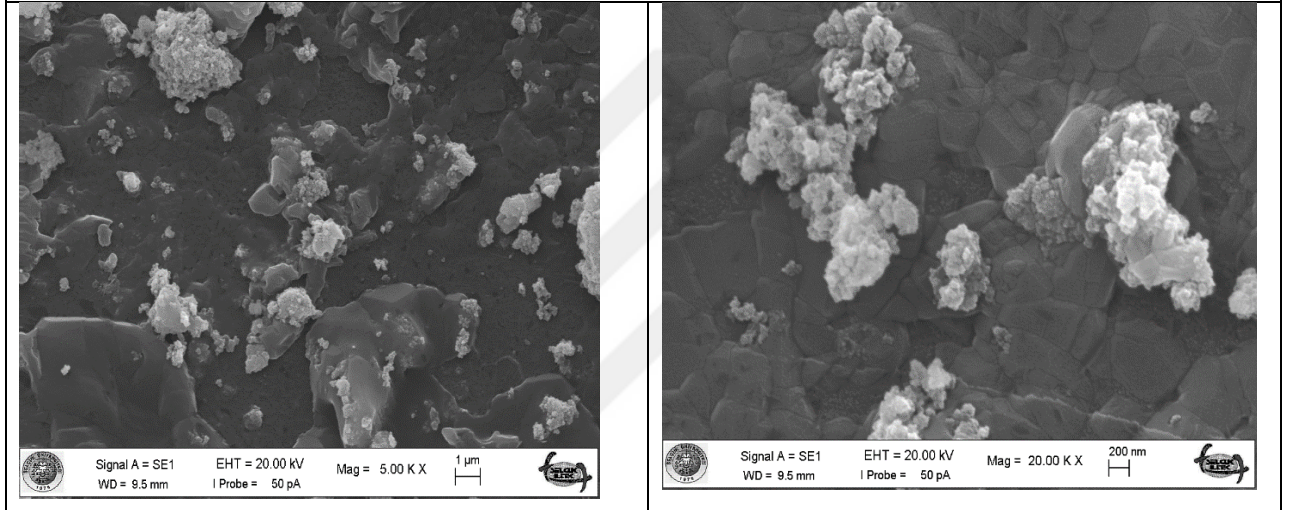
Bu çalışmada; etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün yüzey alanı ölçümlerinde plazma uygulanmadan önceki yüzey alan büyüklüğü 12,427 m²/g olarak belirlenirken, aynı katalizörün CO₂ ortamında 10 dakika plazmaya tabi tutulduğunda ise yüzey alanı 58,029 m²/g olarak ölçüldüğü görülmektedir. Bunun da soğuk plazmanın katalizör yüzey alanını yaklaşık olarak 5 kat arttırdığını göstermektedir. Fakat bu yüzey artışının aynı oranda katalizörün katalitik aktivitesini arttırmadığını elde edilen deney sonuçları göstermektedir.

4.1.1.2. Ni-B Katalizörünün SEM Karakterizasyonu

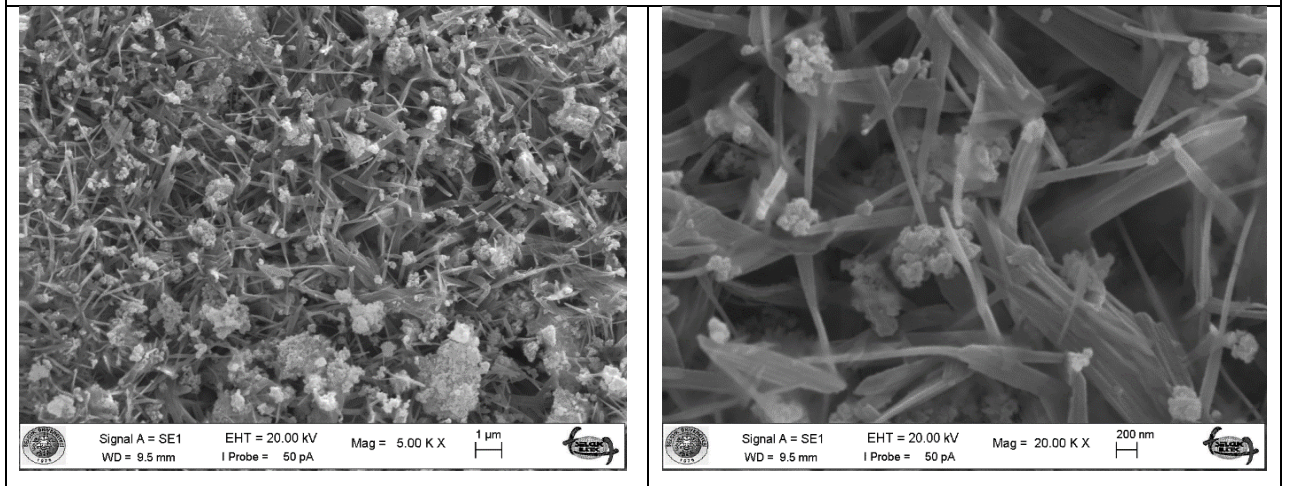
Bilindiği gibi SEM ile seramik, polimer, metal, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristallografik yapıları hakkında bilgi elde edilir. Bu çalışmada; saf su ortamında ve etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörü ile etanollü ortamda sentezlenen katalizörün 10 dakika CO₂ ortamında plazmaya tabi tutulmuş SEM görüntüleri incelendiğinde, plazmaya tabi tutulmuş katalizörün yüzey alanının çok genişlediği görülür.



a) Ni-B Saf Su ile Sentezlenen



b) Ni-B etanol ile sentezlenen



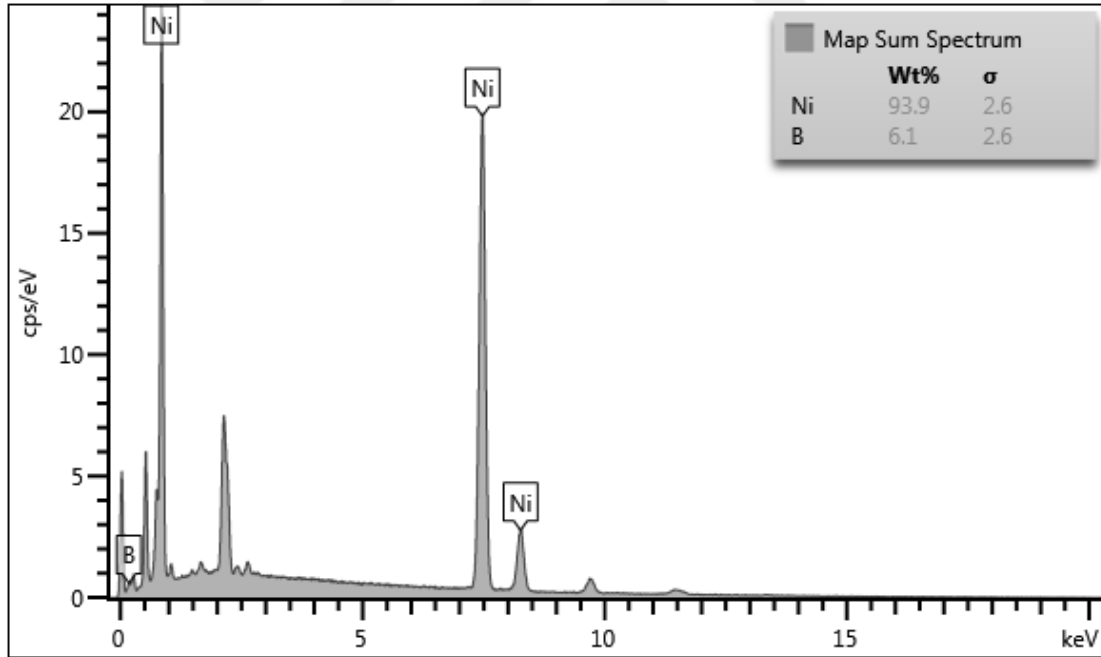
c) Ni-B etanol ile sentezlenen ve CO₂ ortamında 10 dk plazmaya tabi tutulan

Şekil 4.16. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Normal ortam (b) Ni-B etanol ile sentezlenen hali (c) Ni-B etanol ile sentezlenen ve CO₂ ortamında 10 dk plazmaya tabi tutulan)

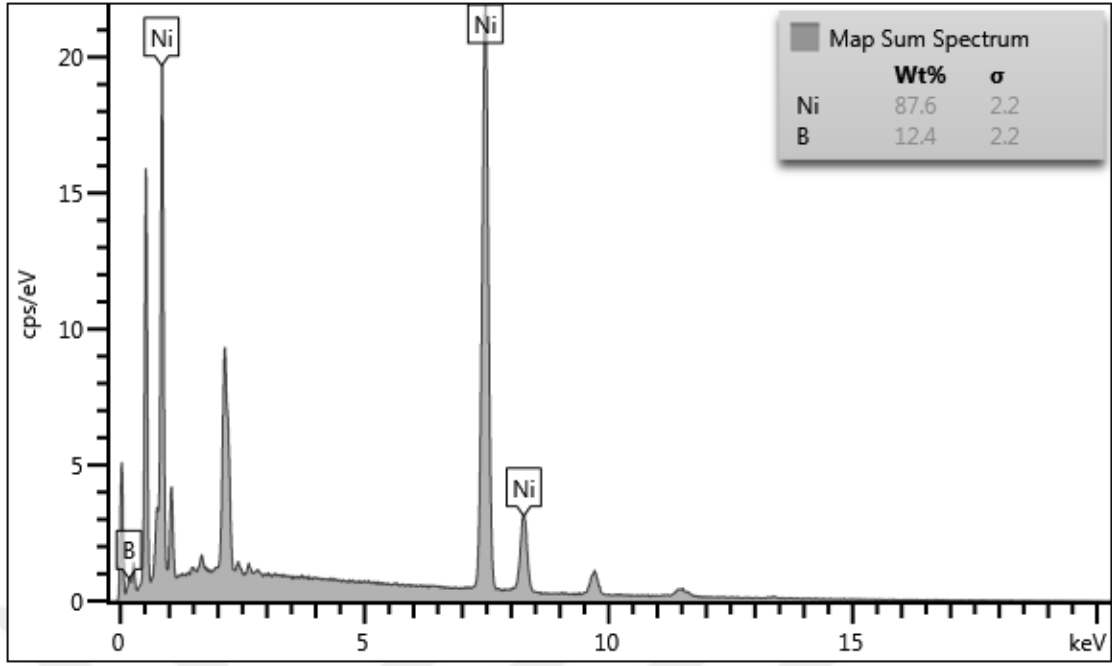
Fakat yüzey artışının belirgin bir şekilde arttığı Şekil 4.16'da verilen SEM görüntülerinden de kolaylıkla görülebilir. Şekil 4.16'da görüleceği gibi saf su ortamında sentezlenen Ni-B katalizörünün yüzey alanı (BET yüzey alanı $52.5 \text{ m}^2/\text{g}$), etanollü ortamda elde edilen katalizöre göre daha geniş olduğu görülmektedir. Plazmaya tabi tutulan fakat daha önce etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün yüzey alanının arttığı görülebilir. Fakat şunu bağlamak yerinde olur. Mutlak anlamda yüzey alanının artması katalitik etkiyi artırdığı anlamına gelmez. Önemli olan katalitik etkiyi gösteren aktif yüzeylerin artmış olmasıdır.

4.1.1.3. Ni-B Katalizörünün EDS Karakterizasyonu

EDS herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de Ni-B katalizörüne ait saf su ortamında sentezlenen ve etanollü ortamda sentezlendikten sonra CO_2 varlığında 10 dk plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörünün EDS grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Saf su ortamında sentezlenen Ni-B katalizörünün EDS analizi

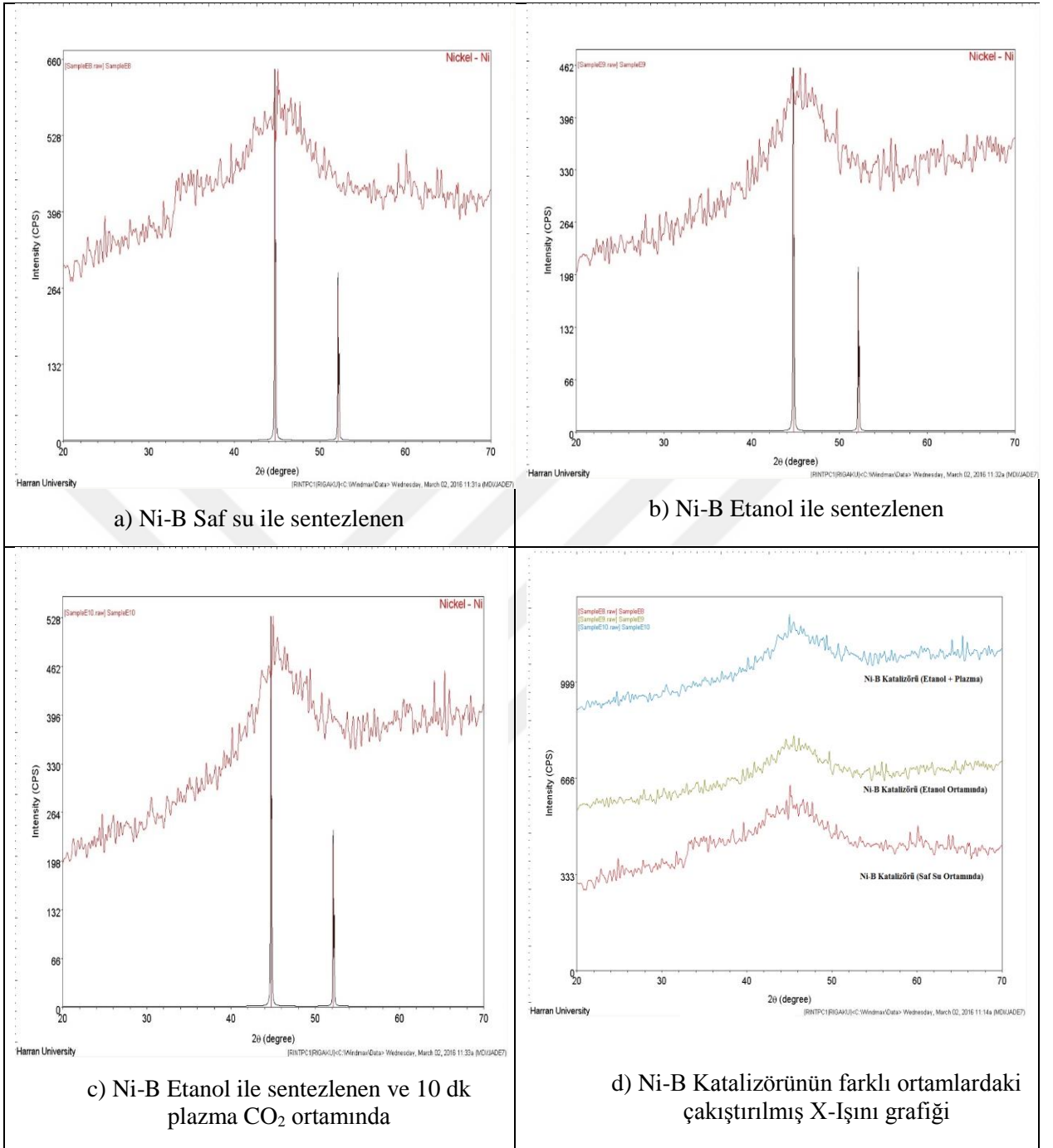


Şekil 4.18. Etanol ortamında sentezlenen, CO₂ varlığında 10 dk plazmaya tabi tutulan Ni-B katalizörünün EDS analizi

Şekil 4.17 ve 4.18’de görüldüğü gibi etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizöründe % Ni içeriği azalmakta buna bağlı olarak da B içeriği yüzdesi yaklaşık olarak 2 katına çıktığı gözlemlenmektedir. Bunun da katalizörün katalitik etkisini arttırdığını yukarıdaki deney sonuçlarına bakarak rahatlıkla söyleyebiliriz.

4.1.1.4. Ni-B Katalizörünün X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Karakterizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin XRD analiz çalışmaları Rigaku RINT-2000 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Burada standart numune tutucu ile bir yapının amorf ya da kristal özellikte olup olmadığını belirlemek için CuK α radyasyonunun kullanıldığı bir cihazdır. Şekil 4.19’da Ni-B katalizörünün a) saf ortamda sentezlenen b) Etanol ortamında sentezlenen c) Etanol ortamında sentezlenen ve katı Ni-B katalizörüne plazma uygulanmış hallerinin X ışını analizleri görülmektedir. Burada X-ışını analizleri 2 teta değeri 20-70 arasındaki paternler çekilmiştir. Şekillerde görüleceği üzere katalizörün kimyasal yapısında pek fazla bir değişme gözlenmezken etanol ortamında nikel piklerinin şiddetinde azalma meydana gelirken plazmayla birlikte piklerin şiddetinde bir artma olduğu ve buna bağlı olarak da katalitik aktivitesi aratan katalizörün hidrojen üretim hızının artmasına sebep olduğu yukarıdaki deney sonuçlarından anlaşılmaktadır.

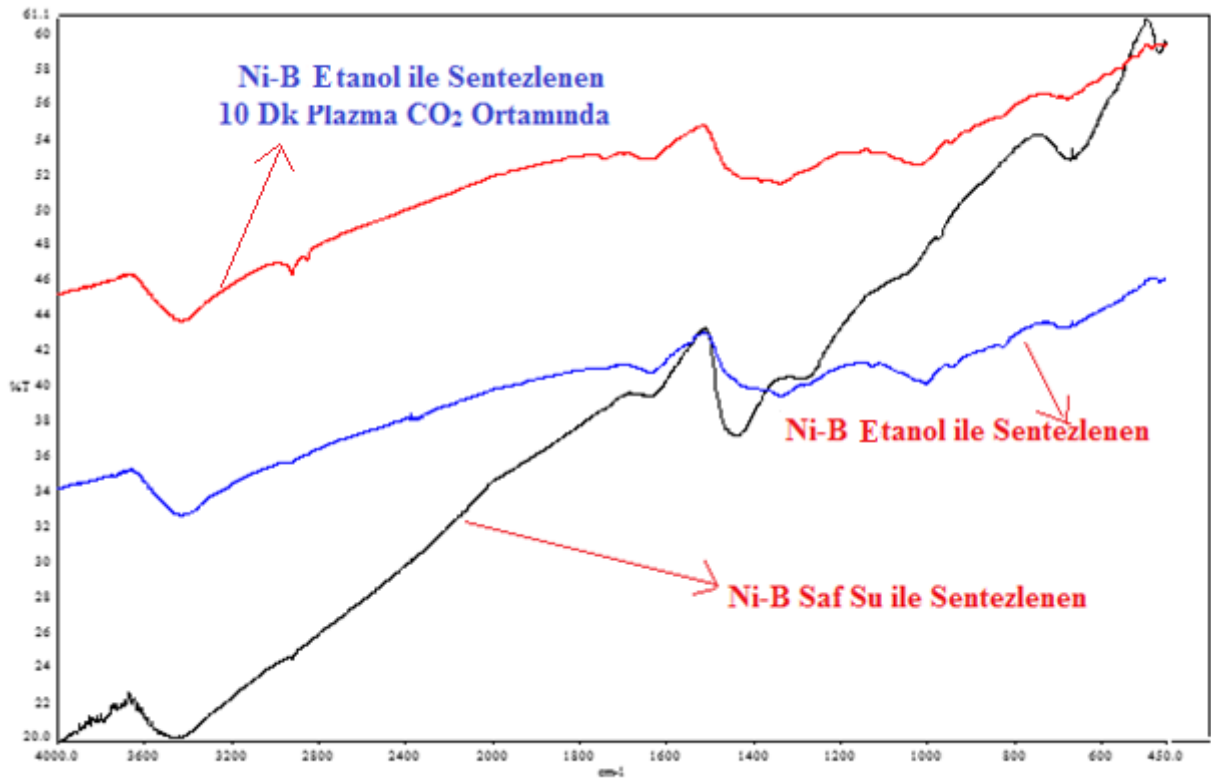


Şekil 4.19. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını grafikleri ((a) Normal ortam (b) Ni-B Etanol ile sentezlenen hali (c) Ni-B Etanol ile sentezlenen ve 10 dk plazma CO₂ ortamında (d) Ni-B katalizörünün farklı ortamlardaki çakıştırılmış X-Işını grafiği)

Bilindiği gibi X-Işını, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak numune üzerindeki X-Işınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır.

4.1.1.5. Ni-B Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Analizler Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında yapılmıştır. Şekil 4.20’de Ni-B katalizörünün saf su, etanol ortamında sentezlenmiş ve sentezden sonra plazmaya tabi tutulmuş tutulmuş hallerinin IR sonuçları gösterilmektedir.

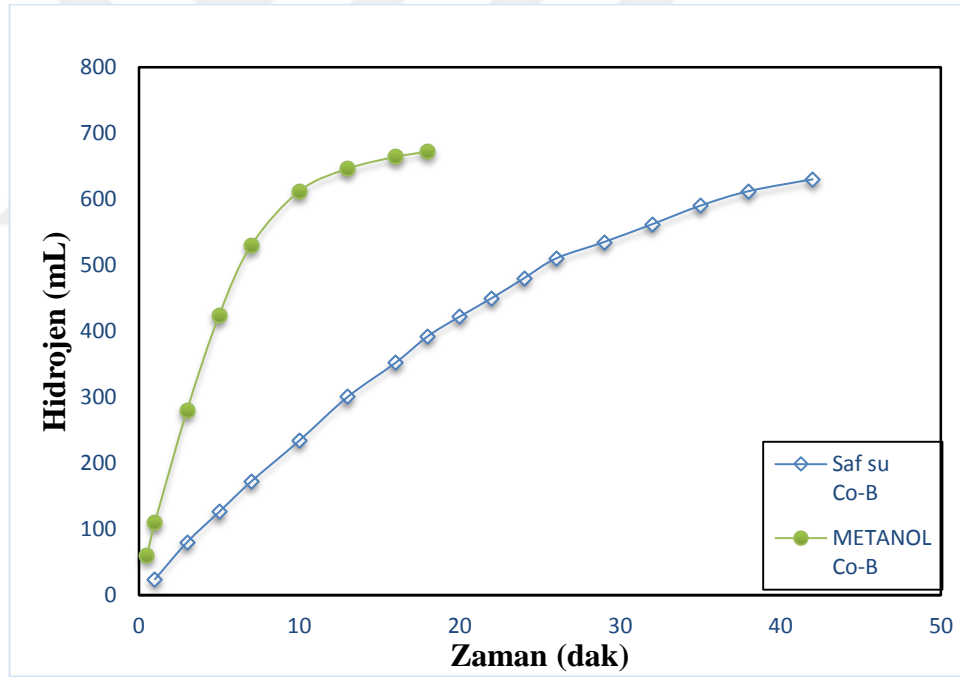


Şekil 4.20. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün farklı şartlar altındaki (Normal ortam, Ni-B Etanol ile sentezlenen hali, Ni-B etanol ile sentezlenen ve 10 dk plazma CO₂ ortamında) IR spektrumları

Şekil 4.20’de görüleceği gibi saf su ortamında sentezlenen Ni-B katalizörü ile etanollü ortamda sentezlenen Ni-B katalizörünün pikleri arasında pek fazla bir değişme olmadığı görülmektedir. Bu da katalizörün kimyasal olarak bir değişmeye uğramadığını göstermektedir. Bu yukarıda görüldüğü gibi EDS ve X-Işınları grafikleri ile de pekişmektedir.

4.2. Co-B Katalizörünün Deneysel Çalışmaları

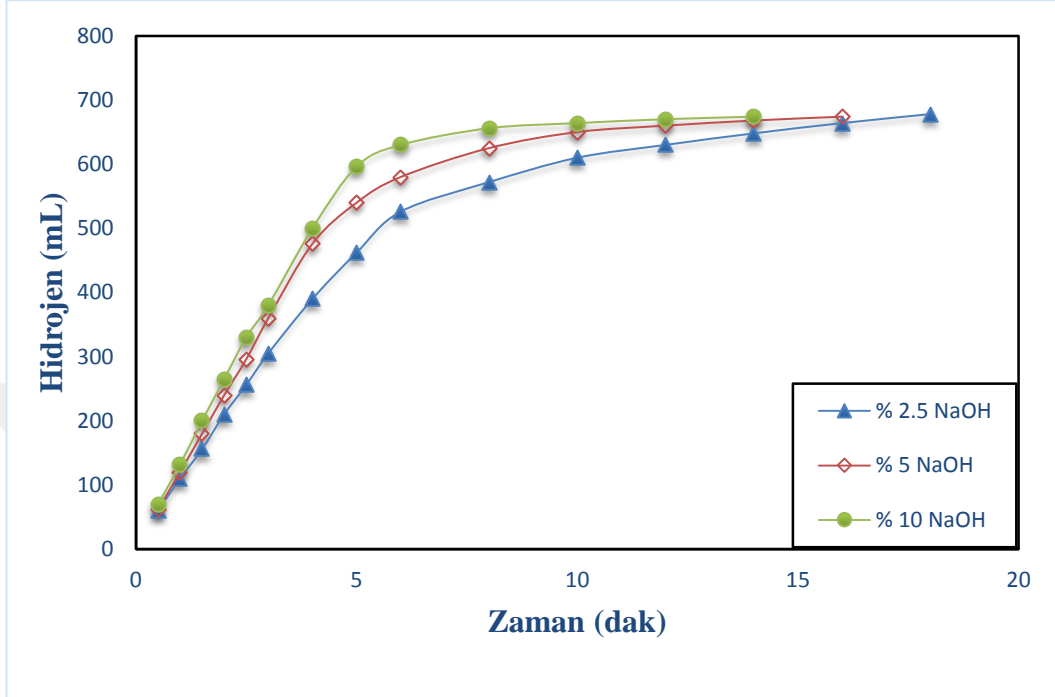
Bu çalışmada Co-B katalizörünün indirgeme ortamı olarak metanol ve su kullanılmıştır. Farklı çözücü kullanmamızın sebebi; farklı çözücü ortamının katalizörün katalitik aktivitesi ve partikül boyutu üzerinde nasıl bir etki oluşturduğunu görmektir. Bu çalışmada Co-B katalizörünün indirgenme ortamı olarak su ve metanol kullanılmıştır. Bu ortamlarda elde edilen katalizörler NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılarak elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21'de görüleceği gibi çözücü olarak su kullanıldığında aynı sıcaklık, aynı katalizör miktarı ile 40 dakikada tamamlanan tepkime katalizörün indirgenme ortamı olarak metanol kullanıldığında elde edilen katalizörle hidroliz 20 dakikada tamamlanmaktadır. Bu nedenle aynı şartlar altında sentezlenen katalizörlerde NaBH_4 'ün hidrolizinde en etkin Co-B katalizörünün metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Farklı çözücülerde sentezlenen Co-B katalizörünün, NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 25 mg katalizör, %10 NaOH)

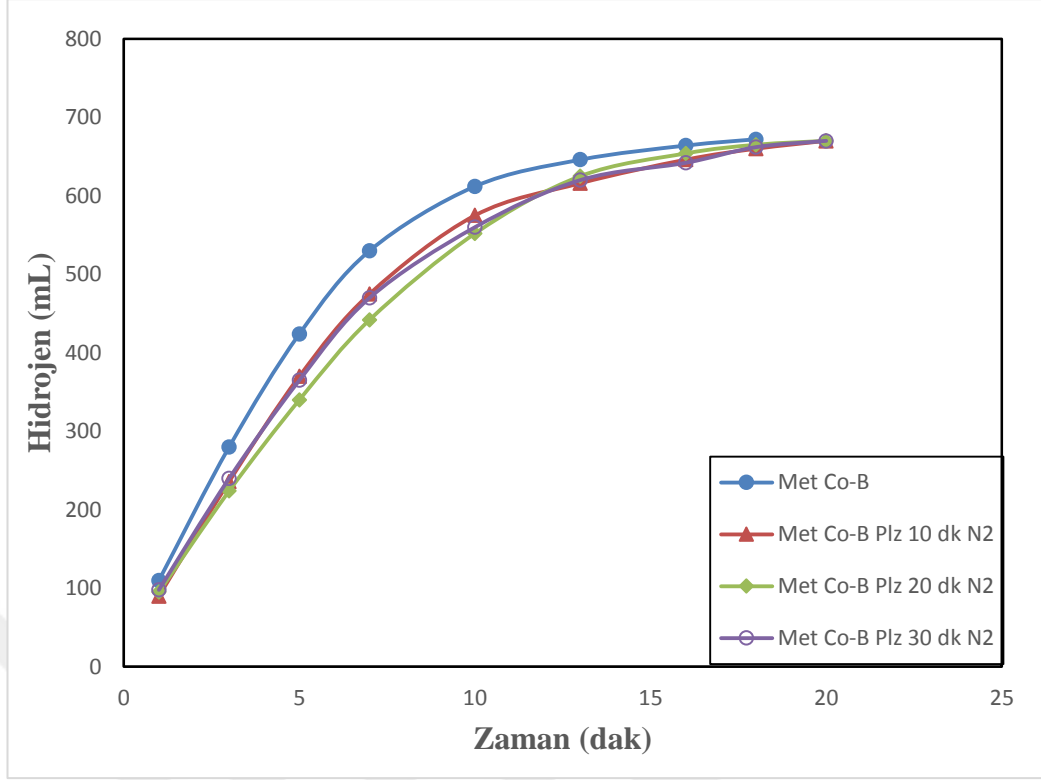
Sodyum bor hidrür kendiliğinden bozunduğundan dolayı ortamın satabilitesini sağlamak amacıyla NaOH kullanılması gerekmektedir. Bu bağlamda sodyum bor hidrürün stabilitesini sağlamak amacıyla hidroliz başlangıç ortamlarında farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılmıştır. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünü Şekil 4.24'te görüldüğü gibi

metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün, sodyum bor hidrür hidrolizi üzerinde en etkin NaOH konsantrasyonu %10 olarak belirlenmiştir.



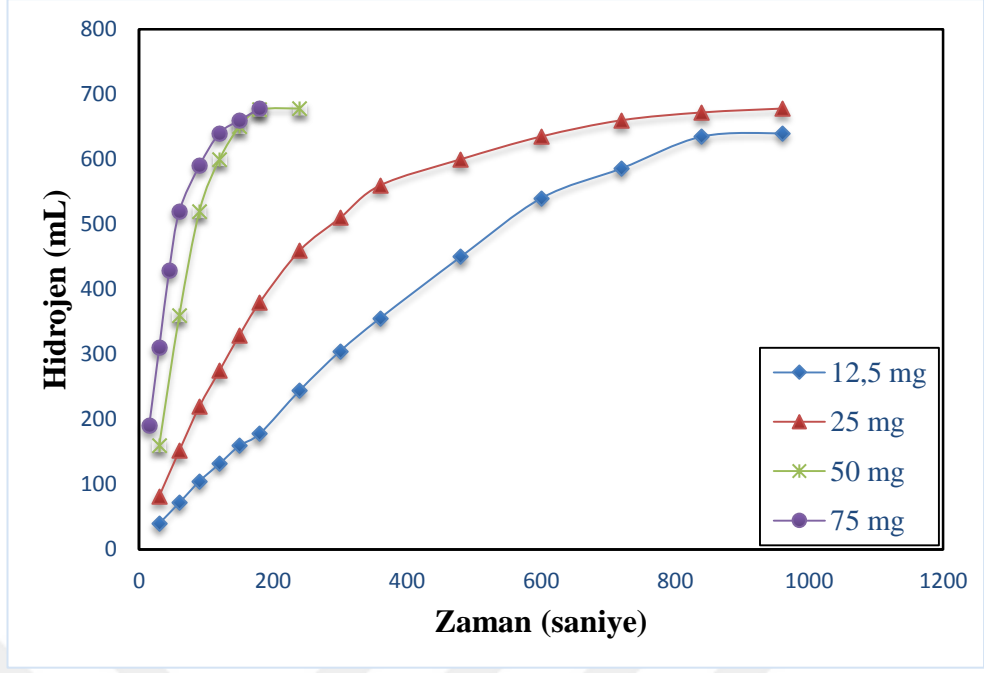
Şekil 4.22. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı NaOH konsantrasyonlarındaki NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , 25 mg katalizör, 10 mL çözelti)

Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün katalitik etkisini artırmak amacıyla plazmaya tabi tutulmuştur. Azot gazı varlığında farklı sürelerde plazma etkinliğine ilişkin elde edilen veriler Şekil 4.23'te verilmiştir. Şekil 4.23 incelendiğinde görüleceği üzere azot gazı varlığında plazma etkinliğinin Co-B katalizörü üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu yüzden Co-B katalizörüne ilişkin bundan sonraki deneylerde sadece metanollü ortam kullanılacaktır.



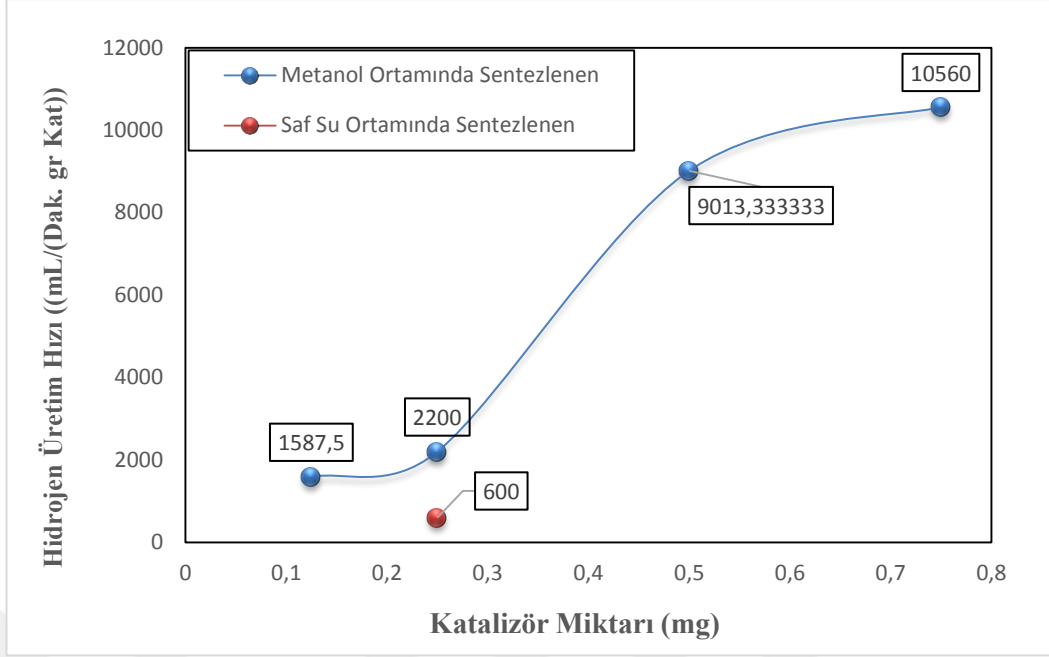
Şekil 4.23. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün soğuk plazma ortamında N₂ gazı varlığındaki farklı bekleme sürelerinin, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, 25 mg katalizör, %10 NaOH)

Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün önceki deneylerde kullanılan değişkenler (NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ yüzdeliği, sıcaklık, çözelti hacmi) aynı kalmak koşuluyla farklı katalizör miktarlarının (12.5-75 mg) sodyum bor hidrürün hidrolizine olan etkisinin incelendiği deneylere ilişkin veriler Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekil 4.24'te görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile sodyum bor hidrürün hidrolizi daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bunu şu şekilde ifade edebiliriz; katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında aslında bir bağlantı olmadığı, sadece birim katalizör başına düşen NaBH₄ miktarının artan katalizör miktarına bağlı olarak, katalizör miktarına karşılık gelen, sodyum borhidrür konsantrasyonunun düşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.



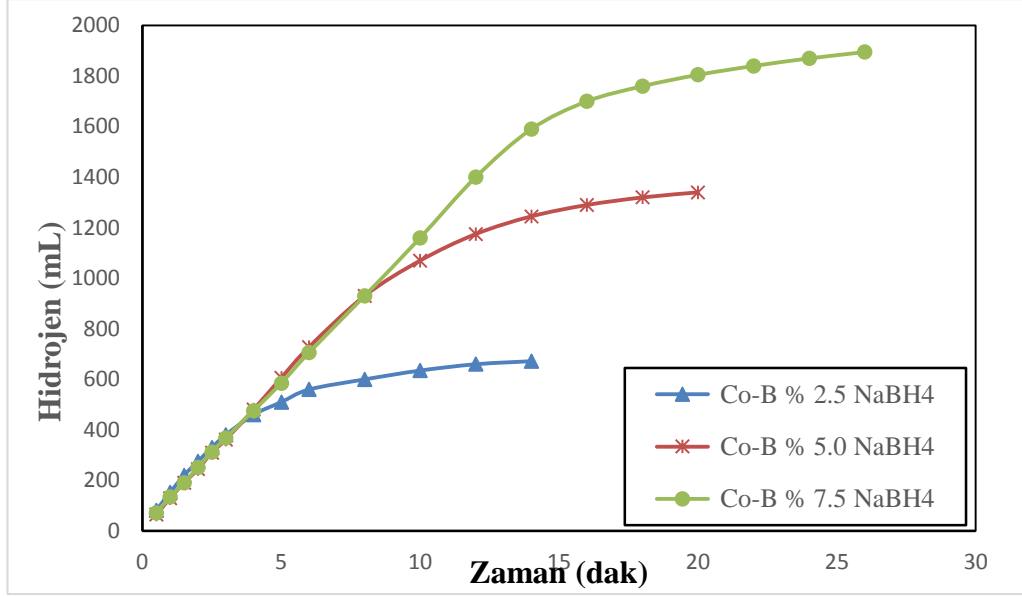
Şekil 4.24. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı katalizör miktarlarının NaBH_4 hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH_4 , %10 NaOH , 10 mL çözelti)

Aynı grafik üzerinde farklı katalizör miktarlarının hidrojen başlangıç üretim hızlarıyla değişimi Şekil 4.25'te verilmiştir. Burada katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı artmakta ayrıca şekilde görüleceği gibi metanollü ortamda elde edilen Co-B katalizörünün, 25 mg katalizörün hızı 2200 $\text{mLH}_2/\text{dak.g.kat}$ iken saf su ortamında sentezlenen 25 mg katalizörde ise bu değer 600 $\text{mLH}_2/\text{dak.g.kat}$ olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu değerlerin $t=0$ anındaki başlangıç hızları da metanoolü ortamda 4635 $\text{mLH}_2/\text{dak.g.kat}$ iken saf suda sentezlenen Co-B katalizörünün ise $t=0$ anındaki hidrojen üretim hızı 1063 $\text{mLH}_2/\text{dak.kat}$ olarak belirlenmiştir.



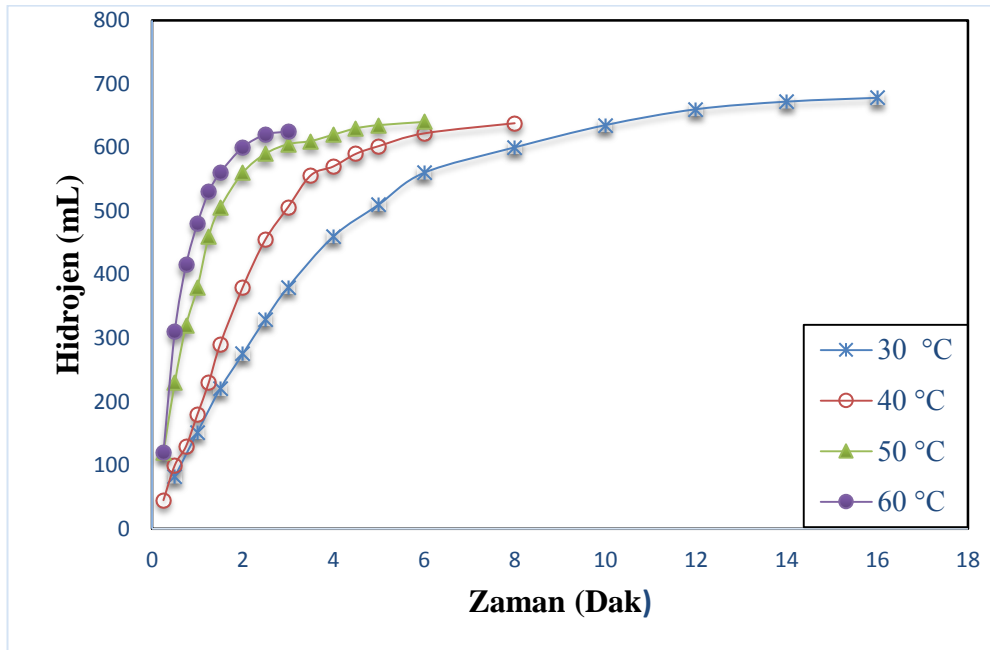
Şekil 4.25. Metanollü ortamda sentezlenen; Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH₄, %10 NaOH, 10 mL çözelti)

Şekil 4.26’da ise farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının sodyum bor hidrür hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidrojen üretim hızının giderek arttığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi ise sodyum borhidrür içerisindeki hidrojen içeriğiyle ilişkilidir. Şekil 4.29’da görüldüğü gibi 1. dereceden yürüyen tepkime özelliklerinin gösterildiği Şekil 4.26’dan anlaşılmaktadır. Artan sodyum borhidrürün konsantrasyonu ile hidrojen içeriği artmakta ve buna bağlı olarak da sodyum bor hidrürün konsantrasyonu arttıkça hidrojen içeriği fazla olmasından dolayı hidrojen üretim hızı da artmaktadır. Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarındaki hidrojen üretimi bu yorumu doğrulamaktadır. Çünkü %5 NaBH₄ konsantrasyonundaki hidrojen üretim hızı 2680 mLH₂/dak.g.kat iken, %7.5 konsantrasyonda hidrojen üretim hızı 2915 mLH₂/dak.g.kat olarak ölçülmüştür.



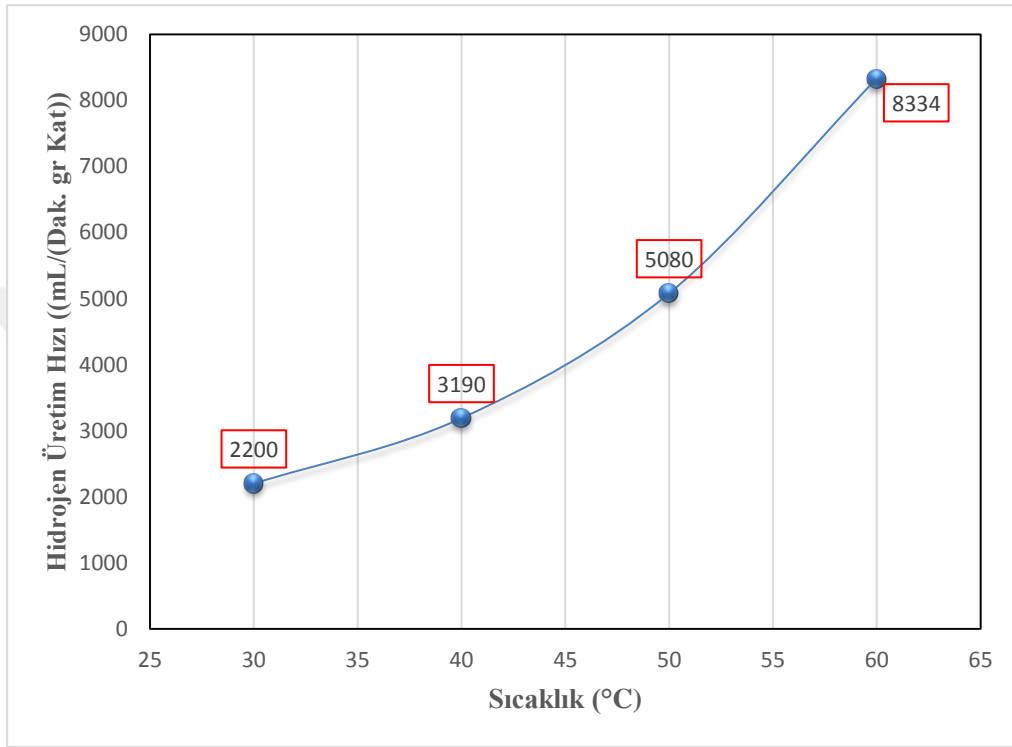
Şekil 4.26. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %10 NaOH, 10 mL çözelti)

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi, Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklardaki aynı katalizör miktarı ve aynı NaBH₄ konsantrasyonu varlığında, çözelti ortamının sıcaklığı arttıkça sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun da hızının arttığı görülmektedir. Şekilde görüleceği gibi elde edilen hidrojen gazının hacimlerinin zamanla değişimi lineer olmayıp sadece katalizör kontrollü olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.27. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH₄, %10 NaOH, 10 mL çözelti)

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda elde edilen değerler kullanılarak farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim hızlarının değişimi Şekil 4.28’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi sıcaklık artışı ile sodyum bor hidrürün hidrolizi azalmayla birlikte, artan sıcaklıkla birlikte hidrojen üretim hızları artmaktadır.



Şekil 4.28. Metanollü ortamda sentezlenen, Co-B katalizörünün hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH₄, %10 NaOH, 10 mL çözelti)

Metanol ortamında sentezlenen Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi değerlerinden yararlanılarak hız sabitlerinin, reaksiyon hız derecesinin ve aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla 1. derecede reaksiyon hız eşitliği kullanılmıştır. 1. derecede kinetik eşitliği uygulanırken sodyum borhidrürün hidroliz eşitliğini, yukarıda gösterilen Eşitlik 1.10’da geçen suyun konsantrasyonu değişimi ihmal edilerek aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

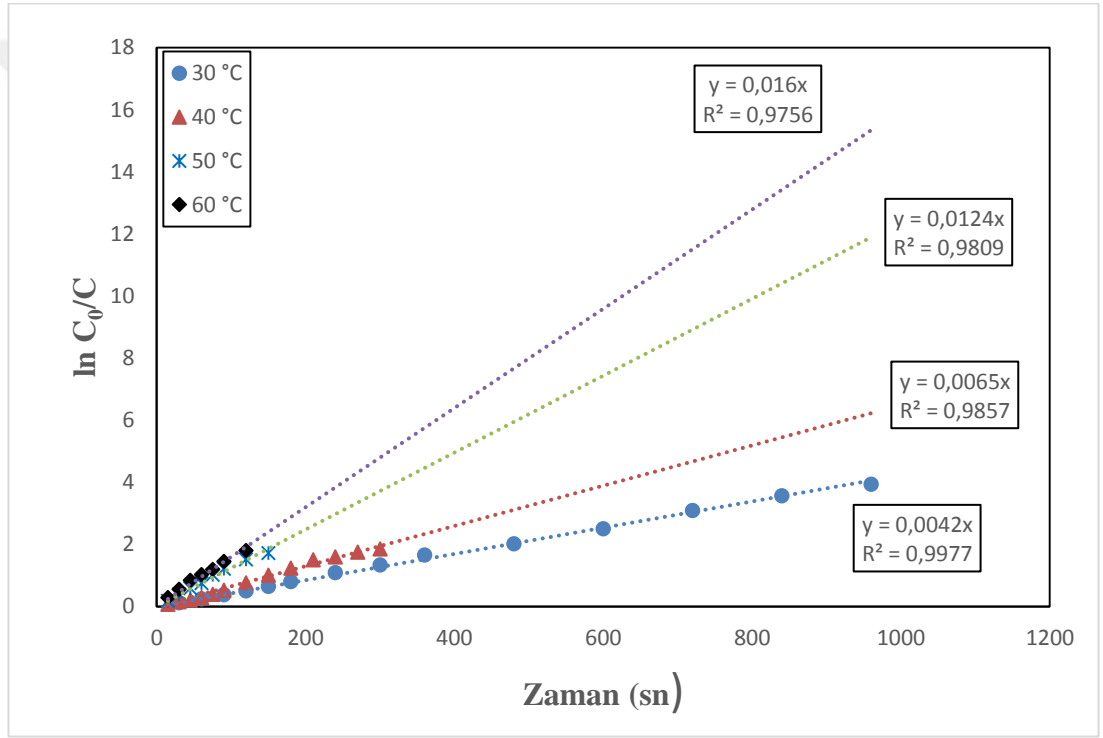
Bu çalışmada 1. derece kinetik modeli uygulanarak metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün davranışının NaBH₄ hidrolizi üzerine etkisi integrasyon metodu uygulanarak reaksiyon derecesi belirlendi.

$$r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = kC_{NaBH_4} \quad (4.7)$$

Eşitliği integre edilirse

$$\ln\left(\frac{C_{NaBH_4}(t=0)}{C_{NaBH_4}(t=t)}\right) = kt \quad (4.8)$$

Şeklinde integral hız denklemini elde edilir. Buradan 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C'ye ait kinetik değerlendirme yapılmıştır. Eşitlik 4.8'e göre t'ye karşı $\ln \frac{C_{NaBH_4}(t=0)}{C_{NaBH_4}(t=t)}$ grafiğe çizilirse Şekil 4.29 grafiği elde edilir. Şekil 4.29'da görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen konsantrasyon zaman değişimlerinin doğrusal olduğu görülmektedir. Bu da bize bulduğumuz 1. derece değerlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin ne kadar uygun olduğunu göstermektedir.



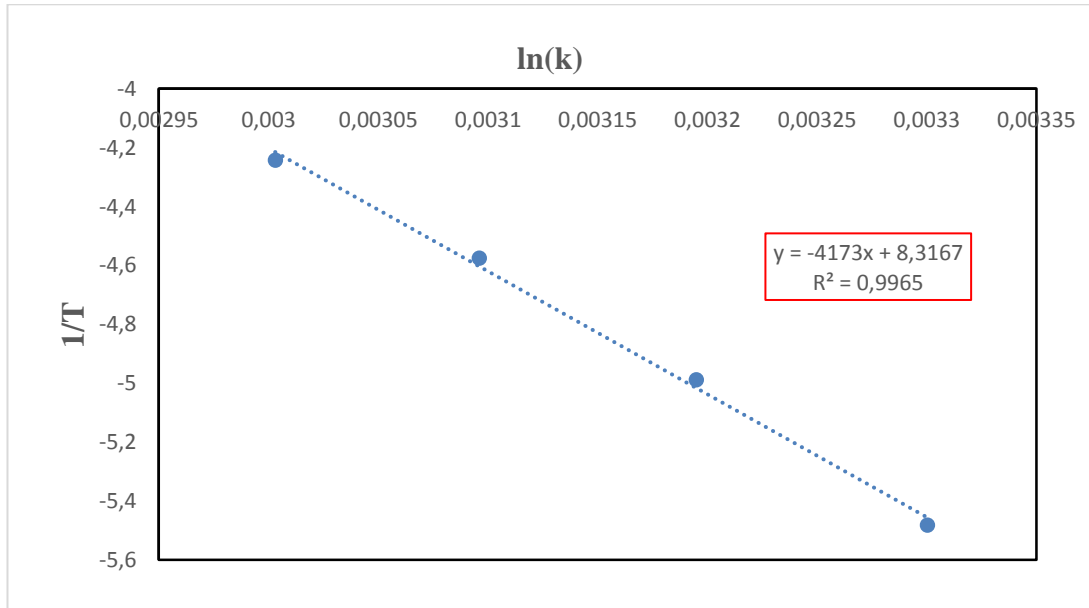
Şekil 4.29. Metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörünün, farklı sıcaklıklardaki 1. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (10 mL çözelti, %2.5 NaBH₄, 25 mg katalizör, %10 NaOH)

Çizelge 4.2. Co-B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi

Sıcaklık °C	Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Hız Sabiti (k)	Hidrojen Üretim Hızı	R ²
30	1	0.004161	2200	0.9977
40	1	0.006818	3190	0.9857
50	1	0.010301	5080	0.9809
60	1	0.014357	8334	0.9756

Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda reaksiyon hız derecesi aynı olup sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Aynı tabloda verildiği gibi en uygun hız derecesinin 1. dereceden olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla yukarıda verilen Eşitlik 4.5 ve 4.6’yı kullanarak Arrhenius eşitliği belirlenmiştir.

Eşitlik 4.6’ya göre $\ln k$ değerlerine karşın $1/T$ grafiği çizildiğinde Şekil 4.30’da elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.30’da verilmiş olup bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 34.694 kJ/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.30. Metanollü ortamda sentezlenen, Co-B katalizörünün 1. dereceye göre Arrhenius eşitliği

4.2.1. Metanollü Ortamda Sentezlenen Co-B Katalizörünün Karakterizasyonu

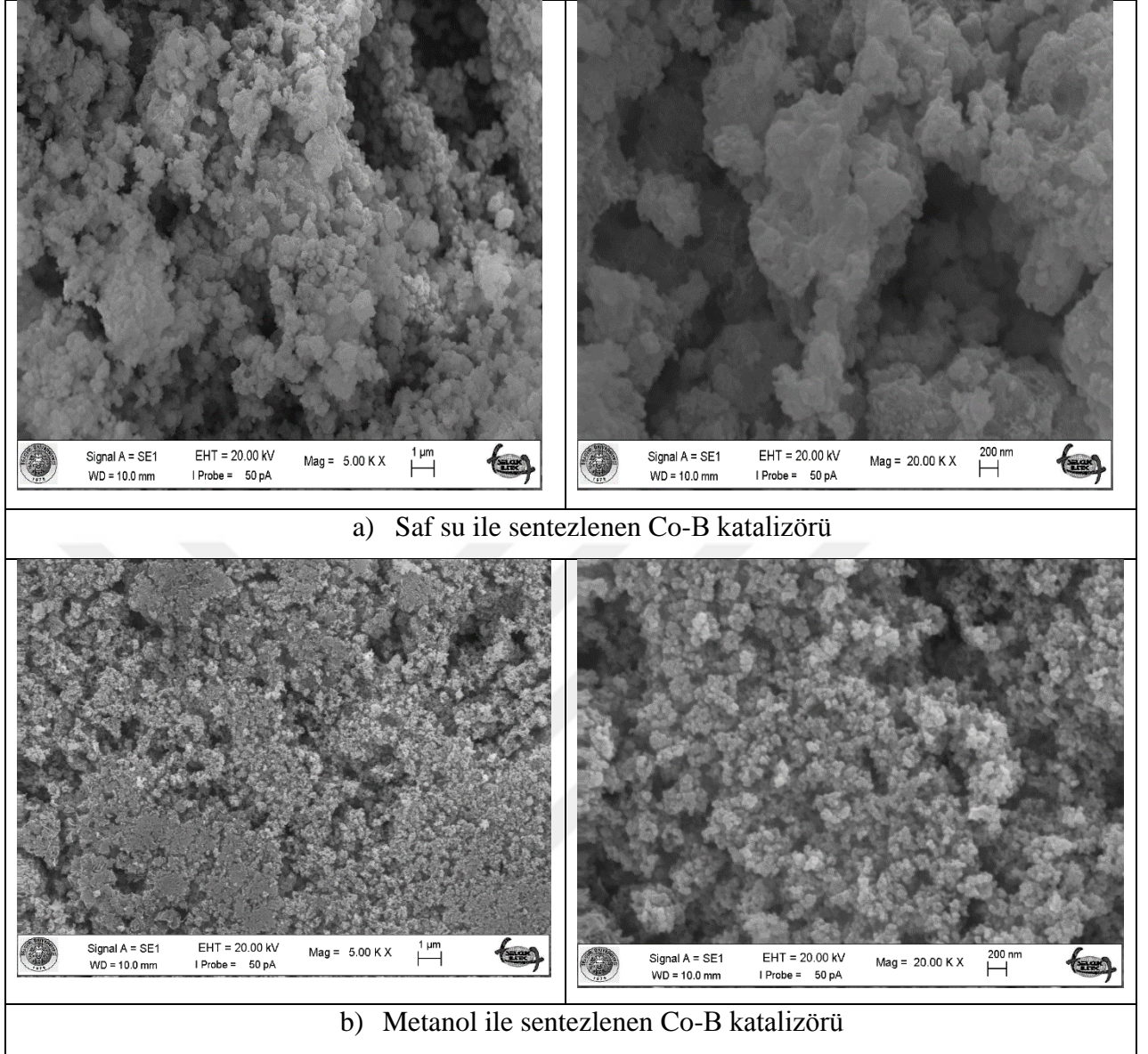
Bu tez çalışma kapsamında çalışılan katalizörlerden biri de saf su ve metanollü ortamda sentezlenen ve herhangi bir işleme tabi tutulmayan Co-B katalizörüdür. Sentezlenen bu katalizörün karakterizasyonunu; BET, XRD, EDS, FT-IR analizleri ve SEM görüntüleri çekilerek belirlenmiştir.

4.2.1.1. Co-B Katalizörünün BET Karakterizasyonu

Bilindiği üzere katalizör aktifliğini ve performansını etkileyen önemli parametrelerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerimizin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri de yapılmıştır. Burada elde edilen değerlerden sadece BET yüzey alanları verilmiştir. Saf su ile elde edilen Co-B katalizörüne ait BET yüzey alanı, 148.248 m²/g, metanol ortamında elde edilende ise BET yüzey alanı 40.067 m²/g olarak ölçülmüştür. Bilindiği üzere katalizör için mikro gözenekler iç yüzeyin önemli kısmını teşkil eder. Makro gözenekler ise mikro gözeneklere göre doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidir. Burada da etanolla birlikte makro gözeneklerinin kapandığını ancak mikro ve mezo gözeneklerin arttığını şekil 4.31'de verilen SEM görüntülerinde rahatlıkla görülmektedir. Bu durum yukarıda verilen deney sonuçlarında hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir.

4.2.1.2. Co-B Katalizörünün SEM Karakterizasyonu

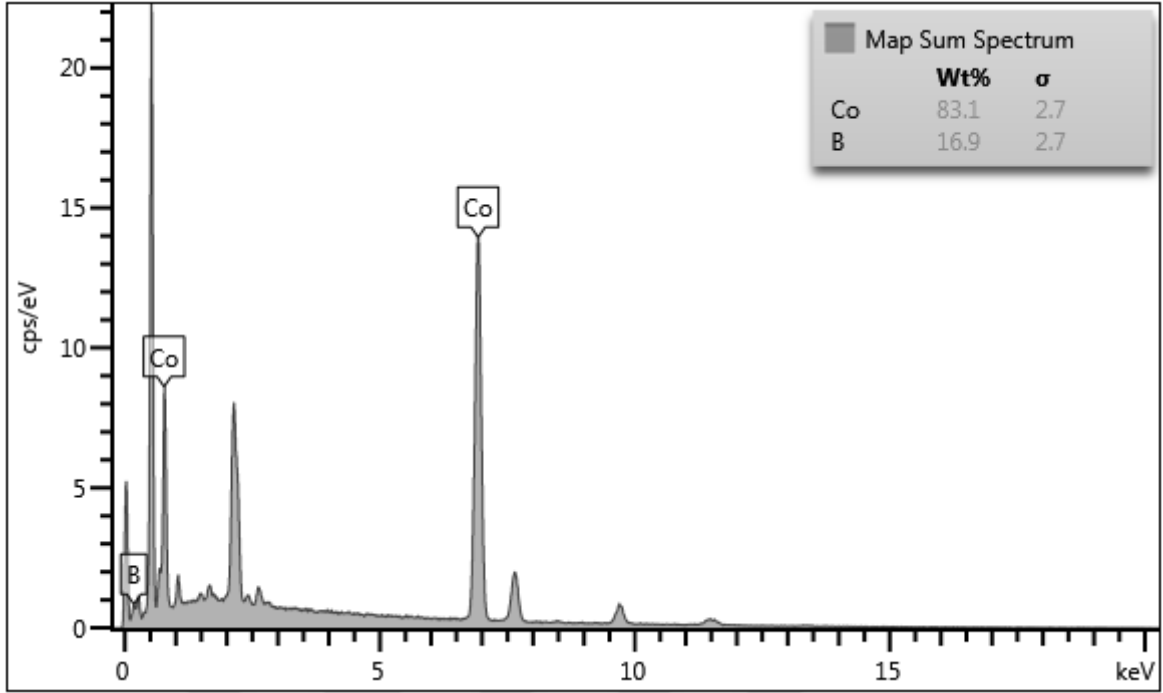
Şekil 4.31'de saf su ve metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörüne ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM resimleri karşılaştırıldığında tanecik yapısının metanolla birlikte küçüldüğü çok açık bir biçimde görülmektedir. Aynı zamanda metanol ile sentezlenen katalizörün daha düzenli bir yapıya dönüştüğünü ve aglomerasyonu azalttığını yani katalizörün kristalleşmesini engellendiği (Xiaochen 2013) görülmektedir.



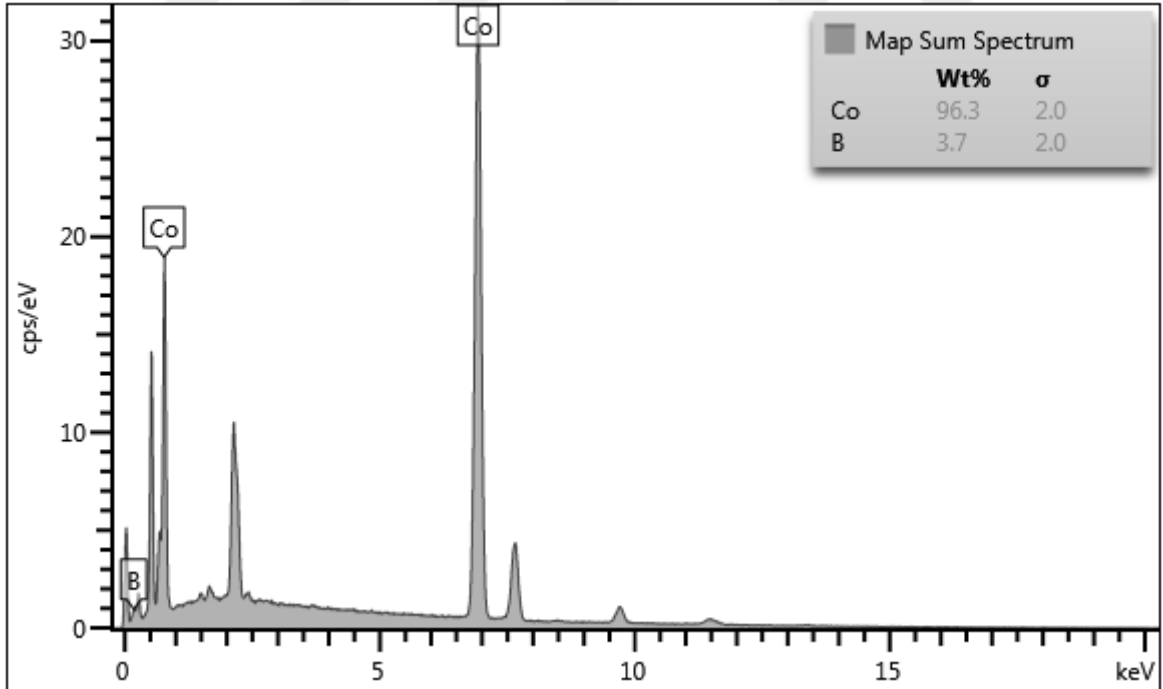
Şekil 4.31. Sodyum borhidürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü)

4.2.1.3. Co-B katalizörünün EDS Analizi karakterizasyonu

Daha önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi Co bazlı katalizörlerde Co içeriği yüksek olan katalizörlerde, katalizörün katalitik aktifliğinin yüksek olduğu bilinmektedir. Şekil 5.34 Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörünün EDS analizini Şekil 4.33'te ise metanol ile sentezlenen Co-B katalizörünün EDS analizi görülmektedir. Burada saf su ile sentezlenen Co-B katalizöründe % Co içeriği %83.1 iken Metanolla sentezlenen Co-B katalizöründe ise Co içeriğinin arttığı %96.3 olduğu görülmektedir. Bu da yukarıda bahsedildiği gibi katalizördeki Co oranının artması ile metanol ortamında sentezlenen Co-B katalizörün aktifliğinin daha fazla olmasını sağlamıştır.

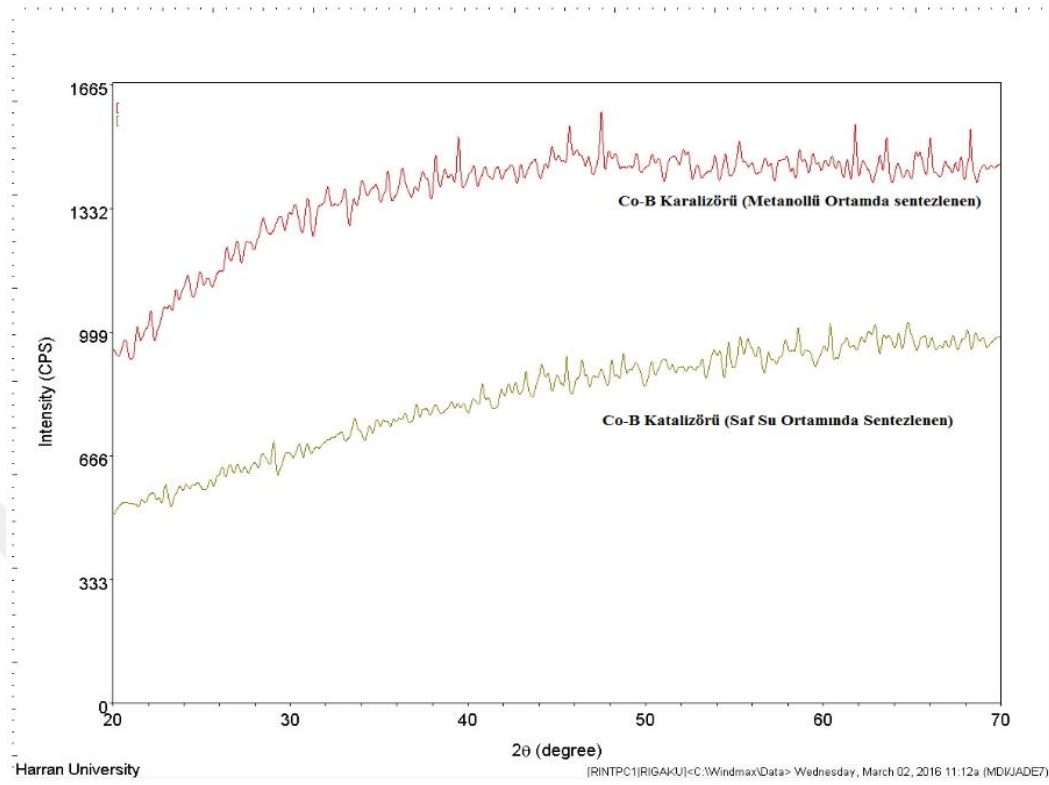


Şekil 4.32. Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörünün EDS analizi



Şekil 4.33. Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü EDS analizi

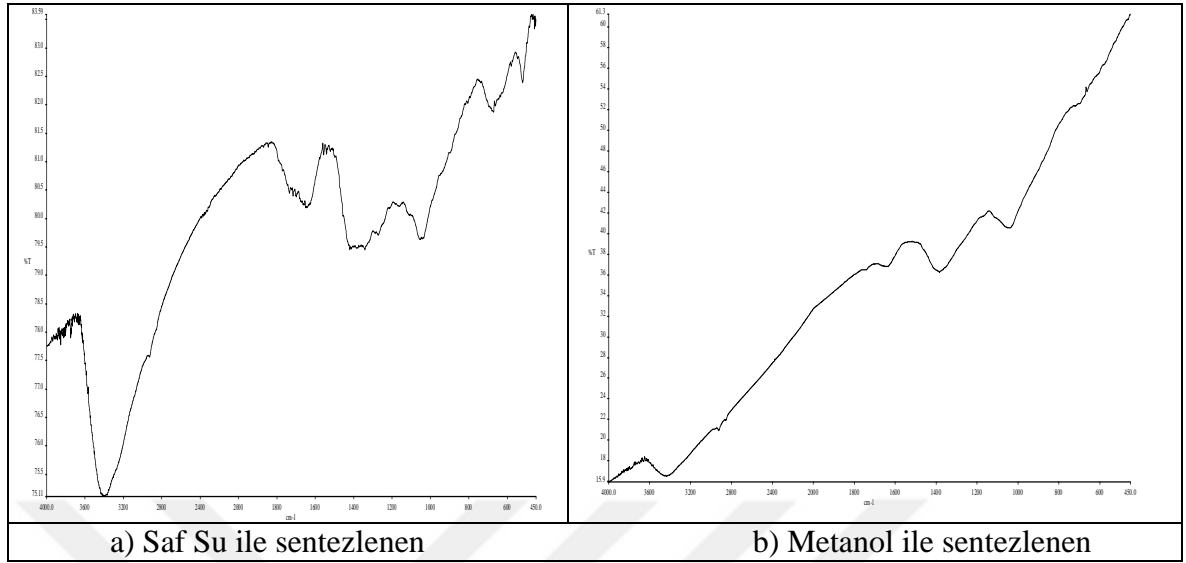
4.2.1.4. Co-B Katalizörünün X- Işını Analizi



Şekil 4.34. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi saf su ortamında ya da metanollü ortamda sentezlenen Co-B katalizörü X-Işınları analizinde amorf bir yapı sergilemektedir. Her iki durumda da belirgin pik göstermemesi katalizör yapısının amorf karakterde olduğunu göstermektedir.

4.2.1.5. Co-B Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi



Şekil 4.35. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B katalizörünün farklı şartlar altındaki IR spektrumları ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Co-B katalizörü)

Şekil 4.35'te Co-B katalizörüne ait FT-IR sonuçlarını gösterilmektedir. Şekillerde görüleceği gibi Co-B katalizöründe saf su ve metanol ortamlarındaki sentezlerde yapısal bir değişim olmamaktadır. Metanolla sentezlenen Co-B katalizörünün kimyasal yapısında herhangi bir değişme söz konusu olamadığını bize göstermekle birlikte bu grafiklerle elde edilen sonuçlar EDS'de elde edilen sonuçlarla desteklediğini bize göstermektedir.

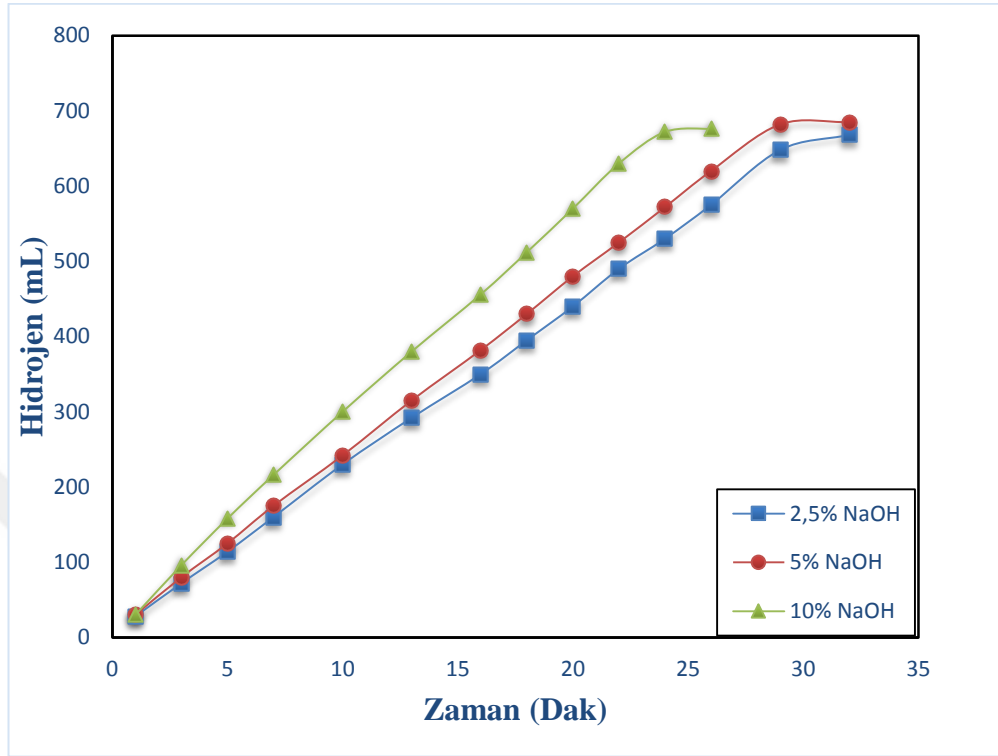
Sonuç olarak şunu diyebiliriz ki Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini artırmak amacıyla metanol ile sentezlendiğinde kimyasal yapısının bozulmadığı sadece katalizörün mikro ve mezo gözenek sayısını artırdığı sonucuna varabiliriz.

4.3. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörü

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bir diğer katalizörümüz saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörüdür. Bu katalizörümüzün yine sırasıyla NaOH etkisi, plazma ortamı, sıcaklık etkisi gibi özelliklerin değişimi, her seferinde sabit tutulan değerlere karşılık bir değişken değiştirilerek katalizörün davranışları, etkinliği ve karakterizasyonu incelenmiştir.

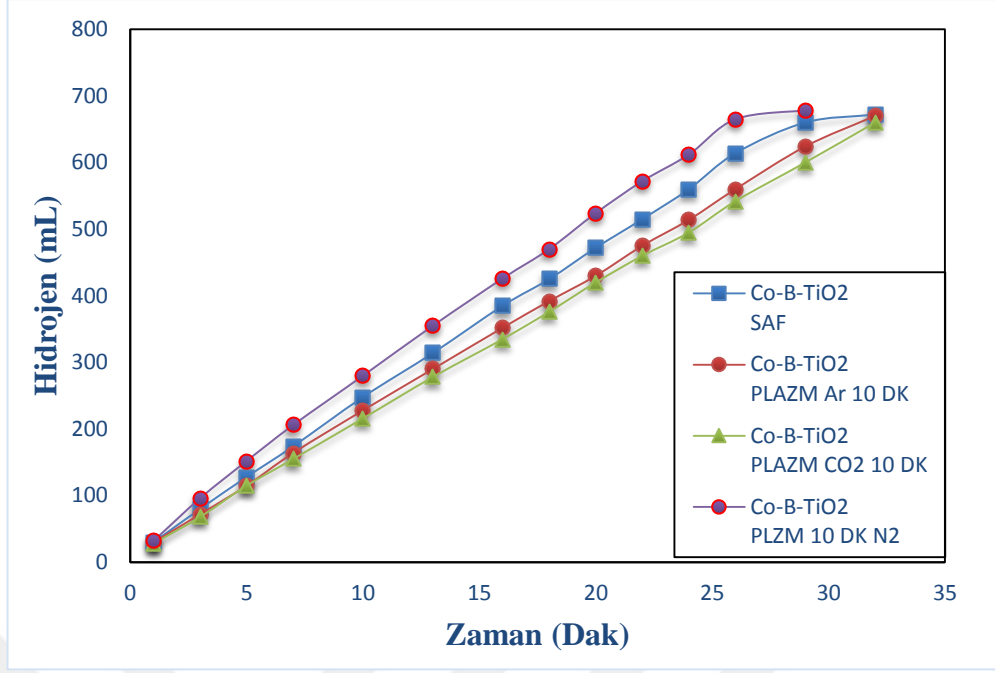
Şekil 4.36'da görüldüğü gibi farklı NaOH başlangıç konsantrasyonlarında (%2.5-10) sodyum bor hidrürün hidrolizi incelendiğinde, %10 NaOH konsantrasyonu ile yapılan hidrolizde tepkimenin daha erken sonuçlandığı görülmektedir. Co-TiO₂-B katalizörü ile yapılacak bundan

sonraki hidroliz çalışmalarında sodyum borhidrür çözeltisinin NaOH konsantrasyonu %10 olacak şekilde ölçümlere devam edilecektir.

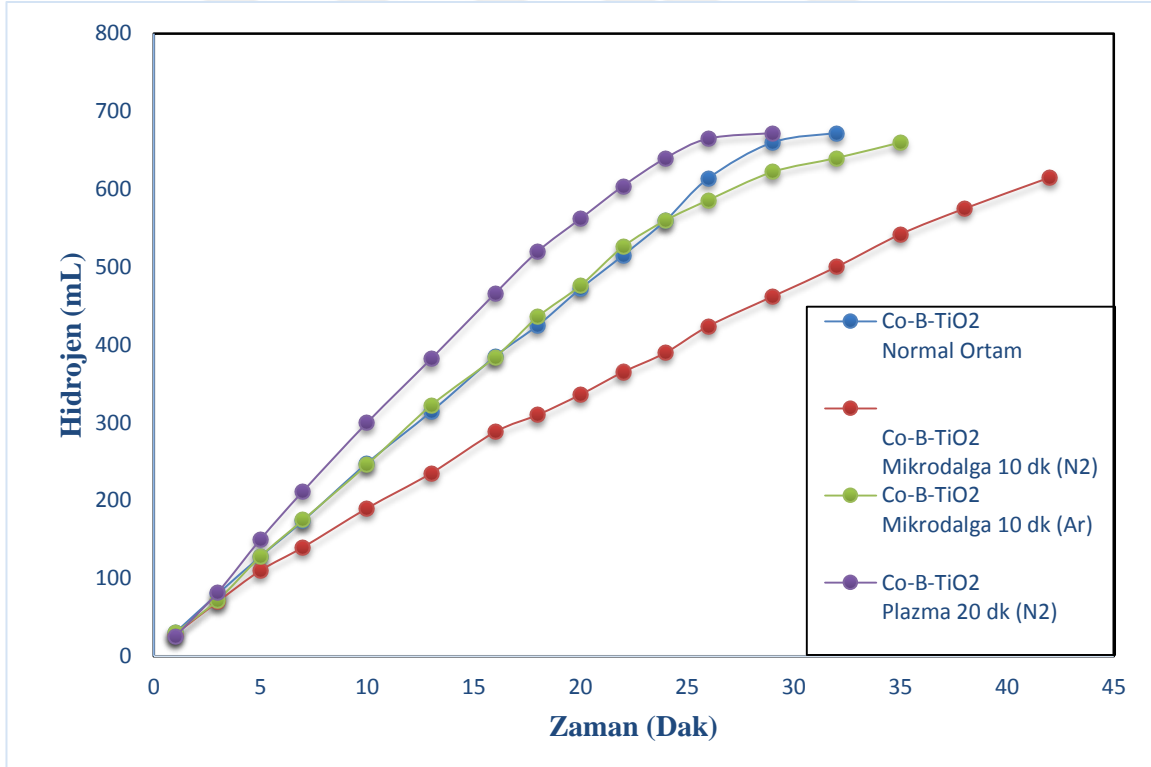


Şekil 4.36. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı NaOH konsantrasyonlardaki NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti)

Şekil 4.36’da görüldüğü gibi çözeltinin NaOH başlangıç konsantrasyonu belirlendikten sonra katalizörün katalitik aktivitesini arttırmak üzere Şekil 4.38’de görüldüğü gibi 500 wat gücünde 10 dakika argon ve azot gazları varlığında mikro dalga etkinliği incelendi. Mikrodalganın katalizörün üzerindeki olumsuz etkisinden sonra Şekil 4.37’de görüldüğü gibi argon, CO₂ ve azot gazları varlığında plazmanın saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörüne olan etkinliği incelendi. Şekil 4.37’de görüldüğü gibi azot gazı varlığında 10 dakika soğuk plazmanın katalizörün etkinliğini hidrolizi 4-5 dakika erken bitirecek şekilde arttırdığı görülmektedir.

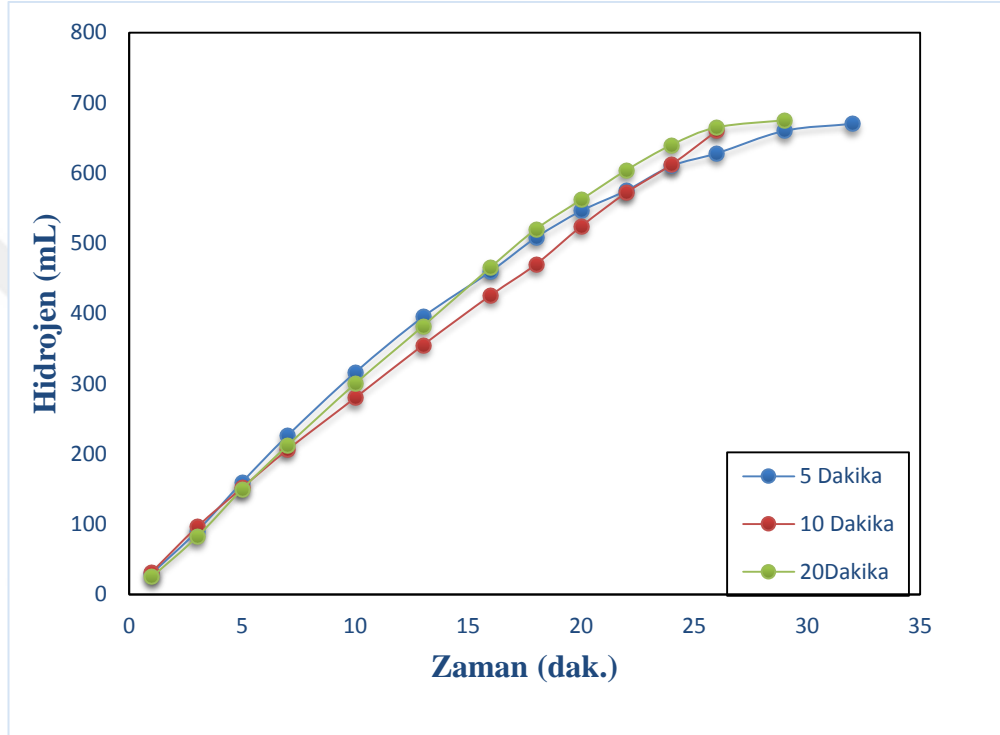


Şekil 4.37. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında farklı gazların, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)



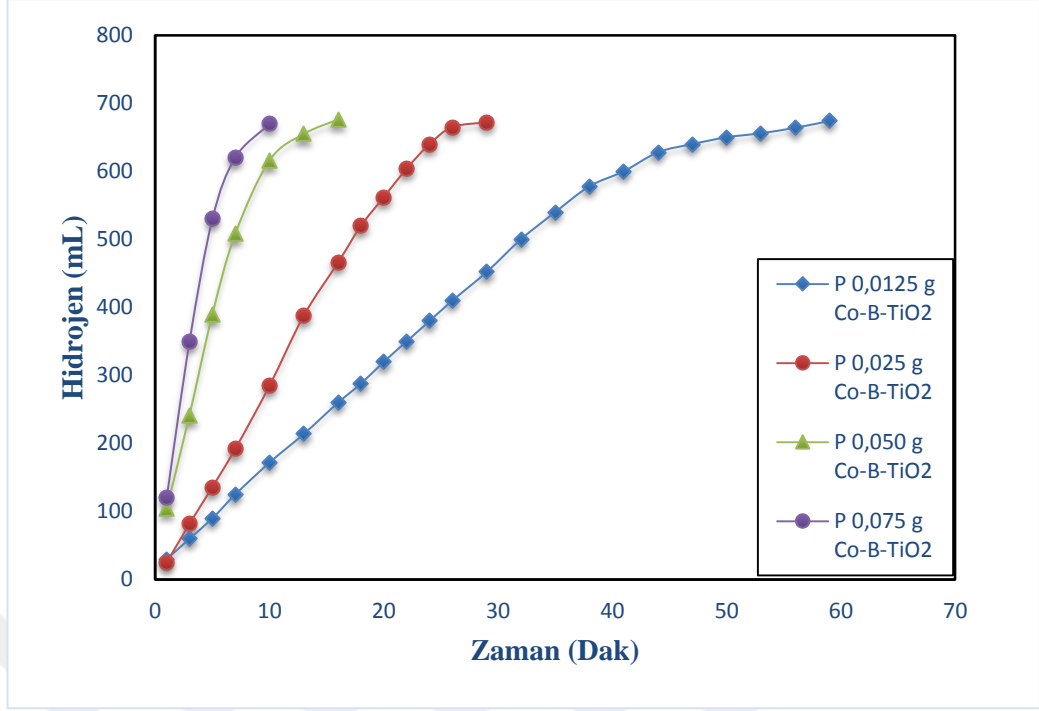
Şekil 4.38. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün mikrodalga ortamında farklı gazların, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Katalizör etkinliğine N_2 ortamında plazma etkisinin en iyi sonucu verdiğinin anlaşılmasından sonra Şekil 4.39’da görüldüğü gibi plazma ortamında farklı bekleme sürelerinin katalizör etkinliğine bakılmıştır. Şekilde 4.39’da görüldüğü gibi 20 dakika N_2 gazı varlığında plazma etkisinin katalizör etkinliği üzerinde en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Bundan sonra yapılan ölçümlerde N_2 gazı varlığında 20 dakika plazma uygulanmış Co-TiO₂-B katalizörünün davranış ve karakteristikleri incelenecektir.



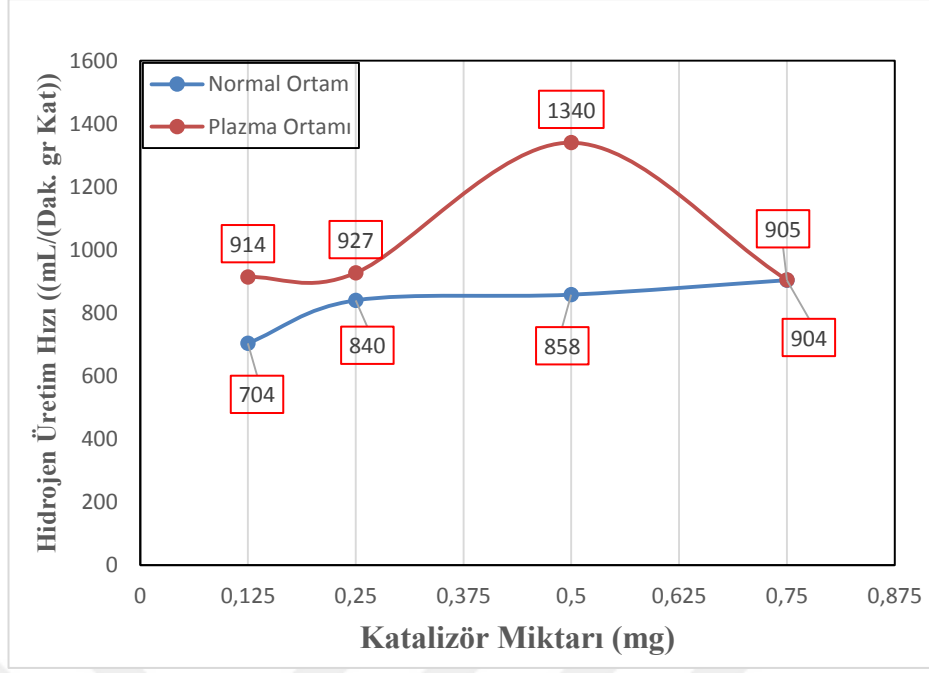
Şekil 4.39. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında ve N_2 gazı varlığındaki farklı bekleme sürelerinin, $NaBH_4$ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 $NaBH_4$, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Plazma ortamında en iyi gaz etkinliği ve bekleme süresinin belirlenmesinden sonra Şekil 4.40’ta görüldüğü gibi Co-B-TiO₂ katalizörünün diğer değişkenler sabit tutularak farklı katalizör miktarlarının (12.5-75 mg) hidrojen üretimi üzerine olan etkisi incelendi. Şekilde görüldüğü gibi lineer bir şekilde farklı katalizör miktarlarında hidrolizin gerçekleştiği görülmektedir. Bu da tepkimenin sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsız katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Katalizör miktarı arttıkça tepime eğrisinin doğrusallaşması bu varsayımı pekiştirmektedir.



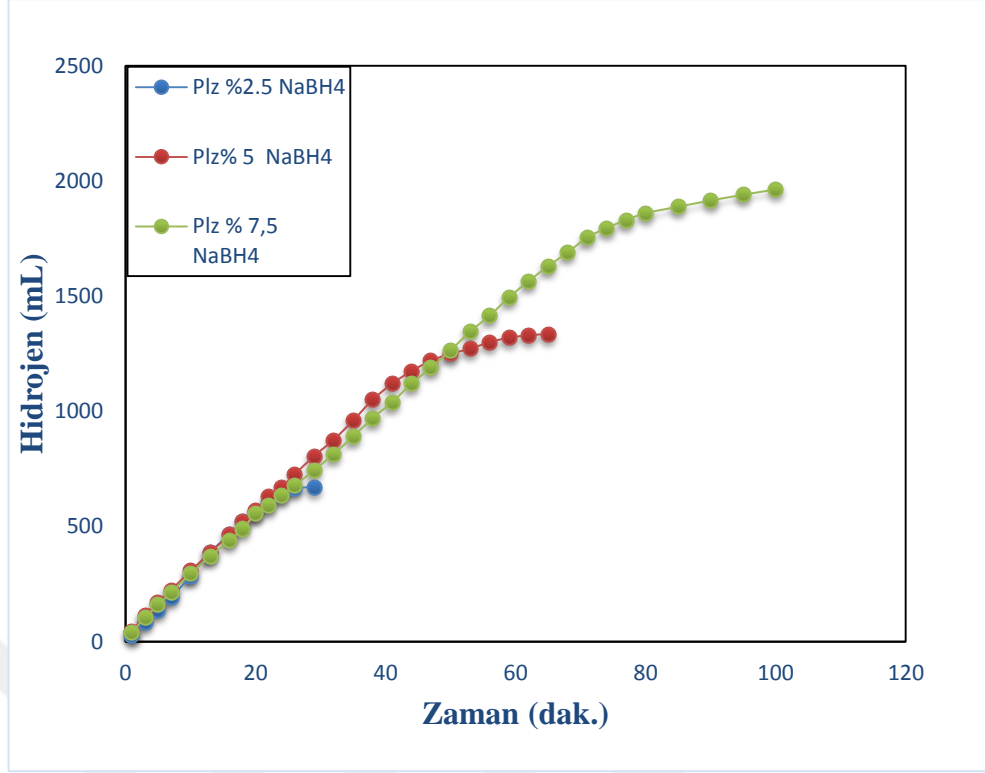
Şekil 4.40. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün Plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki farklı katalizör miktarlarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızının plazma uygulanmış ve uygulanmamış yani normal ortam olarak tanımlanan Co-B-TiO₂ katalizörleri karşılaştırıldığında; Şekil 4.41’de görüldüğü gibi plazma uygulanmamış 25 mg Co-B-TiO₂ katalizörü varlığında 840 mLH₂/dak.kat.g hidrojen elde edilirken, N₂ gazı varlığında plazma uygulanmış 25 mg CoBTiO₂ katalizöründe 927 mLH₂/dak.kat.g hidrojen üretildiği görülmektedir. En iyi hidrojen üretim hızının 50 mg katalizör miktarıyla 1340 mLH₂/dak.kat.g olarak ölçüldüğü şekilde görülmektedir.



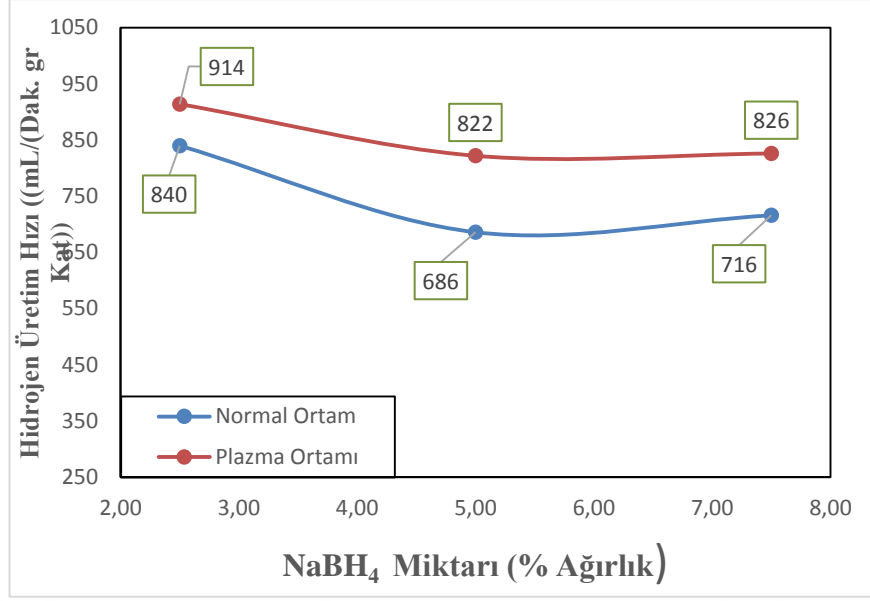
Şekil 4.41. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Şekil 4.42’de görüldüğü gib farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında (%2.5-7.5) yapılan hidrolizlerde hidrojen üretim eğrilerinin üst üste bindiği görülmektedir. Bu durum katalizör miktarının etkisinde belirtildiği gibi tepkimenin NaBH₄ konsantrasyonundan bağımsız olarak katalizör kontrollü olduğunu göstermektedir. NaBH₄ konsantrasyonundan bağımsız olarak tepkimenin yürüyor olması başta yakıt pilleri olmak üzere düzenli bir şekilde hidrojen tüketimi gerektiren sistemlerde istenen bir durumdur. Bu sayede farklı güç gereksinimi durumlarında sistem kontrolü katalizör miktarıyla sağlanacak ve istenmeyen durumların önüne geçilebilecektir.



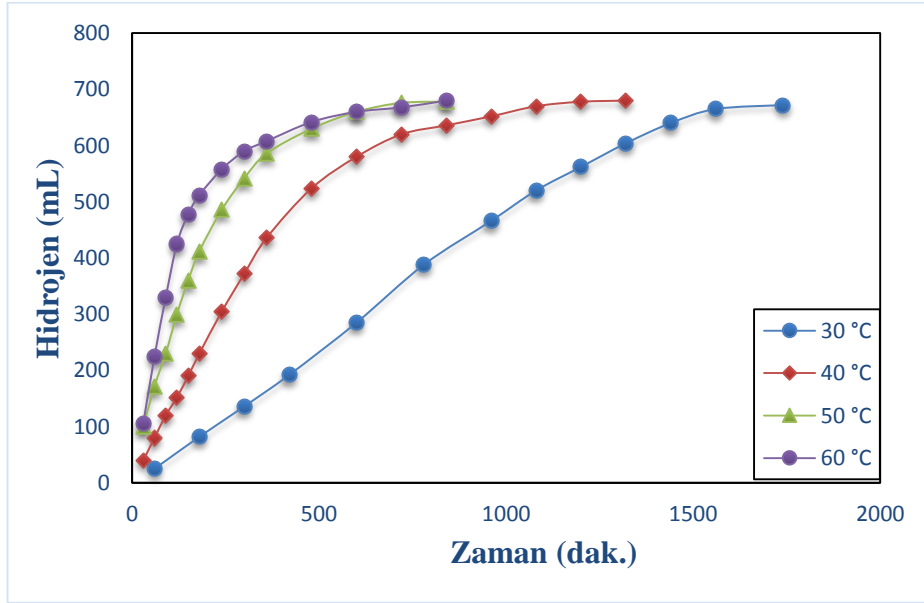
Şekil 4.42. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki NaBH₄ konsantrasyonlarının NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızına olan etkisi Şekil 4.43'te görüldüğü gibi incelendiğinde plazmaya tabi tutulan katalizörün normal ortama göre hidrojen üretiminde daha iyi davrandığı anlaşılmaktadır. Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında ise hidrojen üretim hızının çok değişmediği görülmektedir. Bu durum daha önce belirtildiği gibi sabit değerlerde hidrojen kullanımını gerektiren başta yakıt hücreleri olmak üzere sabit çalışan sistemler için önemli bir avantajdır.

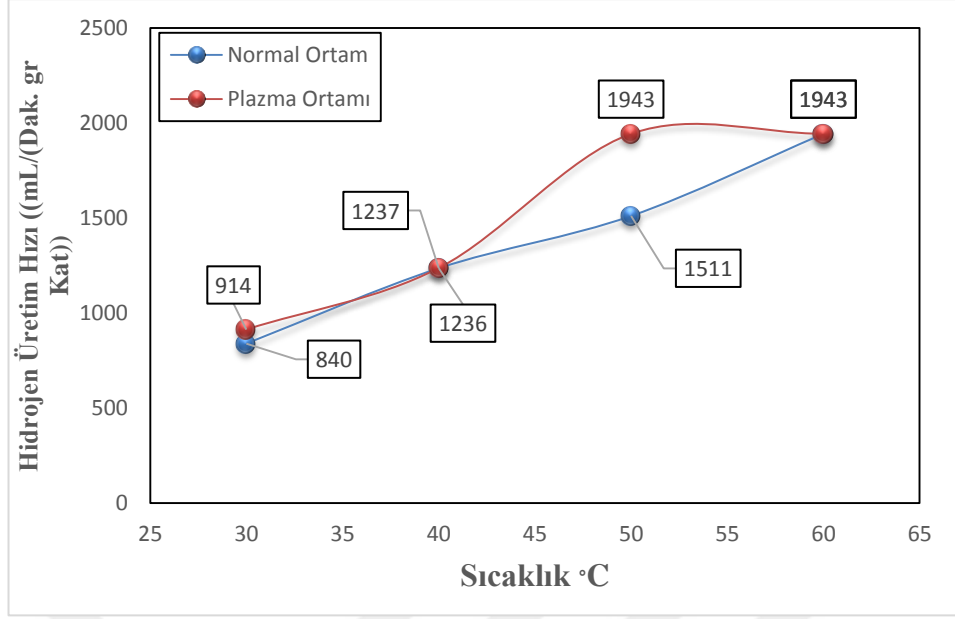


Şekil 4.43. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarıyla değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Şekil 4.44'te görüldüğü gibi 30, 40, 50 ve 60 °C'lerdeki sodyum borhidrür hidrolizi üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışına paralel olarak tepkinenin erken sonuçlandığı görülmektedir. Gerek normal ortam gerekse plazma uygulanmış Co-TiO₂-B katalizörünün sıcaklık artışıyla birlikte hidrojen üretim hızı ve tepkime hızının arttığı Şekil 4.44 ve 4.45'te görülmektedir.



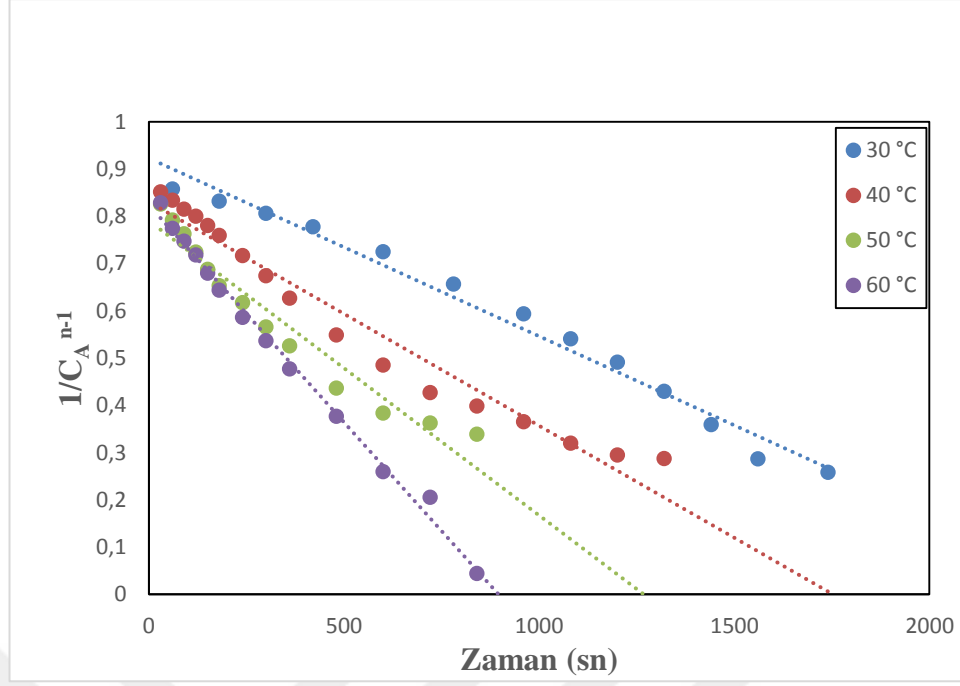
Şekil 4.44. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıkların NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)



Şekil 4.45. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Şekil 4.45'te görüldüğü gibi 30 °C de 900 mL.H₂/dak.kat.g olan hidrojen üretim hızının 50 °C'de 1900 mLH₂/dak.kat.g değerine çıktığı görülmektedir. Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki bir diğer etkisi hidroliz tepkimesinin reaksiyon kinetiğinin belirlenmesinde rol almasıdır. Sodyum borhidrürün hidroliz eşitliğini ifade eden Eşitlik 1.10'da geçen suyun konsantrasyonu değişimi ihmal edilerek Co-TiO₂-B katalizörü varlığındaki hidrojen üretim değerlerinden yararlanılarak Eşitlik 4.4'ten yararlanılarak elde edilen değerlere karşı t grafiği çizildiğinde Şekil 4.46'da görüldüğü gibi tepkinenin n. derceden olduğu anlaşılmaktadır.

Bu durum en uygun n değerleri için $\frac{1}{CA^{n-1}}$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde Şekil 4.46 grafiği elde edilir. Şekilde görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen konsantrasyon-zaman değişimleri doğrusal olup bulduğumuz n değerlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin ne kadar uygun olduğu anlaşılmaktadır.



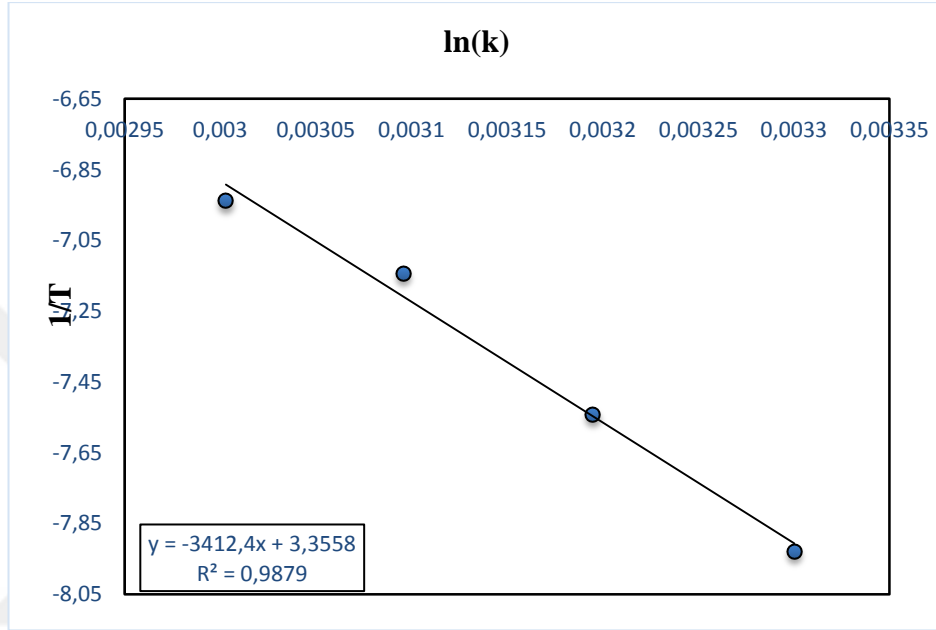
Şekil 4.46. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Eşitlik 4.6'ya göre lnk değerlerine karşın 1/T grafiği çizildiğinde Şekil 4.47'de elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.47 üzerinde verilmiş olup, bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 28.37 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Co-TiO₂-B katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi

Sıcaklık °C	Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Hız Sabiti (k)	Hidrojen Üretim Hızı	R ²
30	0.66	0.000522	914	0.990605
40	0.66	0.000974	1237	0.9942
50	0.66	0.001671	1943	0.994774
60	0.66	0.002455	1943	0.997985

Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda reaksiyon hız derecesi aynı olup sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Aynı tabloda verildiği gibi en uygun hız derecesinin 0.66 olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla Eşitlik 4.5 ve 4.6'dan yararlanıldı.



Şekil 4.47. Saf su ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki n. dereceye göre Arhenius eşitliği

4.3.1. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün Karakterizasyonu

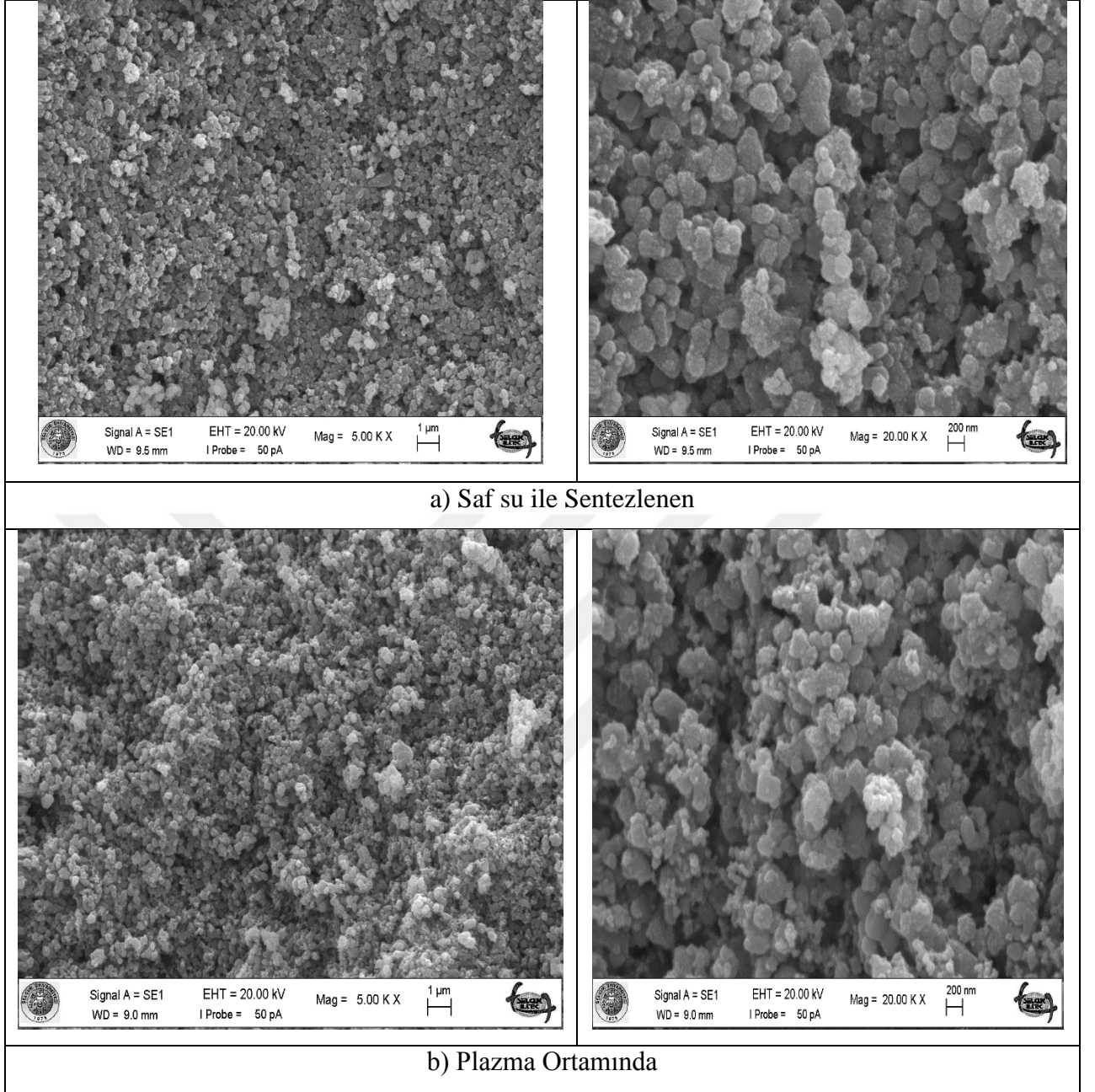
Bu çalışma kapsamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün indirgeme ortamı olarak saf su kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörün farklı gazlar varlığında plazma ve mikrodalga etkinliğinde, katalizör etkinliği için en iyi sonucun N₂ ortamında 20 dakika süreyle soğuk plazmaya tabi tutulması ile elde edildiği belirlenmiştir. Daha sonra Şekil 4.36 – Şekil 4.45 arasında görüldüğü gibi en iyi etkiye sahip katalizör üzerinden çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmaların tamamlanmasıyla birlikte saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörümüzün plazmalı ve plazmasız örnekleri üzerinden katalizör karakterizasyonları incelenmiştir. Sentezlenen bu katalizörün karakterizasyonunu; BET, XRD, FT-IR analizleri ve SEM görüntüleri çekilerek belirlenmiştir.

4.3.1.1. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün BET Karakterizasyonu

Daha önce belirtildiği gibi, katalizör aktifliğini ve performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Bunun yanında sentezlenen katalizörlerimizin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri de yapılmıştır. Burada elde edilen değerlerden sadece BET yüzey alanları verilmiştir. Saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörüne ait BET yüzey alanı, 24.158 m²/g, saf su ortamında sentezlendikten sonra N₂ ortamında plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörün BET yüzey alanı 34.040 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu durum Şekil 4.48'deki SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. N₂ ortamında uygulanan plazma katalizörde yüzey alanı genişlemesine sebep olmuştur. Bu durum katalizörün aktifliğinde de kendini göstermektedir. 30 °C de 24 dakikada biten sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi plazmadan sonra aynı sıcaklıkta 18 dakikada tamamlanmaktadır.

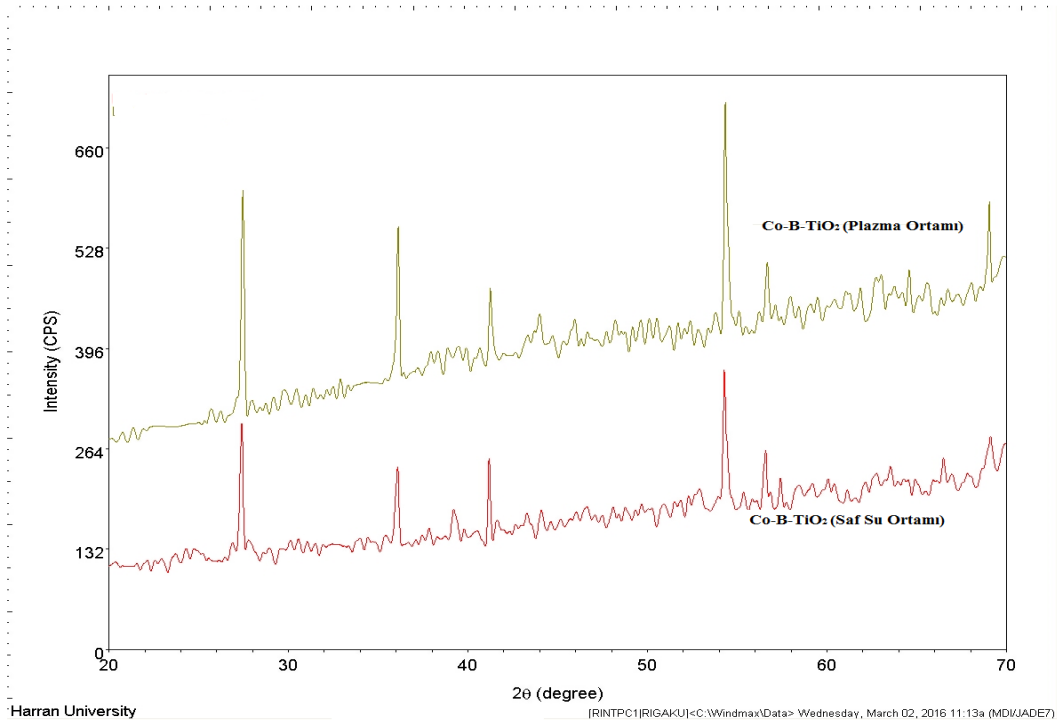
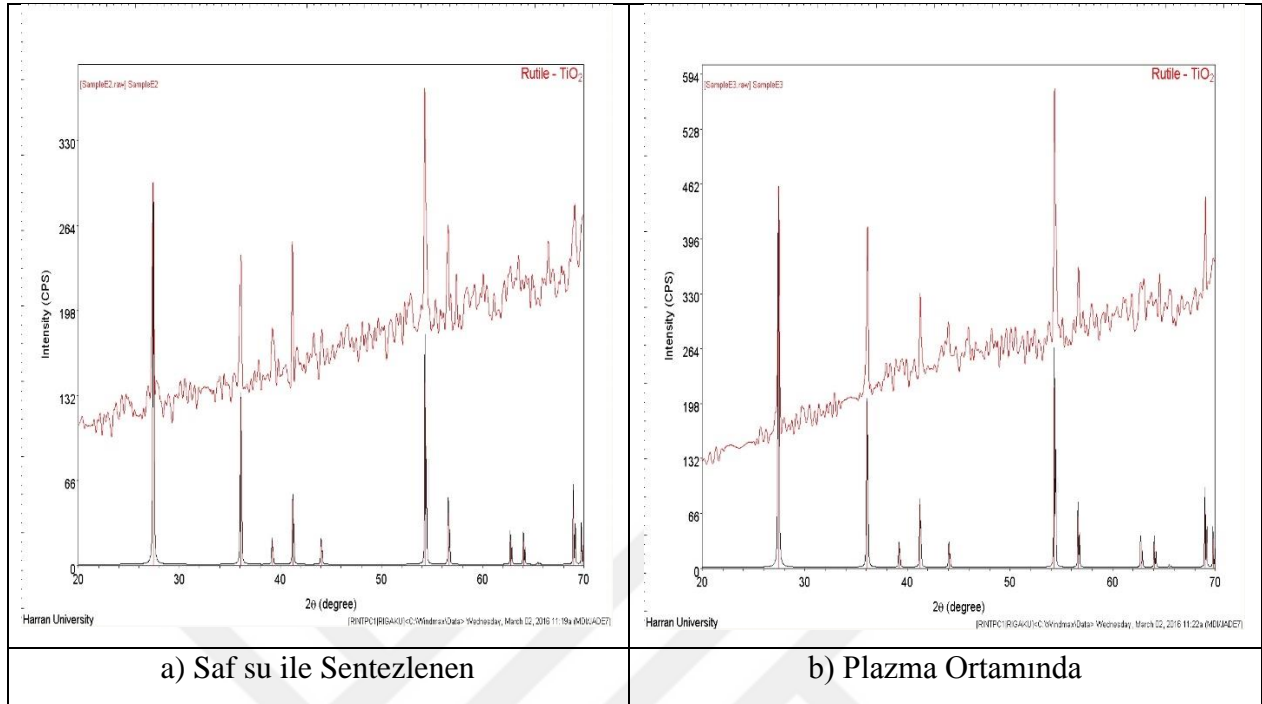
4.3.1.2. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün SEM Karakterizasyonu

Katalizör yüzey alanı Şekil 4.48'deki deki SEM görüntülerinde görülen resimler incelendiğinde saf su ortamında sentezlendikten sonra plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B yüzey alanının (BET yüzey alanı 34.040 m²/g), plazma uygulanmamış haline göre (BET yüzey alanı 24.158 m²/g) yaklaşık 1.5 kat arttığı görülecektir. Bu daha önce belirtildiği gibi katalizör etkinliğinin artmasında başta gelen temel sebeplerdendir.



Şekil 4.48. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO₂ katalizörü)

4.3.1.3. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün X-Ray Karakterizasyonu

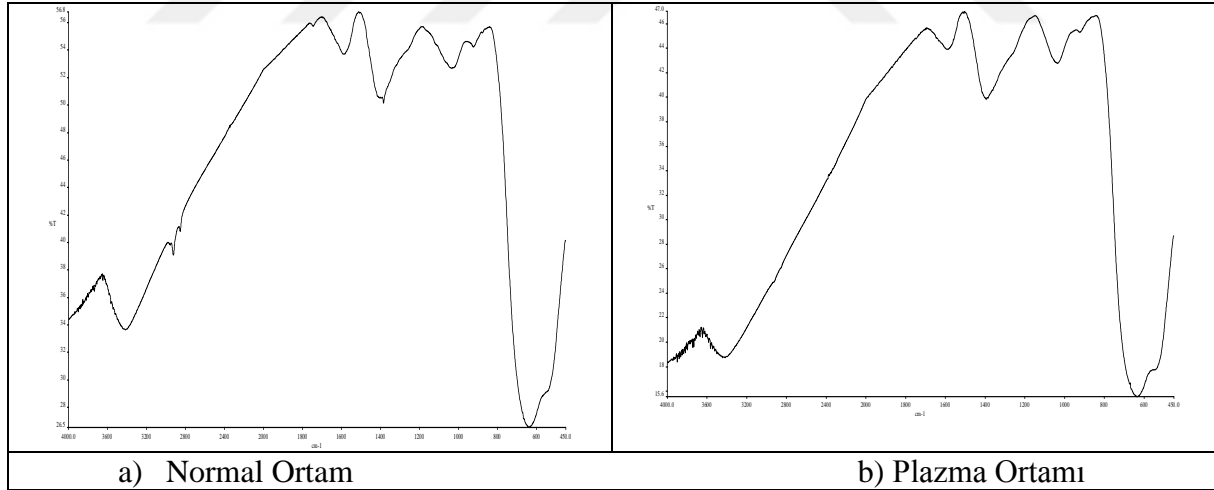


Şekil 4.49. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO₂ katalizörü (c) Co-B-TiO₂ Katalizörünün çakıştırılmış X-Işını grafiği)

Sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün XRD analiz sonuçları Şekil 4.49’da olduğu gibi incelendiğinde her iki durum için de katalizör piklerinin belirgin olduğu görülecektir. Piklerin plazma ortamında değişmiyor olması plazmanın katalizörün kimyasal yapısını değiştirmediğini gösterir. Şeklin (c) kısmı yani analiz sonuçlarının çakışması incelendiğinde, plazma etkisinde piklerin aynen korunmasıyla birlikte, piklerin daha da belirginleştiği görülmektedir. Bu da plazma etkisiyle katalizörde bulunan Co ve TiO₂’nin aktif yüzeyinin arttığını göstermektedir. Plazmayla birlikte piklerin şiddetinde bir artma olduğu ve buna bağlı olarak da katalitik aktivitesi artan katalizörün hidrojen üretim hızının artmasına sebep olduğu Şekil 4.49’daki analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.

4.3.1.4. Saf Su Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Analizler Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında yapılmıştır. Şekil 4.50’de Co-TiO₂-B katalizörünün saf su ortamında sentezlenmiş ve sentezden sonra plazmaya tabi tutulmuş tutulmuş hallerinin IR sonuçları gösterilmektedir.



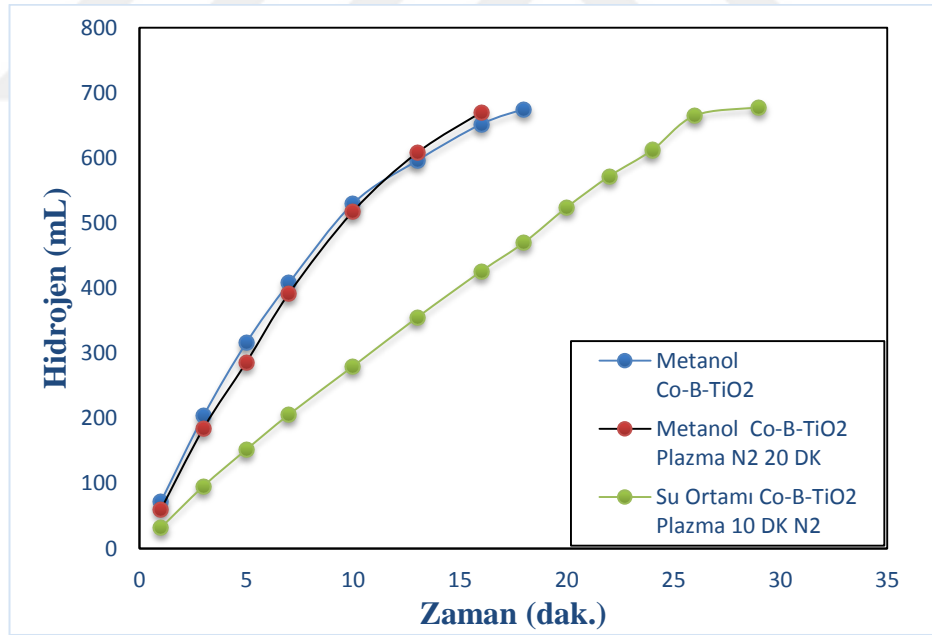
Şekil 4.50. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki IR spektrumları ((a) Saf su ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Saf su ile sentezlenen ve plazmaya tabi tutulmuş Co-B-TiO₂ katalizörü)

Şekil 4.50’de görüleceği gibi saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörü ile sentezlendikten sonra N₂ ortamında plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörü pikleri arasında pek fazla bir değişme olmadığı görülmektedir. Bu da katalizörün plazmadan sonra kimyasal

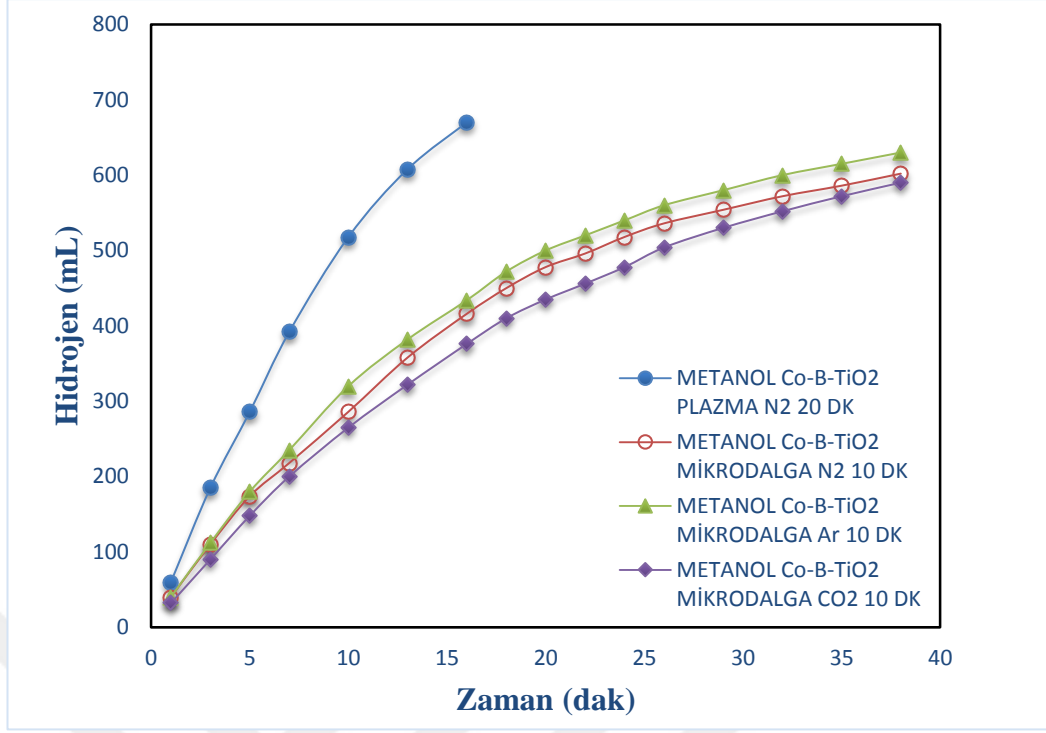
olarak bir değişmeye uğramadığını göstermektedir. Bu durum yukarıda görüldüğü gibi X-Işınları grafikleri ile de pekişmektedir.

4.4. Metanollü Ortamda Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörü

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bir diğer ve son katalizörümüz de metanollü ortamda sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörüdür. Co-TiO₂-B katalizörü önceki bölümde belirtildiği gibi saf su ortamında da sentezlenmişti. Farklı çözücü ortamıyla beraber plazma ortamında modifiye edilen katalizör parametreleriyle birlikte çok sayıda değerin elde edilmesi, çözücü ortamına göre katalizörlerin ayrı ayrı incelenmesini gerektirdi. İlerleyen çalışmalarda görüleceği üzere her iki ortamda sentezlenen katalizörler benzer özellikler sergilemektedir. Yalnız en önemli fark olarak metanollü ortamda sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün etkinliğinin çok yüksek olduğunun belirtilmesi gerekir. Saf su ortamında Co-TiO₂-B katalizörü için elde edilen %10'luk NaOH konsantrasyonuna aynı şekilde devam edildi. Yani yapılan ölçümlerde sodyum borhidrürün başlangıç NaOH konsantrasyonu %10 olacak şekilde bundan sonraki çalışmalar yürütülecektir.



Şekil 4.51. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı ortamlardaki, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

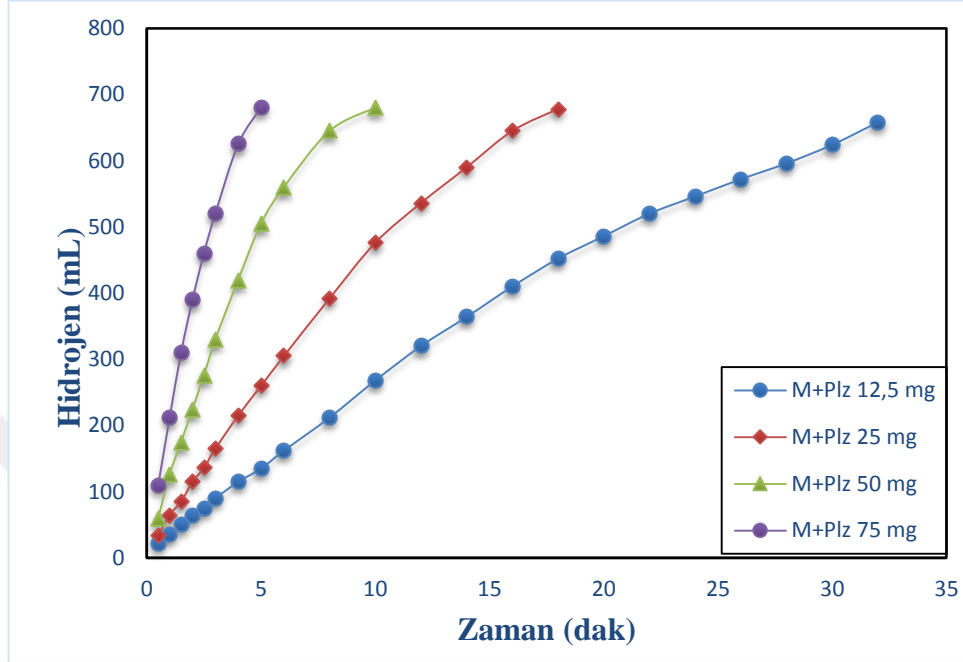


Şekil 4.52. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün mikrodalga varlığındaki farklı gazların, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Başlangıç konsantasyonu olarak %10 NaOH'ın kullanımına karar verildikten sonra, farklı gaz varlığında mikrodalga ve plazma ortamının katalizör etkinliği üzerindeki etkisi Şekil 4.52 ve 4.51'de incelenmiştir. Saf su ortamında sentezlenen katalizör gibi farklı gaz varlığındaki mikrodalga etkisinin katalizör aktifliğini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Bundan sonraki süreçte saf suda olduğu gibi metanollü ortamda da sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörü için N₂ gazı varlığında 20 dakika soğuk plazma uygulanan etkinlik değerleri incelenecektir. Şekil 4.51'de metanollü ortamda sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün etkinliğinin ne kadar arttığına anlaşılması için ayrıca saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörü hidroliz değişimi de grafiğe eklenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi saf su ortamında elde edilen ve plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörü hidroliz tepkimesini 28 dakikada tamamlarken, Metanollü ortamda sentezlenen ve plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörü hidrolizi 18 dakikada tamamlamaktadır.

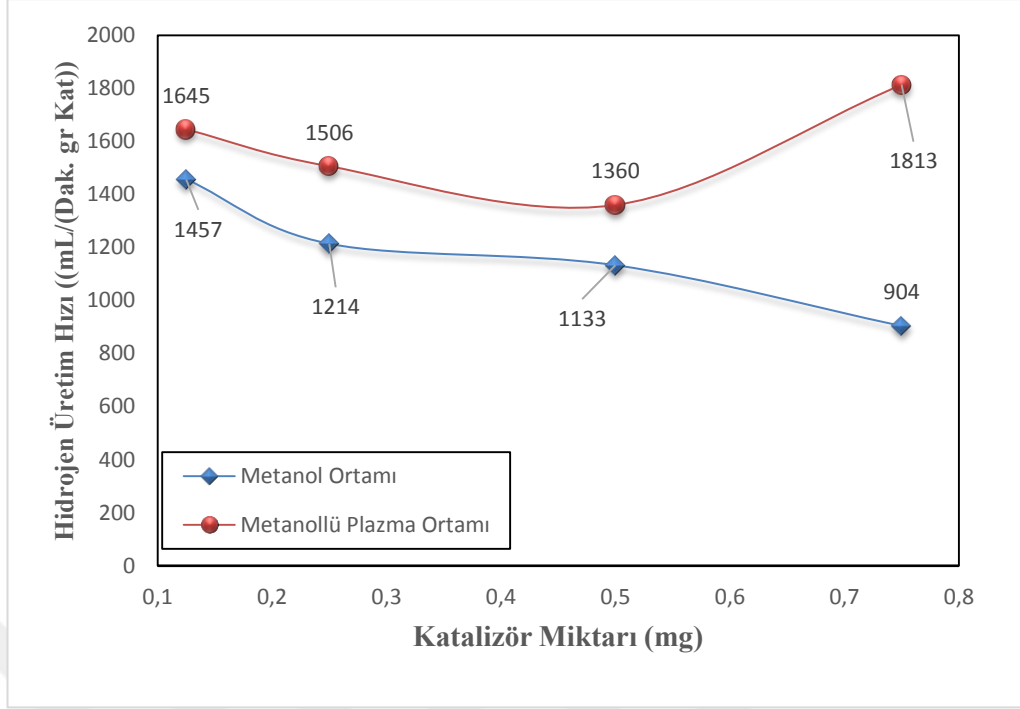
Plazma ortamında en iyi gaz etkinliği ve bekleme süresinin belirlenmesinden sonra Şekil 4.53'te görüldüğü gibi metanollü ortamda sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (bundan sonraki süreçte sadece Co-TiO₂-B katalizörü olarak belirtilecektir) için diğer değişkenler sabit tutularak farklı katalizör miktarının (12.5 – 75 mg) hidrojen üretimi üzerine olan etkisi incelendi. Şekil 4.53'te görüldüğü gibi lineer bir şekilde farklı katalizör miktarlarında hidrolizin gerçekleştiği

görülmektedir. Bu da tepkimenin sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsız katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Katalizör miktarı arttıkça tepime eğrisinin doğrusallaşması bu varsayımı pekiştirmektedir.



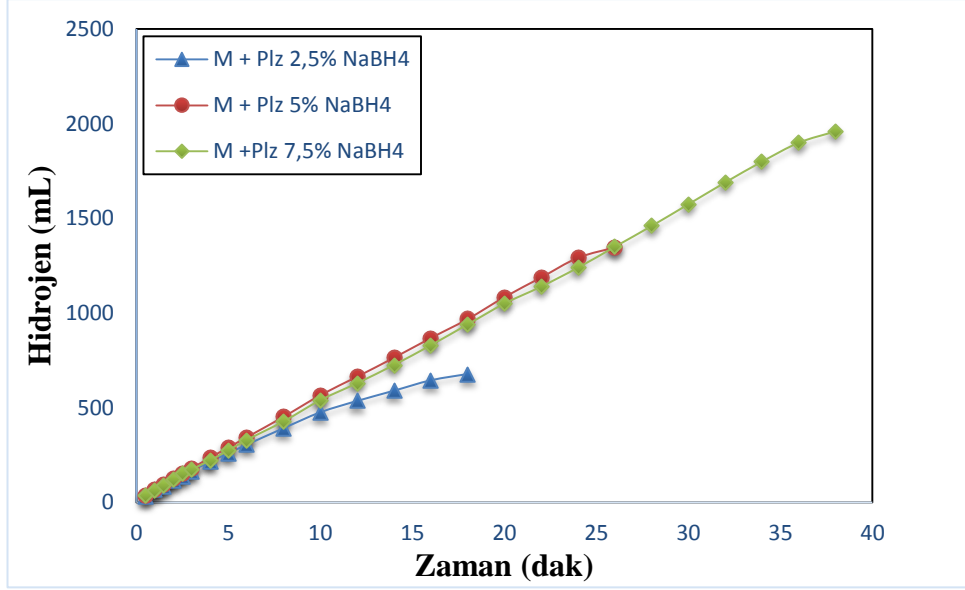
Şekil 4.53. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün Plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki farklı katalizör miktarlarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızının N₂ gazı varlığında plazma uygulanmış ve uygulanmamış yani normal (metanollü) ortam olarak tanımlanan Co-B-TiO₂ katalizörleri karşılaştırıldığında; Şekil 4.54'te görüldüğü gibi plazma uygulanmamış 25 mg Co-B-TiO₂ katalizörü varlığında 1214 mLH₂/dak.kat.g hidrojen elde edilirken, N₂ gazı varlığında plazma uygulanmış 25 mg Co-B-TiO₂ katalizöründe 1506 mLH₂/dak.kat.g hidrojen üretildiği görülmektedir. En iyi hidrojen üretim hızınının 75 mg katalizör miktarı kullanımıyla 1813 mLH₂/dak.kat.g olarak ölçüldüğü şekilde görülmektedir.



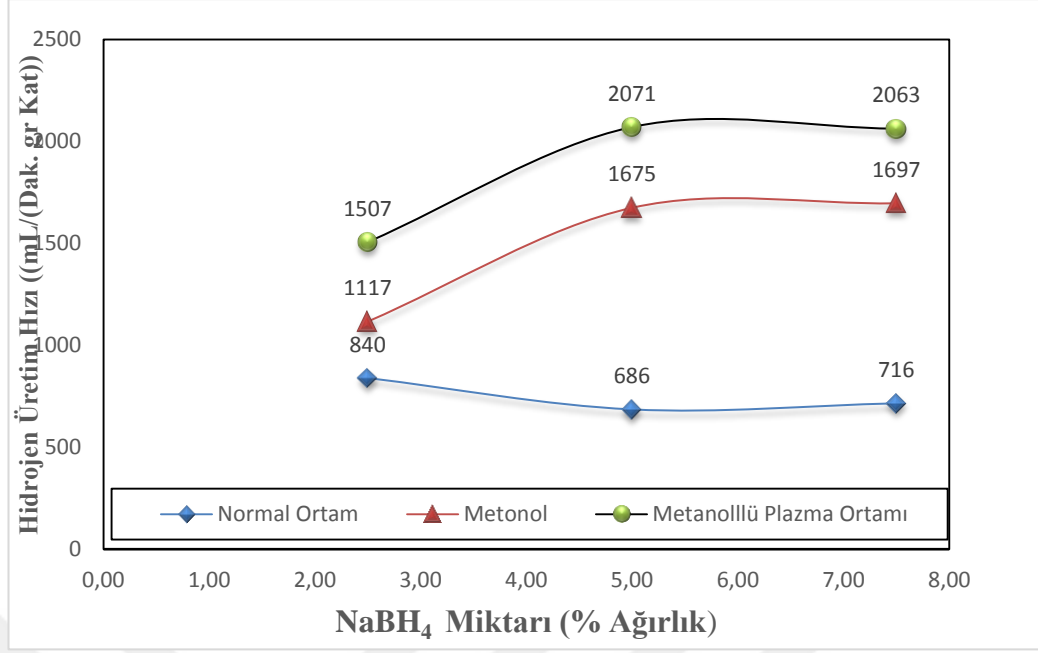
Şekil 4.54. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla değişimi (30 °C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Şekil 4.55'te görüldüğü gib farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında (%2.5-7.5) yapılan hidrolizlerde hidrojen üretim eğrilerinin üst üste bindiği görülmektedir. Bu durum katalizör miktarının etkisinde belirtildiği gibi tepkimenin NaBH₄ konsantrasyonundan bağımsız olarak katalizör kontrollü olduğunu göstermektedir. NaBH₄ konsantrasyonundan bağımsız olarak tepkimenin yürüyor olması daha önce belirtildiği gibi başta yakıt pilleri olmak üzere düzenli bir şekilde hidrojen tüketimi gerektiren sistemlerde istenen bir durumdur. Bu sayede farklı güç gereksinimi durumlarında sistem kontrolü katalizör mikrıyla sağlanacak ve istenmeyen durumların önüne geçilebilecektir.



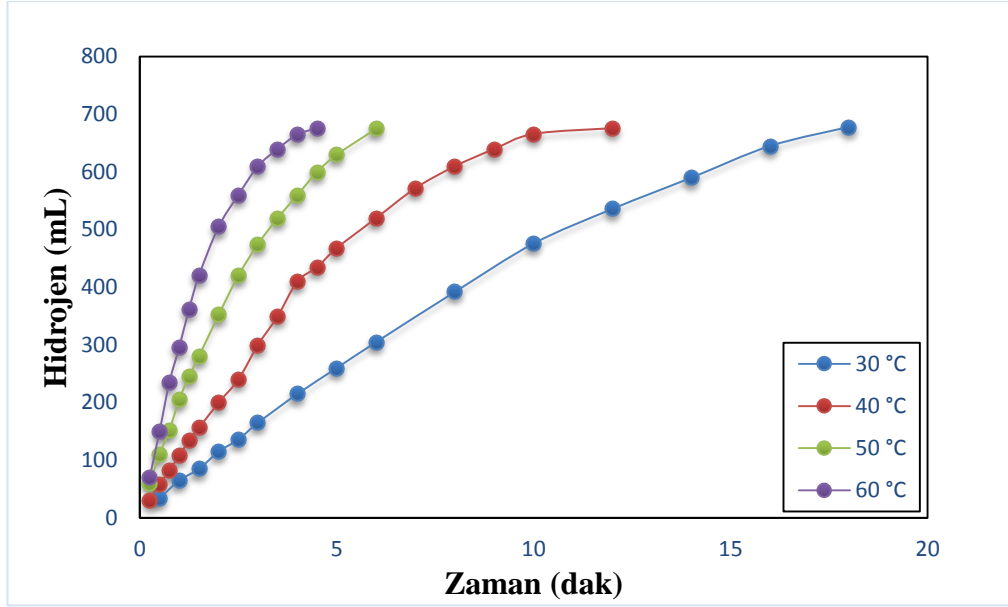
Şekil 4.55. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının, NaBH₄ hidrolizine etkisi (30 °C, 25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)

Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızına olan etkisi Şekil 4.56'da görüldüğü gibi incelendiğinde plazmaya tabi tutulan katalizörün metanollü ortama göre hidrojen üretiminde daha iyi davrandığı anlaşılmaktadır. Farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında ise hidrojen üretim hızının çok değişmediği görülmektedir. Saf su ortamına göre NaBH₄ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına olan etkisinin karşılaştırılabilmesi için daha önce verilen saf su ortamı hidrojen üretim hızı da ayrıca tekrar grafiğe eklenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katalizör sentezi üzerinde farklı çözücü ortamının olumlu etkisi net bir şekilde görülmektedir.

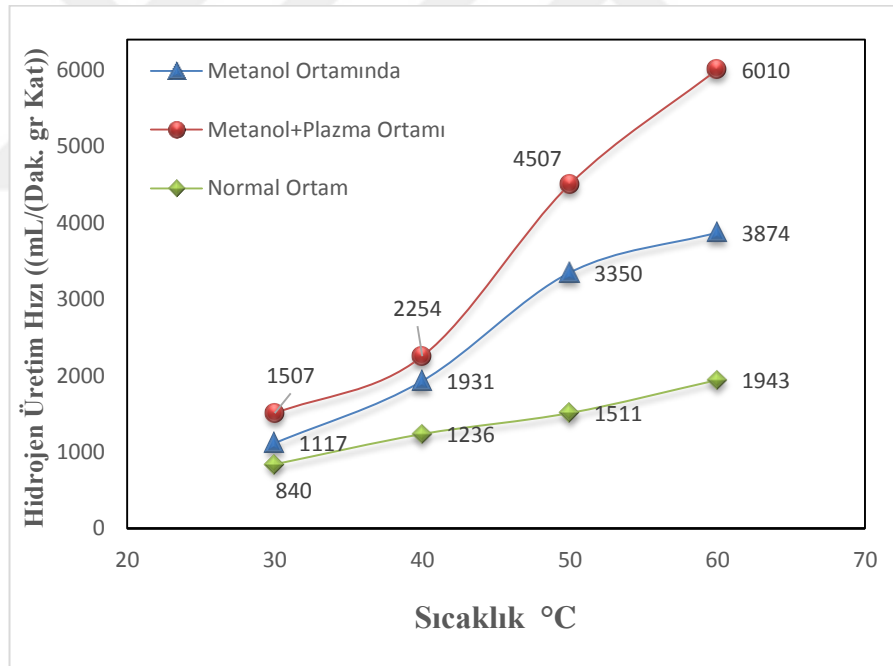


Şekil 4.56. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH₄ konsantrasyonlarıyla değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Şekil 4.57’de görüldüğü gibi 30, 40, 50 ve 60 °C lerdeki sodyum borhidrür hidrolizi üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışına paralel olarak tepkinenin daha erken sürelerde sonuçlandığı görülmektedir. Gerek metaollü ortam gerekse metanollü ortamda sentezden sonra plazma uygulanmış Co-TiO₂-B katalizörünün sıcaklık artışıyla birlikte hidrojen üretim hızının arttığı Şekil 4.57 ve 4.58’de görülmektedir. Yine saf su ortamına göre katalizör etkinliğinin daha iyi anlaşılması adına Şekil 4.58’de normal (saf su ortamı) ortam ayrıca grafiğe eklenmiştir.



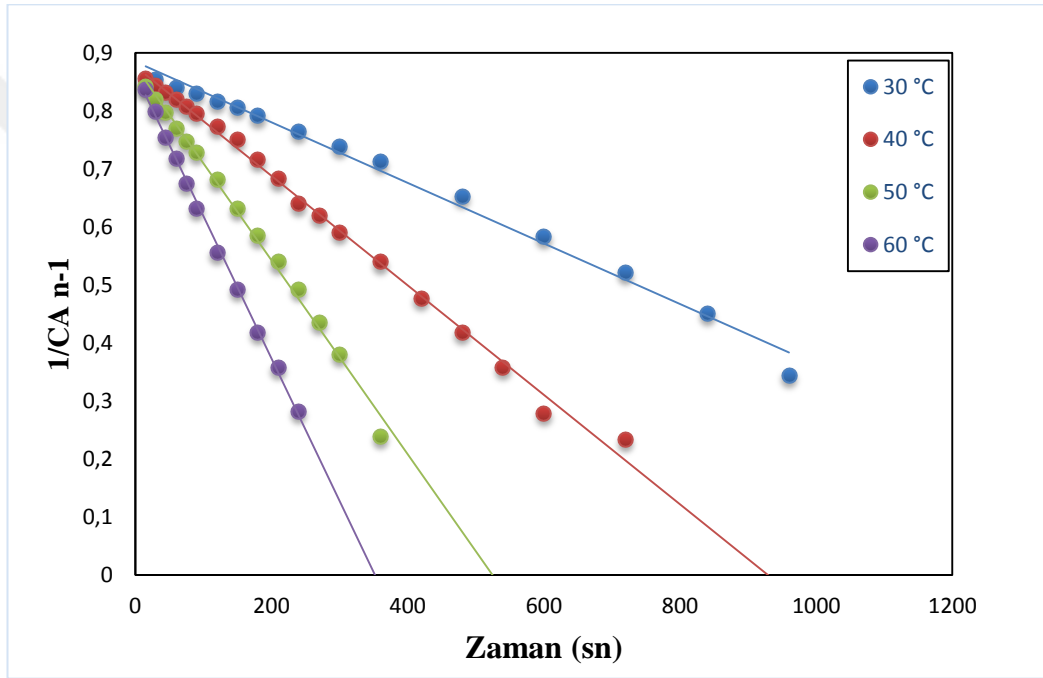
Şekil 4.57. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamında ve N₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıkların NaBH₄ hidrolizine etkisi (25 mg katalizör, 10 mL çözelti, %10 NaOH)



Şekil 4.58. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarla değişimi (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi metanollü ortamda sentezlendikten sonra plazma uygulanan Co-TiO₂-B katalizörünün 30 °C'de hidrojen üretim hızı 1507 mLH₂/dak.kat.g iken bu değer sadece sıcaklık artışıyla 60 °C de 6010 mLH₂/dak.kat.g değerine çıktığı görülmektedir. Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki bir diğer etkisi hidroliz tepkimesinin reaksiyon kinetiğinin

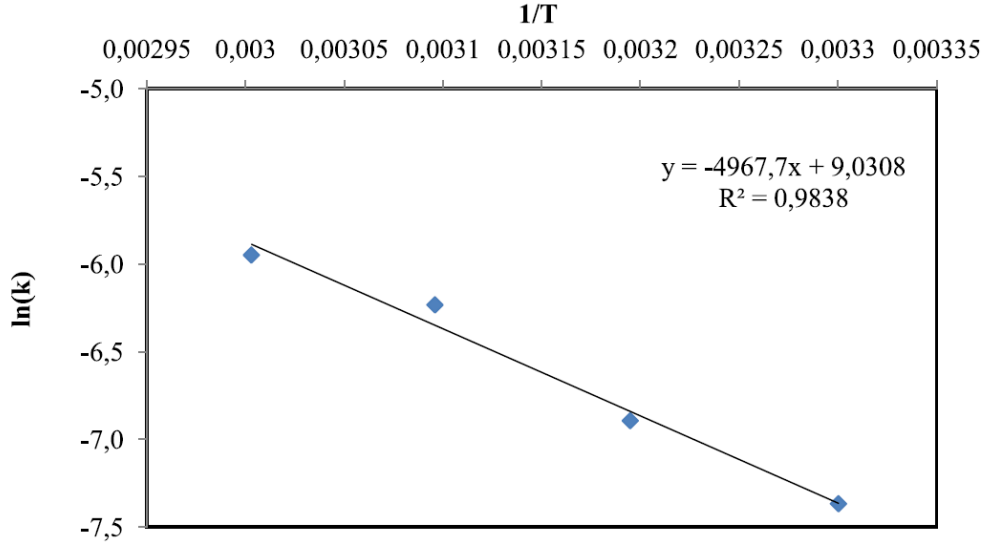
belirlenmesinde rol almasıdır. Sodyum borhidrürün hidroliz eşitliğini ifade eden Eşitlik 1.10'da geçen suyun konsantrasyonu değişimi ihmal edilerek Co-TiO₂-B katalizörü varlığındaki hidrojen üretim değerleri kullanılarak Eşitlik 4.4'ten yararlanılarak elde edilen değerlere karşı t grafiği çizildiğinde Şekil 4.59'da görüldüğü gibi tepkinin n. derceden olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum en uygun n değerleri için $\frac{1}{CA^{n-1}}$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde Şekil 4.59 grafiği elde edilir. Şekilde görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen konsantrasyon-zaman değişimleri doğrusal olup bulduğumuz n değerlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin ne kadar uygun olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.59. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki farklı sıcaklıklardaki n. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, %10 NaOH, 25 mg katalizör)

Eşitlik 4.6'ya göre lnk değerlerine karşı 1/T grafiği çizildiğinde Şekil 4.60'ta elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.60 üzerinde verilmiş olup bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 41.3 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayılarından yararlanılarak n. derece olarak belirlenen reaksiyon hız sabiti için en uygun hız derecesinin 0.66 olduğu belirlendi.



Şekil 4.60. Metanol ortamında sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün plazma ortamındaki ve N₂ gazı varlığındaki n. dereceye göre Arhenius eşitliği

4.4.1. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün Karakterizasyonu

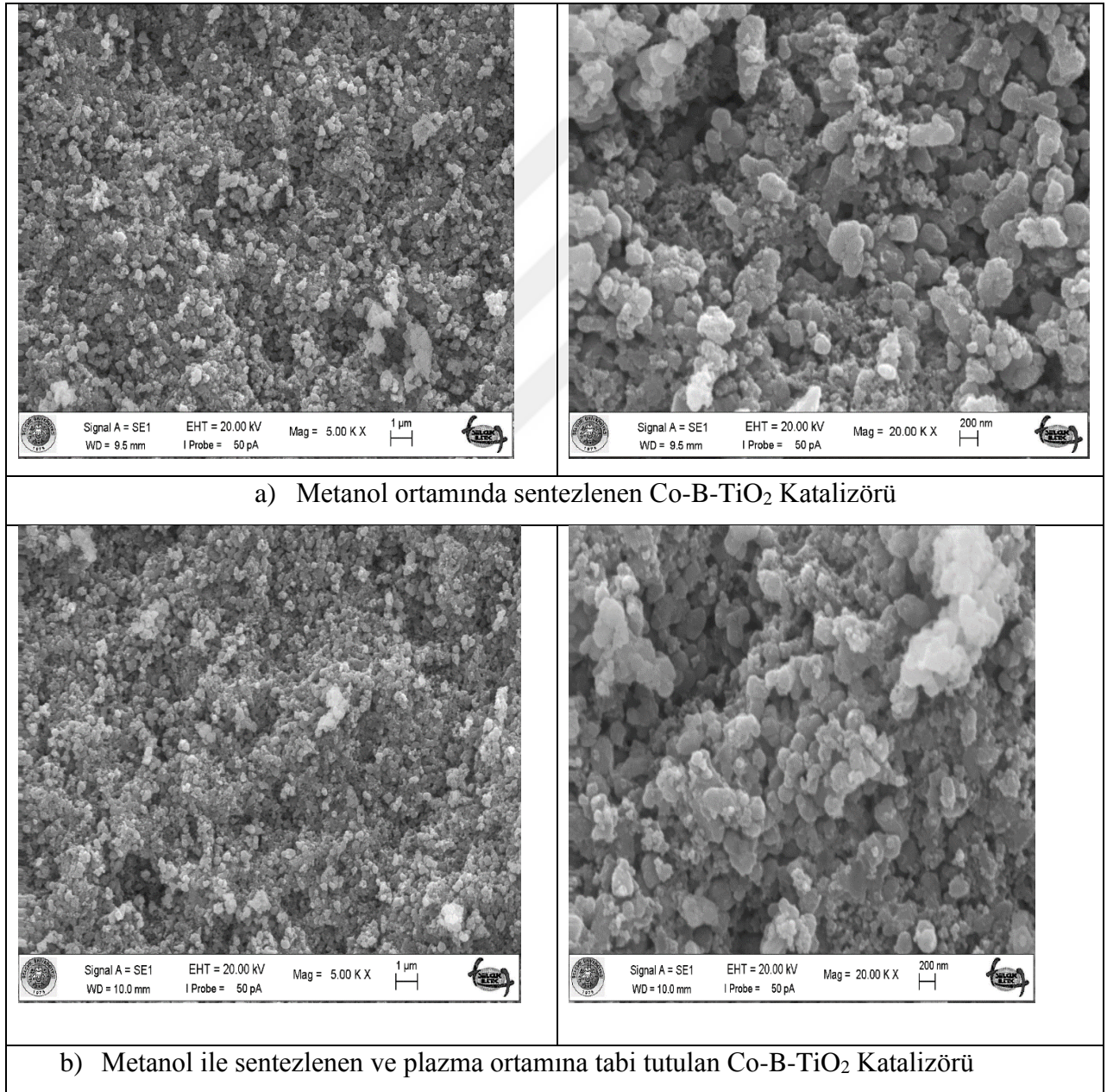
Bu çalışma kapsamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün indirgeme ortamı olarak metanol kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörün farklı gazlar varlığında plazma ve mikrodalga etkinliğinde, katalizör etkinliği için en iyi sonucun N₂ ortamında 20 dakika süreyle soğuk plazmaya tabi tutulması olduğu belirlendi. Deneysel çalışmaların tamamlanmasıyla birlikte metanol ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörümüzün plazmalı ve plazmasız örnekleri üzerinden katalizör karakterizasyonları incelenmiştir. Sentezlenen bu katalizörün karakterizasyonunu; BET, XRD, FT-IR analizleri ve SEM görüntüleri çekilerek belirlenmiştir.

4.4.1.1. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün BET Karakterizasyonu

Daha önce belirtildiği gibi, katalizör aktifliğini ve performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Bunun yanında sentezlenen katalizörlerimizin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri de yapılmıştır. Burada elde edilen değerlerden sadece BET yüzey alanları verilmiştir. Metanol ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörüne ait BET yüzey alanı, 18.561 m²/g, metanol ortamında sentezlendikten sonra N₂ ortamında plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörün BET yüzey alanı 179.929 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu durum Şekil 4.61'deki SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. N₂ ortamında uygulanan plazma katalizörde aşırı derecede yüzey alanı genişlemesine sebep olmuştur. Bu durum katalizörün aktifliğinde de kendini göstermektedir.

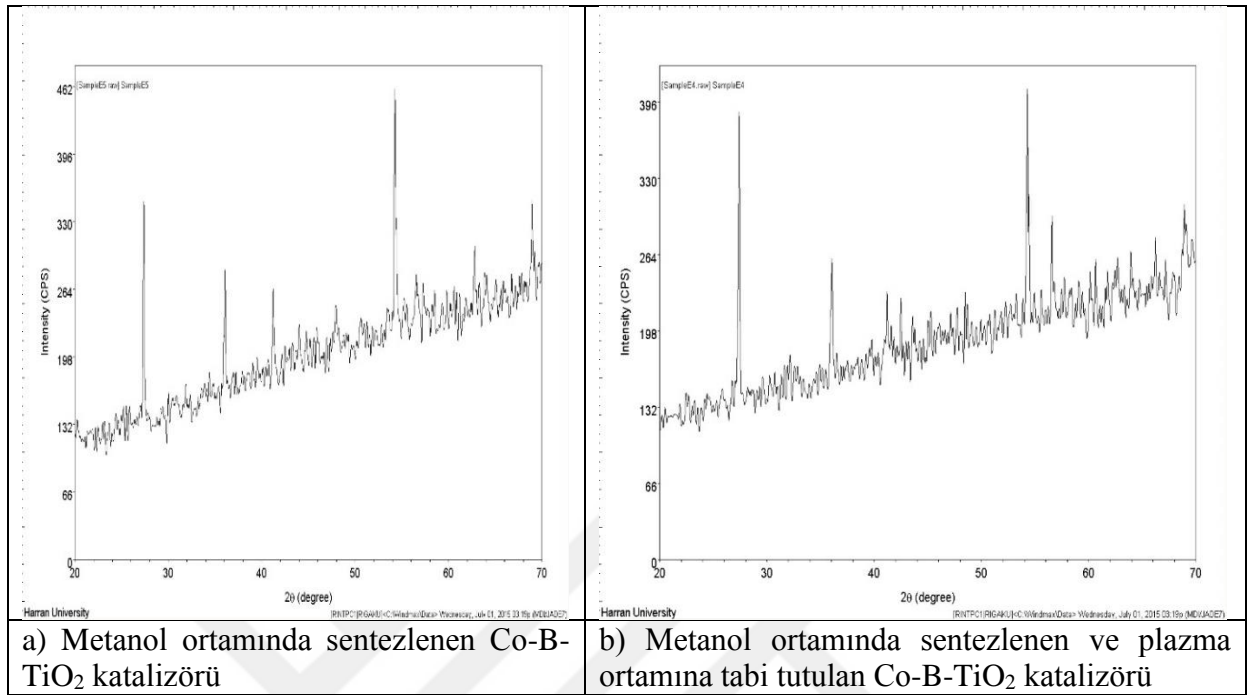
4.4.1.2. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün SEM Karakterizasyonu

Katalizör yüzey alanı Şekil 4.61'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi incelendiğinde metanol ortamında sentezlendikten sonra plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B yüzey alanının (BET yüzey alanı 179.929 m²/g), plazma uygulanmamış haline göre (BET yüzey alanı 18.561 m²/g) yaklaşık 10 kat arttığı görülecektir. Bu daha önce belirtildiği gibi katalizör etkinliğinin artmasında başta gelen temel sebeplerdendir. Bu durum; nano partikül boyutlarında olan TiO₂'nin plazma etkisiyle muazzam yüzey artışı kazandığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.61. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki SEM görüntüleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen plazma ortamına tabi tutulmuş, Co-B-TiO₂ katalizörü)

4.4.1.3. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün X-Ray Karakterizasyonu



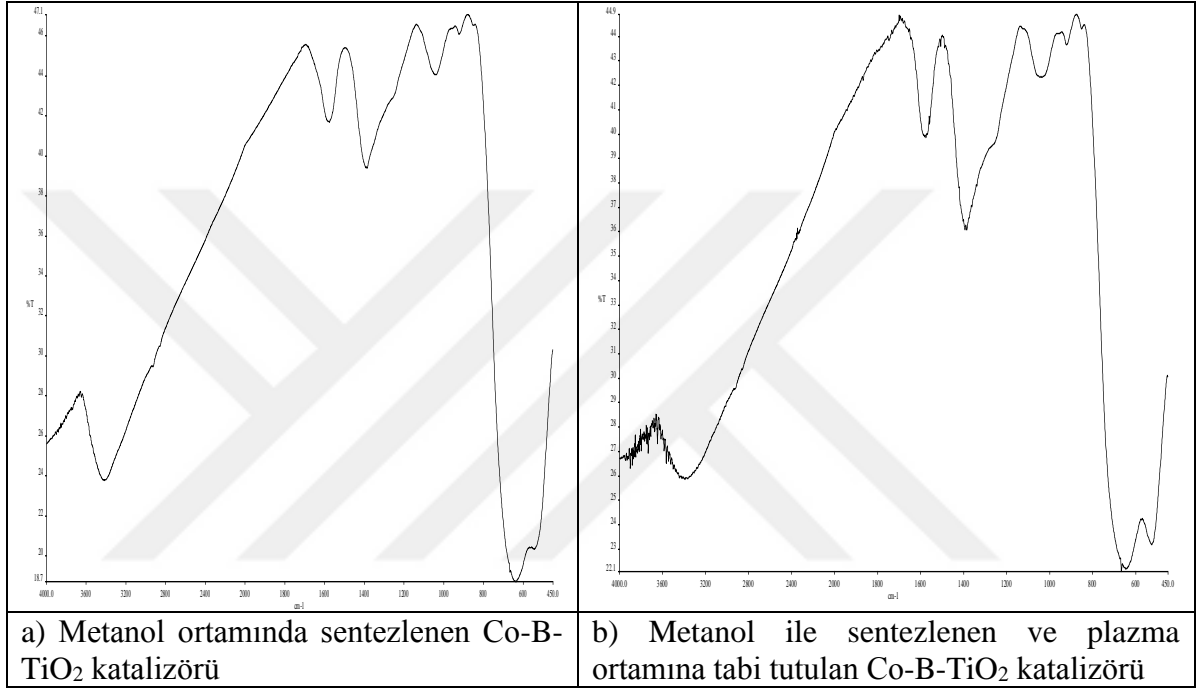
Şekil 4.62. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için metanollü ortamda sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki X-Işını görüntüleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen Plazma ortamına tabi tutulan, Co-B-TiO₂ katalizörü)

Metanollü ortamda sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörünün XRD analiz sonuçları Şekil 4.62’de olduğu gibi incelendiğinde her iki durum için de katalizör piklerinin belirgin olduğu görülecektir. Piklerin plazma ortamında değişmiyor olması plazmanın katalizörün kimyasal yapısını değiştirmediyi gösterir. Şeklin (b) kısmı yani plazma uygulanmış analiz sonuçları incelendiğinde plazma etkisinde piklerin aynen korunmasıyla birlikte, piklerin daha da belirginleştiği görülmektedir. Bu da plazma etkisiyle katalizörde bulunan Co ve TiO₂ nin aktif yüzeyinin arttığını göstermektedir. Plazmayla birlikte piklerin şiddetinde bir artma olduğu ve buna bağlı olarak da katalitik aktivitesi aratan katalizörün hidrojen üretim hızının artmasına sebep olduğu Şekil 4.62’deki analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.

4.4.1.4. Metanollü Ortamında Sentezlenen Co-B-TiO₂ Katalizörünün FT-IR Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Analizler Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında yapılmıştır. Şekil 4.63’te Co-TiO₂-B katalizörünün metanol

ortamında sentezlenmiş ve sentezden sonra N₂ ortamında plazmaya tabi tutulmuş hallerinin IR sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.63'te görüleceği gibi saf su ortamında sentezlenen Co-TiO₂-B katalizörü ile sentezlendikten sonra N₂ ortamında plazmaya tabi tutulan Co-TiO₂-B katalizörü pikleri arasında pek fazla bir değişme olmadığı görülmektedir. Bu da katalizörün plazmadan sonra kimyasal olarak bir değişmeye uğramadığını göstermektedir. Bu durum yukarıda görüldüğü gibi X-Işınları grafikleri ile de pekişmektedir.



Şekil 4.63. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için metanollü ortamda sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörünün farklı şartlar altındaki IR analizleri ((a) Metanol ile sentezlenen Co-B-TiO₂ katalizörü (b) Metanol ile sentezlenen plazma ortamına tabi tutulan, Co-B-TiO₂ katalizörü)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında farklı çözücü ortamlarında elde edilen ve plazma ortamında katalitik aktiviteleri artırılan Co-B, Co-Ti-B ve Ni-B katalizörlerinin sodyum borhidrür çözeltisinden hidroliz ile hidrojen üretilmesi parametreleri incelenmiştir. Öncelikle katalizörler farklı çözücü ortamında sentezlenerek, bu katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizi üzerine katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Daha sonra aynı şekilde elde edilen katalizörler katı ortamda farklı gaz varlığında oluşturulan plazmaya ve mikrodalgaya tabi tutularak, katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca katalizörlerin; BET, EDS, FT-IR ve X-Işını analizi yapılmış ve SEM fotoğrafları çekilerek, karakterizasyonları belirlenmiştir.

Ele alınan parametreler ile hazırlanan Co ve Ni bazlı katalizörlerde, NaBH_4 ve NaOH başlangıç derişimlerinin, sıcaklığın, katalizör miktarının etkileri, farklı gaz ortamlarındaki plazma ve mikrodalga etkileri ile hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimleri tayin edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak katalizörlere ait; hidrojen üretim hızları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerden elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. NaOH başlangıç derişiminin etkilerinin incelendiği her üç katalizör çalışmasında en yüksek hidrojen üretim hız değerlerinin %10 NaOH başlangıç derişimi ile hazırlanan reaksiyon ortamında elde edildiği belirlenmiştir.
2. Etanol, Metanol ve Aseton gibi farklı çözücü olarak metanol ve etanol ortamlarında elde edilen Co ve Ni bazlı; Co-B, Co-TiO₂-B ve Ni-B katalizörlerinin saf su ortamında elde edilenlere göre katalitik aktivitelerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.
3. Reaksiyon ortamı sıcaklığının arttırılmasıyla, Co-B, Co-TiO₂-B ve Ni-B katalizörlerinin etkinliğinin artarak hidrojen üretim hızlarının da arttığı belirlenmiştir.
4. Etanollü ortamda elde edilen Ni-B katalizörüne plazma uygulandığında katalitik aktivitesinin arttığı belirlendi. En iyi plazma etkinliği katalizörün, CO₂ varlığında 10 dakika plazmaya tabi tutulmasıyla elde edildi.

5. Etanollü ortamda elde edilen Ni-B katalizörünün 60 °C deki hidrojen üretim hızı 2688 mL/dak.g.katalizör, etanollü ortamda senezlenen ve CO₂ ortamında 10 dakika plazma uygulanmış Ni-B katalizörünün 60 °C deki hidrojen üretim hızı 3400 mL/dak.g.katalizör olarak belirlenmiştir. Ayrıca plazma uygulanmış Ni-B katalizörünün 30, 40, 50 ve 60 °C deki tepkime derecesi n. derece ve Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 46.83 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 30, 40, 50 ve 60 °C deki sıcaklıklarda n. derece değeri 0.33 olarak belirlenmiştir

6. Saf su ortamında elde edilen Ni-B katalizörünün BET yüzey alanı 52.5 m²/g, etanollü ortamda elde edilen Ni-B katalizörünün BET yüzey alanı 12.427 m²/g ve etanol ortamında elde edilen CO₂ gazı varlığında 10 dakika plazma uygulanan Ni-B katalizörünün BET yüzey alanı 58.029 m²/g olarak belirlenmiştir.

7. Metanollü ortamda elde edilen Co-B katalizörünün 60 °C deki hidrojen üretim hızı 8334 mL/dak.g.katalizör, metanollü ortamda elde edilen Co-B katalizörünün 30, 40, 50 ve 60 °C deki tepkime derecesi 1. derece ve Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 34.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

8. Saf su ortamında elde edilen Co-B katalizörünün BET yüzey alanı 148.248 m²/g, metanollü ortamında elde edilen Co-B katalizörünün BET yüzey alanı 40.067 m²/g olarak belirlenmiştir.

9. Saf su ortamında elde edilen Co-B-TiO₂ katalizörünün 50 °C deki hidrojen üretim hızı 1511 mL/dak.g.katalizör, saf su ortamında elde edilen ve N₂ ortamında 20 dakika plazma uygulanmış Co-B-TiO₂ katalizörünün 50 °C deki hidrojen üretim hızı 1943 mL/dak.g.katalizör olarak belirlenmiştir. Ayrıca plazma uygulanmış Co-B-TiO₂ katalizörünün 30, 40, 50 ve 60 °C deki tepkime derecesi n. derece ve Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 28.36 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 30, 40, 50 ve 60 °C deki sıcaklıklarda n. derece değeri 0,66 olarak belirlenmiştir.

10. Saf su ortamında elde edilen Co-B-TiO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 24.158 m²/g, su ortamında elde edilen ve N₂ gazı varlığında 20 dakika plazma uygulanan Co-B-TiO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 34.040 m²/g olarak belirlenmiştir.

11. Metanollü ortamda elde edilen Co-B-TiO₂ katalizörünün 30 °C deki hidrojen üretim hızı 1214 mL/dak.g.katalizör, metanol ortamında elde edilen ve N₂ ortamında 20 dakika plazma uygulanmış Co-B-TiO₂ katalizörünün 30 °C deki hidrojen üretim hızı 1506 mL/dak.g.katalizör

olarak belirlenmiştir. Ayrıca plazma uygulanmış Co-B-TiO₂ katalizörünün 30, 40, 50 ve 60 °C deki tepkime derecesi n. derece ve Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplan an aktivasyon enerjisi 41.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Saf su ortamında sentezlenen katalizör gibi 30, 40, 50 ve 60 °C deki sıcaklıklarda n. derece değeri 0,66 olarak belirlenmiştir.

12. Metanol ortamında elde edilen Co-B-TiO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 18.561 m²/g, metanol ortamında sentezlenen ve N₂ gazı varlığında 20 dakika plazma uygulanan Co-B-TiO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 179.929 m²/g olarak belirlenmiştir.

13. Plazmaya tabi tutulan tüm katalizörlerde, katalizör yüzeylerinin genişlediği görüldü. Bu durum SEM görüntüleriyle ve katalizörlerin, katalitik aktiviteleriyle pekiştirildi.

14. Organik çözücülerde elde edilen katalizörlerin BET yüzey alanlarının saf su ortamındaki BET yüzey alanlarına göre daha küçük olduğu belirlendi. Fakat organik çözücülerde elde edilen katalizörler daha fazla aktiflik gösterdikleri belirlendi. Bu durum organik çözücülerce katalizör makro gözeneklerinin kapanmasına karşın mikro mezo gözeneklerinin genişletilmesi ifade edilebilir.

15. Elde edilen katalizörlerin plazmaya tabi tutulmaları sonucunda kimyasal yapılarının değişmediği EDS, XRD ve FT-IR analizleri sonucunda anlaşılmıştır.

Çizelge 5.1. Tez kapsamında elde edilen katalizörlere ilişkin sayısal veriler

Katalizör	Çözücü Ortamı	Plazma Etkisi	Plazma Gazı	Plazma Süresi (dk)	% NaOH	BET Yüzey Alanı (g/m ²)	Tepkime Derecesi	H Üretim Hızı 30° C (mL/d.g.kat)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
Ni-B	Saf su	Yok	-	-	10	52,5	-	800	-
	Etanol	Yok	-	-	10	12,427	n. (0,33)	1113	-
	Etanol	Var	CO ₂	10	10	58,029	n. (0,33)	1188	46,83
Co-TiO ₂ -B	Saf su	Yok	-	-	10	24,158	-	840	-
	Saf su	Var	N ₂	20	10	34,04	n. (0,66)	914	28,37
	Metanol	Yok	-	-	10	18,561	n. (0,66)	1117	-
	Metanol	Var	N ₂	20	10	179,929	n. (0,66)	1507	41,3
Co-B	Saf su	Yok	-	-	10	148,248	1.	600	-
	Metanol	Yok	-	-	10	40,067	1.	2200	34,7

5.2. Öneriler

Fosil kaynaklı yakıtların zamanla tükeniyor olmaları ve bu yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri bilinmektedir. Gelecekte alternatif enerji kaynakları kullanımı bizi zorunlu bir şekilde beklemektedir. Alternatif enerji kaynaklarında olduğu gibi gün geçtikçe hidrojenin de kullanımı artmaktadır. Diğer enerji kaynaklarındaki sınırlılıklar hidrojeninde bulunmamaktadır. Fakat hidrojenin depolanma ve üretimdeki fazla maliyet sıkıntıları bulunmaktadır. Bu konudaki sıkıntıların aşılmasıyla birlikte, hidrojenin kullanımı daha da artacaktır. Hidrojenin enerji sektöründe kullanımı, bu konuda birçok üstünlüğe sahip olan sodyum bor hidrür bileşiğinin önemini her geçen gün arttırmaktadır.

Ülkemiz, dünyada bor mineralleri açısından çok önemli rezervlere sahip bir ülke konumundadır. Ülkemizin enerji sektöründe söz sahibi olabilmesi ve dışa bağımlılığının önüne geçilebilmesi bu rezervlerin doğru kullanılması ve değeri yüksek ürünlere çevrilmesini gerektirir. Bu bağlamda, sodyum borhidrür üretimi ve sodyum bor hidrürden hidrojen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir örnektir. Sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilmesinde kullanılan katalizörlere yönelik araştırmalar ise hidrojen gazının enerji sektöründeki önemini anlaşılması ile daha da hız kazanmıştır. Bu tez çalışması da bu amaca yönelik olarak gerçekleştirilmiştir.

Sodyum borhidrür kütleye %10.8 gibi yüksek bir değerinde hidrojen depolamada kullanılabilen bir kimyasaldır. Sodyum bor hidrürün; toksik olmaması, 400 °C gibi yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olması, taşınmasının güvenli olması, kolay bozulmaması ve reaksiyon sonucu çıkan ürünlerin geri dönüşümlü olması sebebi ile hidrojen depolama ve taşımada çok önemli bir yere sahiptir. Sodyum bor hidrür yapısındaki hidrojenin sadece katalizör varlığında ayrılıyor olması, bu konudaki katalizör sentezinin önemini ve sodyum bor hidrürden hidrojen üretilmesine yönelik birçok katalizör sentez çalışmasının yapılacağını gösterir. Bu çalışmada görüldüğü gibi farklı çözücü ortamında elde edilen katalizörler, katalizörün katalitik aktivitesini arttırmaktadır. Bu da bugüne kadar normal ortamda elde edilen birçok katalizörün farklı çözücü ortamı uygulanarak, yeniden sentezlenme yolunu açacağını ve bu yöntemin yeni sentezlerde de kullanılacağını göstermektedir. Yine aynı şekilde bu çalışmada olduğu gibi önümüzdeki dönemlerde de katalizör sentezinden sonra, katalizörün plazma vb. etkilere tabi tutularak, katalitik aktivitelerinin arttırılmak üzere incelenmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed S, Krumpelt M, 2001. Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 291–301.
- Aiello R, Sharp JH, Matthews MA, 1999. Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24: 1123–1130.
- Akbari MH, Ardakani AHS, Tadbir MA, 2011. A microreactor modeling, analysis and optimization for methane autothermal reforming in fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, 166: 1116-1125.
- Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Spencer NC, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M, 2000a. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969–975.
- Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M, 2000b. An Ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85: 186–189.
- Anonim 2015. Hidrojen enerjisi. Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.enerji.gov.tr/> (Erişim tarihi: 04.12.2015).
- Avcı AK, Trimm DL, Önsan Zİ, 2001. Heterogeneous Reactor Modeling For Simulation of Catalytic Oxidation and Steam Reforming of Methanol. *Chemical Engineering Science*, 56: 641-649.
- Bai Y, Wu C, Wu F, Yi B, 2006. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄. *Materials Letters*, 60: 2236-2239.
- Bakır G, 2013. Füzyon-Fisyon Hibrid Reaktöründe Nükleer Hidrojen Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Beşergil B, 2009. Yakıt Yağlar, Gazi Kitabevi, Ege Üniversitesi Yayını. İzmir.
- Bilici MSU, 2004. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Osmangazi Üniversitesi-Eskişehir, s: 119–125.

- Brown LF, 2001. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 381-397.
- Campanati, M, Fornasari G, Vaccari A, 2003. Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Catalysis Today*, 77: 299-314.
- Cho KW, Kwon HS, 2007. Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 120: 298-304.
- Chun YN, Yang YC, Yoshikawa K, 2009. Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer. *Catalysis Today*, 148: 283-289.
- Çakanyıldırım Ç, Gürü M, 2008. Hydrogen cycle with sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4634-4639.
- Dai H, Liang Y, Wang P, Yao XD, Rufford T, Lu M, Cheng HM, 2008. High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4405-4412.
- Demirci U, Miele P, 2008. Sodium Tetrahydroborate as Energy/hydrogen Carrier, Its History. *Comptes rendus Chimie*, s: 1-8.
- Demirci UB, 2009. Ten-Year Efforts And A No-Go Recommendation For Sodium Borohydride For On-Board Automotive Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2638-2645.
- Demirci UB, Garin F, 2008. Kinetics of Ru-promoted sulphated zirconia catalysed hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate. *Journal of Molecular Catalysis*, 27: 57-62.
- Dincer I, 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285.
- Edinger R, Kaul S, 2003. *Sustainable Mobility: Renewable Energies for Powering Fuel Cell Vehicles*, Praeger Publishers, Westport.

- Ersan OA, 2006. Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pilinin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ersöz Y, Yıldırım R, Akın AN, 2007. Development of an active platinebased catalyst for the reaction of H_2 production from $NaBH_4$. Chemical Engineering Journal, 134: 282-287.
- Figen HE, 2012. Hidrojen Üretimi Amacıyla Muhtelif Yakıtlarla Kullanılabilecek Düşük Emisyonlu Katalitik Yakıt İşlemci İçin Katalizör Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fogler SH, 2006. Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall. New Jersey.
- Gökallı F, Çağlayan BS, Önsan Zİ, Aksoylu AE, 2008. Hydrogen Production by Autothermal Reforming of LPG for PEM Fuel Cell Applications. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 1383-1391.
- Güvendiren M, Ünal HE, Öztürk T, 2002. Hidrojen depolama amacıyla magnezyum tozlarının öğütülmesinde katkı maddelerinin etkisi. Toz Metalürjisi Konferansı, 04-08 Eylül 2002, Ankara.
- Hoćevar S, Summers W, 2008. Chapter 2 Hydrogen production, Hydrogen Technology, Léon A, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, Berlin.
- İnger E, Tırıs M, Özdemir Z, Yaşar İ, Bahar T, San FG, 2007. Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü & TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü Raporu, s: 17-21.
- İşcanlı Y, 2010. Nikel bakır çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- İzgi MS, 2006. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- İzgi MS, Şahin Ö, Saka C, 2016. Hydrogen production from $NaBH_4$ using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment. International Journal of Hydrogen Energy, 41: 1600-1608.

- Jeong SU, Cho EA, Nam SW, Oh IH, Jung UH, Kim SH, 2007. Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1749-1754.
- Kaufman CM, Sen B, 1985. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of Chemical Society*, 2: 307-313.
- Kaya B, 2013. Biyokütleden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Üretimi İçin Nano Karbon/Metal Katalizörler Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kayfeci M, 2011 Metal Hidrür Reaktör Tasarım Parametrelerinin Hidrojen Depolama Özelliklerine Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kılınç N, 2008. Hidrojen enerjisinin ve hidrojen teknolojilerinin ekonomideki yeri pazar gelişimi ve pazar payı üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sakarya.
- Kim J, Lee H, Han S, Kim H, Song M, Lee J, 2004. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 263–267.
- Kim JS, Lee J, Kong KY, Jung CR, Min I, Lee S, Kim H, Nam SW, Lim T, 2007. Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400W-scale polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 170: 412-418.
- Kohli DK, Khardekar RK, Singh R, Gupta PK, 2008. Glassmicro-Container Based Hydrogen Storage Scheme. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 417–422.
- Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Kawai Y, Kimbara M, Nakanishi H, Matsumoto S, 2004a. Development of 10 kW –scale hydrogen generator using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 125: 22–26.
- Kojima Y, Kawai Y, Nakanishi H, Matsumoto S, 2004b. Compressed hydrogen generation using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 135: 36–41.

- Krishnan P, Yang T, Lee W, Kim C, 2005. PtRu-LiCoO₂-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, 143: 17-23.
- Kum H, 2009. Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya piyasalarındaki son gelişmeler ve politikalar. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, Kayseri, 33: 207-223.
- Lee J, Kong KY, Jung CR, Cho E, Yoon SP, Han J, Lee T, Nam SW, 2007. A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 120: 305-310.
- Lèon A, 2008. Chapter 3 Hydrogen storage, *Hydrogen Technology*, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, Berlin.
- Liu BH, Li ZP, Suda S, 2006. Nickel- and cobalt- based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 415: 288-293.
- Liu BH, Li Q, 2008 A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24: 7385-7391.
- Liu W, 2007. Multi-scale catalyst design. *Chemical Engineering Science*, 62: 3502-3512.
- Liu Z, Guo B, Chan SH, Tang EH, Hong L, 2008. Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, 176: 306-311.
- Liu BH, Li ZP, 2009. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, 187: 527-534.
- Maraş D, 2005. Hidrojenin Elektroliz ve Gazifikasyon Yöntemiyle Üretiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Metin Ö, Özkar S, 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1707-1715.

- Metin Ö, Şahin Ş, Özkar S, 2009. Water-soluble poly (4-styrenesulfonic acid-comaleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia–borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6304-6313.
- Mosayebi Z, Rezaei M, Ravandi AB, Hadian N, 2012. Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline $MgAl_2O_4$ with high surface. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 1236-1242.
- Nuralın L, 2008. Kontrollü hidrojen üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Orbay A, 2013. Gümüş Elektrot Üzerinde Sodyum Borhidrür Elektroyükseltgenmesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öz PH, 2010. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk A, 2010. Sodyum Bor Hidrür Yakıt Pili Atığının Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk B, 2014. Orotik Asite İle 1,10 Fenantrolin İçeren Karışık Ligand Komplekslerinin Hazırlanması, Yapılarının Tayini ve Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Pant KK, Gupta RB, 2008. Chapter 1. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, Derleyen: Gupta R B, *Hydrogen Fuel : Production, Transport and Storage*, Taylor and Francis, New York.
- Patel N, Fernandes R, Miotello A, 2010. Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline $NaBH_4$ solution. *Journal of Catalysis Volume*, 271(2): 315–324.
- Sahin O, Izgi MS, Kaya M, Dolas H, Demir H, 2010. Hydrogen Production from Sodium Borohydride for Fuel Cells in Presence of Electrical Field. *International Journal of Energy Research*, 34 (7): 557 – 567.

- Sarıtaş F, 2004. Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki Önemi, Uygulama Alanları ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Satterfield CN, 1991. Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw Hill. New York. S: 62-65.
- Schlapbach L, Züttel A, 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414: 353-358.
- Schlesinger HI, Brown HC, 1940. Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride. *Journal of American Chemical Society*, 62: 3429–3435.
- Schlesinger HI, Sanderson RT, Burg AB, 1940. Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride. *Journal of American Chemical Society*, 62: 3421–3425.
- Sharke P, 2002. Better storage through chemistry. *Mechanical Engineering Magazine*, 124(2): 23-40.
- Shen X, Dai M, Gao M, Zhao B, Ding W, 2013. Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Chinese Journal of Catalysis*, 34: 979–985.
- Sherif SA, Barbir F, Veziroğlu TN, 2003. Principles of hydrogen energy production, storage and utilization. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 62: 46-63.
- Sherif SA, Barbir F, Veziroğlu TN, 2005. Towards a Hydrogen Economy. *The Electricity Journal*, 18: 62-76.
- Simagina VI, Storozhenko PA, Netskina OV, Komova OV, Odegova GV, Larichev YV, Ishchenko AV, Ozerova AM, 2008. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. *Catalysis Today*, 138: 253-259.
- Simeone M, Salemme L, Menna L, 2012. Methane autothermal reforming in a reverse flow reactor on Rh/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 9049-9057.
- Şahin Ö, İzgi MS, Onat E, Saka C, 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co–B–TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co–B–TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 2539-2546.

- Şahin R, 2012. Dikarboksilik Asit ve Vinilpiridin Karışık Liganlı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Şenaktaş B, 2005. Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Şimşek T, 2013. Amonyum Borandan Sıvı Fazda Hidrojen Üretimi İçin Stiren Divinil Benzen ve Alümina Destekli Katalizör Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- TMMOB, 2012. Türkiye'nin Enerji Görünümü. Yayın No: MMO/588 http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/pdf/ (Erişim tarihi: 02.12.2015).
- Usta Ö, 2011. Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Borhidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu Ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Walter JC, Zurawski A, Montgomery D, Thornburg M, Revakar S, 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *Journal of Power Sources*, 179: 335-339.
- Welaya YM, Gohary MME, Ammar NR, 2012. Steam and partial oxidation reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells. *Alexandria Engineering Journal*, 51: 69-75.
- Winter CJ, 2009. Hydrogen Energy-Abundant, Efficient, Clean: a Debate Over the Energy-System-of-Changel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 1 – 52.
- Wu C, Wu F, Bai Y, Yi B, Zhang H, 2005. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. *Materials Letters*, 59: 1748-1751.
- Xiaochen S, Min D, Ming G, Bin Z, Weiping D, 2013. Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *Chinese Journal of Catalysis*, 34: 979-985.

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.

Yıldızbilir F, 2006. Yakıt Pili İle Elektrik Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Zhang JS, Delgass WN, Fisher TS, Gore JP, 2007. Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 164: 772-781.



ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Beşiri’de doğdum. İlköğretimi Bilek Köyü İlköğretim Okulu’nda, ortaokulu Beşiri Yunus Emre İlköğretim Okulu’nda ve liseyi Beşiri Lisesi’nde tamamladım. 1999 yılında kazandığım Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden 2004 yılında derece ile mezun oldum. Eylül 2013’de Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladım. Yabancı dilim İngilizce’dir

Erhan ONAT

