



**SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ
İÇİN Co_3O_4 DESTEK MALZEMESİ ÜZERİNE
D.C. MAGNETRON SAÇTIRMA VE POLİOL
YÖNTEMLERİ İLE Pt, Pd, Ru, Ni ve Co
KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI**

Gamze BOZKURT

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

2018

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN Co_3O_4
DESTEK MALZEMESİ ÜZERİNE D.C. MAGNETRON SAÇTIRMA
VE POLİOL YÖNTEMLERİ İLE Pt, Pd, Ru, Ni ve Co
KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI**

Gamze BOZKURT

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN C₀₃O₄ DESTEK
MALZEMESİ ÜZERİNE D.C. MAGNETRON SAÇTIRMA VE POLİOL
YÖNTEMLERİ İLE Pt, Pd, Ru, Ni ve Co KATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI**

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER danışmanlığında, Gamze BOZKURT tarafından hazırlanan bu çalışma 14/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (5./5.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 24/05/2018 tarih ve 21/.../16 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEB ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenmiştir.

TÜBİTAK Bursiyer No: 1649B031502644

BAP Proje No: 2015/127, 2015/360

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN Co_3O_4 DESTEK MALZEMESİ ÜZERİNE D.C. MAGNETRON SAÇTIRMA VE POLİOL YÖNTEMLERİ İLE Pt, Pd, Ru, Ni ve Co KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Gamze BOZKURT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

Dünya nüfusundaki artış ve mevcut enerji kaynaklarının giderek tükenmesi ülkelerin alternatif enerji kaynaklarına yönelmesine sebep olmuştur. Ayrıca fosil yakıtların çevreye verdiği zarar daha temiz yakıt arayışlarına yol açmıştır. Bu durum göz önüne alındığında tüm dünyayı ilgilendiren bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin aktif bir şekilde kullanılabilmesi için pratik olarak üretilmesi ve depolanması önemli bir konu haline gelmiştir. Bu kapsamda sodyum bor hidrürün (NaBH_4) hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için kullanılan katalizörleri sentezleme ve ilgili sistem tasarımı oldukça önemlidir. Bu çalışmada NaBH_4 'den hidrojen üretimi için mikrodalga ısıtma-poliol ve saçtırma yöntemleri kullanılarak Co_3O_4 destek malzemesi üzerine Ni, Co, Ru, Pd ve Pt katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörler ve destek malzemesi X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS), İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) ve Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin ortalama partikül boyutları 3,2-33,9 nm arasında değişiklik göstermiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesi için bir sistem tasarımı yapılmış ve uygulamaya alınmıştır. Reaktör için ısıtma-soğutma sistemi tasarlanmıştır. Reaktörden çıkan hidrojen kurutucudan geçirildikten sonra hidrojen için kalibre edilmiş yüksek hassasiyetli kütleli akış ölçüm cihazına gönderilmiş ve zamana karşı hidrojen debileri otomatik olarak ölçülerek veriler kaydedilmiştir. Katalizör miktarı, NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı 6514 ml/g_{kat}.dk ile mikrodalga ısıtma-poliol yöntemi ile hazırlanan Ru- Co_3O_4 katalizöründen elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtma-poliol yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden daha yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

2018, 140 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, Katalizör, Mikrodalga, Saçtırma

ABSTRACT

PhD Thesis

PREPARATION OF Pt, Pd, Ru, Ni AND Co CATALYSTS ON Co₃O₄ SUPPORT MATERIAL BY D.C. MAGNETRON SPUTTERING AND POLYOL METHODS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE

Gamze BOZKURT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Science of Nanomaterials

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

The increase in world population and the gradual depletion of existing energy sources have led the countries to turn to alternative energy sources. In addition to, the damage to environment of fossil fuels has led to cleaner fuel-seeking. Given this situation, practical production and storage of hydrogen become an important issue so that it can be used actively. In this context, the synthesis of the catalysts used for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride and the related system design has become a very important subject. In this study, Ni, Co, Ru, Pd and Pt catalysts were synthesized on Co₃O₄ support material by microwave irradiation-polyol and sputtering methods for hydrogen generation from sodium borohydride. Catalysts and support material were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), nitrogen adsorption/desorption isotherms (BET) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The average particle sizes of the catalysts varied in between 3.2-33.9 nm. A system has been designed in order to determine the activity of the prepared catalysts. A heating-cooling system was designed for the reactor. Hydrogen released from the reactor was dried in a dryer and then the dried gas was measured with a high-precision mass flow meter calibrated for hydrogen and related data corresponding to the hydrogen flow rates with respect to time were recorded automatically. The effects of catalyst amount, NaBH₄ and NaOH concentration on hydrogen production rate were investigated. The highest hydrogen production rate was obtained from Ru-Co₃O₄ catalyst prepared by microwave irradiation-polyol method as 6514.3 ml/g_{kat}.dk. Catalysts prepared by microwave irradiation-polyol method were determined to have higher activity than catalyst prepared by sputtering method.

2018, 140 pages

Keywords: Hydrogen production, Catalyst, Microwave irradiation, Sputtering

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Bilimsel Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Sağladığı imkanlardan dolayı Mühendislik Fakültesine,

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı kapsamında şahsıma bursiyerlik desteği sağladığı için TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (BİDEB),

Çalışmamın koordinasyonu ve yürütülmesindeki emeklerinden ötürü danışman hocam Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e ve katkıları için Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a,

Bu süreçte desteklerini benden esirgemeyen sevgili grup arkadaşlarıma ve Dr. Arzu KANCA'ya,

Tez çalışması kapsamında tasarımı yapılan sistemin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı Dr. Serdar ERKAN'a ve ERDES şirketine,

Teknik yardımları için Prof. Dr. Köksal ERENTÜRK, Doç. Dr. Emre GÜR, Öğr. Gör. Yasin SANCAR ve Tekniker Cemil Cahit BİLGİN'e

Tez çalışması kapsamında hazırlanan malzemelerin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde sunduğu imkanlardan dolayı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (DAYTAM) ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) merkezi laboratuvarına,

Son olarak sevgi, ilgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan ve bir bireyi olmaktan daima gurur duyduğum çok kıymetli aileme teşekkür ederim.

Gamze BOZKURT

Mayıs, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Hidrojen ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.2. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.3. Yakıt Olarak Hidrojen	8
2.3.1. Hidrojenin enerji içeriği	9
2.4. Yakıt Olarak Hidrojenin Kullanım Alanları.....	11
2.5. Hidrojenin Üretimi, Depolanması ve Nakliyesindeki Sorunlar	14
2.6. Hidrojen Üretim Yöntemleri	17
2.7. Metal Hidrürlerin Hidrojeni Depolama Temeli.....	18
2.8. NaBH ₄ Hidroliz Mekanizması.....	20
2.9. NaBH ₄ Hidrolizi İçin Katalizörler.....	24
2.9.1. Homojen katalizörler	24
2.9.2. Heterojen katalizörler	25
2.9.2.a. Soy metal katalizörler	25
2.9.2.b. Soy olmayan metal katalizörler	26
2.10. Destek Malzemesi Olarak Co ₃ O ₄	27
2.11. Heterojen Katalizör Hazırlama Yöntemleri	30
2.11.1. Mikrodalga ısıtma sentez yöntemi	30
2.11.1.a. Mikrodalga radyasyonu ve dielektrik ısıtma için uygun frekanslar	33
2.11.1.b. Mikrodalga maddeyi nasıl ısıtır?	34
2.11.1.c. Mikrodalga reaksiyon hızını nasıl artırır?	36
2.11.2. Saçırma yöntemi nedir?	38

2.11.2.a. Saçtırma mekanizması	39
2.11.2.b. Saçtırma verimi	43
2.11.2.c. Saçtırma yönteminin avantajları	43
2.12. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretimi İçin Sistem Tasarımı	44
2.13. NaBH ₄ Hidroliz Reaksiyonunun Kinetiği	48
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler, Ekipmanlar ve Cihazlar	51
3.2. Destek Malzemesi Co ₃ O ₄ 'in Sentezi	52
3.3. Mikrodalga Isıtma Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması	52
3.4. Saçtırma Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması	53
3.5. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonları	54
3.6. Katalizörlerin Aktivitelerinin İncelenmesi İçin Tasarlanan Hidrojen Üretim- Ölçüm Sistemi	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	59
4.1. Co(OH) ₂ 'e Ait Karakterizasyon Sonuçları	59
4.2. Co ₃ O ₄ 'e Ait Karakterizasyon Sonuçları	62
4.3. Hazırlanan Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları	67
4.3.1. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları	68
4.3.1.a. XRD sonuçları	68
4.3.1.b. SEM-EDS sonuçları	69
4.3.1.c. ICP-MS sonuçları	74
4.3.1.d. XPS sonuçları	75
4.3.1.e. TEM sonuçları	83
4.3.2. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları ...	86
4.3.2.a. XRD sonuçları	86
4.3.2.b. SEM-EDS sonuçları	88
4.3.2.c. XPS sonuçları	95
4.3.3. Tüm katalizörler için hidrojen üretim sonuçları	99
4.3.3.a. NaBH ₄ başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi	99
4.3.3.b. Katalizör miktarının etkisi	101

4.3.3.c. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için NaOH başlangıç derişiminin etkisi.....	103
4.3.3.d. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için NaOH başlangıç derişiminin etkisi	114
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR	131
EKLER.....	138
EK 1.....	138
EK 2.....	139
EK 3.....	140
ÖZGEÇMİŞ	141

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

BET	Brunauner-Emmet-Teller
DC	Doğru akım
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
EDS	Enerji dağılımı spektrometresi
FTIR	Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi
H	Hidrojen
HRTEM	Yüksek rezölüsyonlu geçirimli elektron mikroskobu
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
PID	Oransal-integral-türevsel denetleyici
RF	Radyo frekansı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Slpm	Standart litre (dakikadaki)
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	X-ışını difraktometresi

Simgeler

°C	Derece santigrat
Å	Angström
C	Konsantrasyon
D	Ortalama partikül boyutu
d	Yoğunluk
dk	Dakika

e	Elektron yükü
E _a	Aktivasyon enerjisi
E _p	Alt enerji durumu
E _R	Enerji seviyesi
E _{TS}	Üst enerji durumu
eV	Elektronvolt
g	Gram
GHz	Gigahertz
K	Kelvin
Kcal	Kilokalori
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Katot anaot arası mesafe
l	Litre
m	Kütle
M	Molar
M _A	Molekül ağırlığı
MHz	Megahertz
Mj	Megajoule
ml	Mililitre
MPa	Megapaskal
η	NaBH ₄ dönüşümü
N	Normal
nm	Nanometre
P	Basınç
ppm	Milyonda bir
r	Reaksiyon hızı
S	Saçtırma verimi
s	Saniye
t _{1/2}	Yarılanma ömrü
tanδ	Kayıp faktörü
u	Çözelti akış hızı

V	Hidrojen üretim hızı
V_c	Katotun kesilme voltajı
y	NaBH_4 konsantrasyonu
ε''	Dielektrik kayıp
ε'	Dielektrik sabiti
λ_{fp}	Saçtırma iyonunun ortalama serbest yolu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya fosil yakıt üretimi ve dünya talebinin tahmini	1
Şekil 2.1. Hidrojenin ilk faz diyagramı.....	8
Şekil 2.2. Çeşitli alternatif yakıtların enerji yoğunlukları.....	10
Şekil 2.3. Toyota MIRAI FCV, 25 Mart 2015'te Kyushu Üniversitesi Başkanlığı'na teslim edilmiş ve dünyadaki yakıt pilli aracın piyasada satıldığı ilk resmi kurum olmuştur	12
Şekil 2.4. a) Honda CLARITY yakıt pilli araç b) Toyota Lexus yakıt pilli araç c) Hino yakıt pilli otobüs	13
Şekil 2.5. Hidrojen dolum istasyonları	13
Şekil 2.6. Sıvı hidrojenin depolandığı büyük ve ağır tanklar	14
Şekil 2.7. Hidrojen deposu olarak NaBH_4 kullanan varsayımsal hidrojen ekonomisi ...	16
Şekil 2.8. Bazı seçilmiş hidrürlerin hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu.....	18
Şekil 2.9. Sodyum bor hidrür ile hidrojen döngüsü	21
Şekil 2.10. Metalik katalizörler tarafından katalizlenen BH_4^- 'ün hidroliz davranışı	26
Şekil 2.11. NaBH_4 'ün hidrolizi için $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 'in önerilen katalitik mekanizması	28
Şekil 2.12. Ağırlıkça %5 NaBH_4 ve %5 NaOH çözeltisi için destekli PtRu katalizörlerinin hidrojen üretim profilleri	29
Şekil 2.13. Elektromanyetik spektrum.....	31
Şekil 2.14. İletim yoluyla numune ısıtılması. Dış yüzeydeki sıcaklık iç sıcaklıktan daha fazladır	34
Şekil 2.15. Mikrodalga ile numune ısıtmanın şematik gösterimi	35
Şekil 2.16. Reaksiyon koordinatı	36
Şekil 2.17. Mikrodalga ısıtmanın hızı.....	37
Şekil 2.18. Hedef yüzeyine oldukça yüksek enerjili partiküllerin etki etmesi ile meydana gelen olaylar.....	40
Şekil 2.19. Saçtırma mekanizmasında kullanılan çeşitli gaz iyonları.....	41
Şekil 2.20. Parlama deşarjı	41
Şekil 2.21. Doğru akım (DC) saçtırma sistemi	42
Şekil 3.1. Toz halde elde edilen Co_3O_4 destek malzemesi	52

Şekil 3.2. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlama prosedürü	53
Şekil 3.3. İki farklı açıdan Co_3O_4 pelet örneği.....	53
Şekil 3.4. Kaplamalar için kullanılan saçtırma sistemi.....	54
Şekil 3.5. Hidrojen üretim-ölçüm sistemi	56
Şekil 3.6. Reaktör için şematik görüntüler a) sürekli sistem b) kesikli sistem	57
Şekil 4.1. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in TGA sonucu	60
Şekil 4.2. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in DTG sonucu	60
Şekil 4.3. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in XRD sonucu.....	61
Şekil 4.4. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'e ait FTIR sonucu.....	62
Şekil 4.5. Co_3O_4 'e ait TGA sonucu	63
Şekil 4.6. Co_3O_4 için alınan XRD sonucu	64
Şekil 4.7. Co_3O_4 için alınan FTIR sonucu	64
Şekil 4.8. Co_3O_4 'e ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por dağılımı grafikleri	65
Şekil 4.9. Co_3O_4 'e ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu	66
Şekil 4.10. Co_3O_4 'e ait TEM görüntüsü	67
Şekil 4.11. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları	68
Şekil 4.12. Ni- Co_3O_4 katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu	70
Şekil 4.13. Co- Co_3O_4 katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu.....	71
Şekil 4.14. Ru- Co_3O_4 katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu.....	72
Şekil 4.15. Pd- Co_3O_4 katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu	73
Şekil 4.16. Pt- Co_3O_4 katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu	74
Şekil 4.17. Co- Co_3O_4 katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Co 2p spektrumu (c) O1s spektrumu	77
Şekil 4.18. Ni- Co_3O_4 katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ni 2p spektrumu	78
Şekil 4.19. Ru- Co_3O_4 katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ru 3p spektrumu (c) Ru 3d spektrumu	80
Şekil 4.20. Pd- Co_3O_4 katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pd 3d spektrumu ...	81
Şekil 4.21. Pt- Co_3O_4 katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pt 4d spektrumu (c) Pt 4f spektrumu	83

Şekil 4.22. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri	84
Şekil 4.23. Co-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) 200 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri	84
Şekil 4.24. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri	85
Şekil 4.25. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri	85
Şekil 4.26. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 20 nm’de alınan TEM görüntüleri	86
Şekil 4.27. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları	87
Şekil 4.28. Sade Co ₃ O ₄ peletine ait SEM görüntüsü	88
Şekil 4.29. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu.....	90
Şekil 4.30. Co-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu.....	91
Şekil 4.31. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu.....	92
Şekil 4.32. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu.....	94
Şekil 4.33. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ni 2p spektrumu....	95
Şekil 4.34. Co-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Co 2p spektrumu....	96
Şekil 4.35. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pd 3d spektrumu ...	97
Şekil 4.36. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pt 4f spektrumu.....	98
Şekil 4.37. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait %1 NaOH ve farklı miktarlarda NaBH ₄ içeren çözeltiler için zamana karşı hidrojen üretim miktarları.....	99
Şekil 4.38. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	101
Şekil 4.39. Farklı miktarlarda Pt-Co ₃ O ₄ katalizörleri için ağırlıkça %1 NaOH içeren çözeltide zamana karşı hidrojen üretim miktarları	102
Şekil 4.40. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hızları.....	103

Şekil 4.41. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları	104
Şekil 4.42. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	105
Şekil 4.43. Co-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları	106
Şekil 4.44. Co-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	107
Şekil 4.45. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları	108
Şekil 4.46. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	109
Şekil 4.47. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları	110
Şekil 4.48. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	111
Şekil 4.49. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları	112
Şekil 4.50. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	113
Şekil 4.51. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları.....	114
Şekil 4.52. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları.....	115
Şekil 4.53. Co-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları	116
Şekil 4.54. Co-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları.....	117
Şekil 4.55. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları	118
Şekil 4.56. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları.....	119

Şekil 4.57. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları.....	120
Şekil 4.58. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları	121



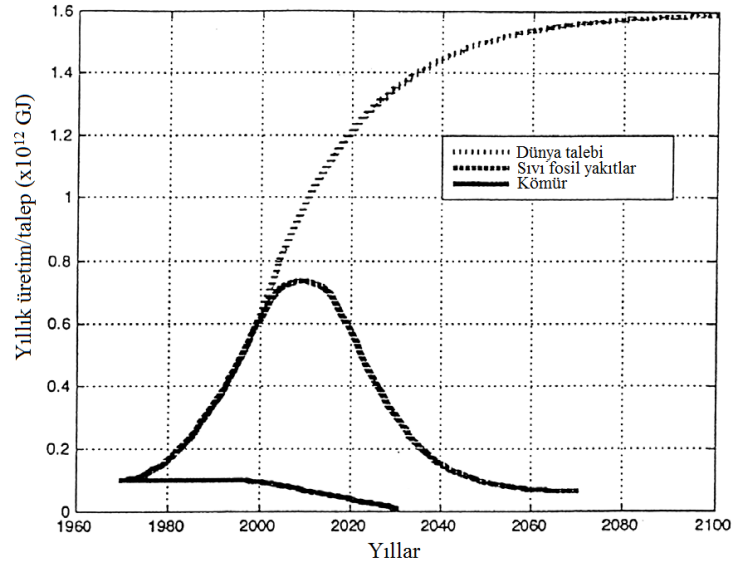
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Üçlü nokta, kaynama noktası kritik nokta ve standart şartlarda hidrojenin fiziksel özellikleri	7
Çizelge 2.2. Kompleks hidrürlerin teorik hidrojen depolama kapasiteleri	19
Çizelge 2.3. Farklı solventlerin kayıp faktörleri ($\tan\delta$).....	33
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler.....	51
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar.....	51
Çizelge 4.1. Scherrer denklemi ile yapılan hesaplamalara göre katalizörlerin ortalama partikül boyutları	69
Çizelge 4.2. Katalizörler için alınan ICP-MS sonuçlarına göre kütlece % metal miktarları	75
Çizelge 4.3. Scherrer denklemi ile yapılan hesaplama göre katalizörlerin ortalama partikül boyutları	87
Çizelge 4.4. Katalizörler için alınan EDS sonuçlarına göre kütlece % madde miktarları	94
Çizelge 4.5. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaBH ₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	100
Çizelge 4.6. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hızlarının değışimi.....	102
Çizelge 4.7. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	104
Çizelge 4.8. Co-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	106
Çizelge 4.9. Ru-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	109
Çizelge 4.10. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	111
Çizelge 4.11. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi	112

Çizelge 4.12. Ni-Co ₃ O ₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç	
derişimlerdeki hidrojen üretim hızları.....	115
Çizelge 4.13. Co-Co ₃ O ₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç	
derişimlerdeki hidrojen üretim hızları.....	117
Çizelge 4.14. Pd-Co ₃ O ₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerdeki	
hidrojen üretim hızları	118
Çizelge 4.15. Pt-Co ₃ O ₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerdeki	
hidrojen üretim hızları	120
Çizelge 4.16. Tüm katalizörler için %1 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim	
hızları ve miktarları	122
Çizelge 4.17. Tüm katalizörler için %10 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen	
üretim hızları ve miktarları.....	123
Çizelge 4.18. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için %5 NaOH	
başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları ve miktarları.....	124
Çizelge 4.19. NaBH ₄ hidrolizi için literatürde yer alan bazı heterojen katalizörler ve	
hidrojen üretim hızları	125

1. GİRİŞ

Geçmiş yıllarda insanların enerji kaynağı olarak kullandığı tahta ve kömür zamanla yerini petrol ve doğal gaza bırakmaya başlamıştır. Dünyanın yaşam standartları yükseldikçe ekonomik büyümeyi besleyen fosil yakıtlara ihtiyaç giderek artma eğilimi göstermiştir. Dünya giderek daha fazla fosil yakıt tükettiği için iki önemli durum ortaya çıkmıştır; 1) fosil yakıtlar ve yanma ürünleri küresel çevre sorunlarına neden olmaktadır 2) fosil yakıtlar öngörülebilir bir gelecekte tükenecektir. Fakat enerjiye olan talep 2 nedenden dolayı artmaktadır; 1) dünya nüfusundaki artış 2) gelişmekte olan ülkelerin yaşam standartlarını yükseltmek için artan talebi. Günümüzde, dünya enerji talebinin büyük bir kısmı (yaklaşık %65) fosil yakıtlar (diğer bir deyişle petrol ve doğal gaz) ile temin edilebilmektedir. Ancak dünya fosil yakıt üretiminin zirve yaptıktan sonra düşmeye başlaması beklenen bir tablo olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1.1 fosil yakıtların üretim hızlarının ve dünya talebinin tahminlerini göstermektedir (Veziroğlu and Şahin 2008).



Şekil 1.1. Dünya fosil yakıt üretimi ve dünya talebinin tahmini (Veziroğlu and Şahin 2008)

Dünya genelinde sıvı fosil yakıt üretiminin 2020'den sonra giderek azalacağı öngörülmektedir. Benzer şekilde kömür üretimi de çevresel nedenlerden dolayı 2020

yılından sonra hızla azalmaya başlayacaktır. Bununla birlikte artan dünya nüfusu ve kişilerin yaşam standartlarını iyileştirme arzularının bir sonucu olarak sıvı yakıtlar için dünya talebi artmaya devam etmektedir. Önümüzdeki yüzyılın sonunda dünya nüfus artışının yavaşlaması beklenmektedir. Sonuç olarak sıvı yakıtlar için dünyanın talebi her yıl yavaşlayacak ve $1,6 \times 10^{12}$ GJ'a kadar ulaşacaktır. Ancak yaklaşık 2020'den önümüzdeki yüzyılın sonuna kadar sıvı yakıtların üretimi ve talebi arasında geniş bir boşluk olacaktır (Veziroğlu and Şahin 2008).

Fosil yakıtlar ile ilgili ikinci sorun ise bu yakıtlardan ve yanma ürünlerinden kaynaklanan çevresel zarardır. Fosil yakıtların ekstraksiyonu, taşınması, işlenmesi ve özellikle yanmaları için kullanılan teknolojilerin çevre üzerinde ve ayrıca doğrudan ya da dolaylı olarak ekonomi üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu sebepten enerji araştırmacıları fosil yakıtların yerini alması için alternatif olası enerji kaynakları üzerine çalışmalar yapmaktadır. Termonükleer enerji, nükleer yetiştiriciler, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji, okyanus akıntıları, gelgitler ve dalgalar gibi birçok birincil enerji kaynağı bulunmaktadır (Dutta 2014). Tüketici tarafından birincil enerjinin yaklaşık dörtte biri elektrik, dörtte üçü yakıt olarak kullanılır. Dolayısıyla yukarıda belirtilen birincil enerji kaynakları tüketici tarafından ihtiyaç duyulan bu enerji taşıyıcılarına dönüştürülmelidir. Fosil yakıtların aksine, yeni birincil enerji kaynaklarından hiçbirisi yakıt olarak örneğin; hava taşımacılığı, kara taşımacılığı için doğrudan kullanılamaz. Sonuç olarak araştırmacılar elektrik üretmenin yanı sıra yakıtta üretmelidirler.

Araştırmacıların fosil sonrası yakıt dönemi için bir yakıt üretmesi gerektiğinden, mümkün olan en iyi yakıtı seçmeleri gerekmektedir. Sentetik benzin, sentetik doğal gaz (metan), metanol, etanol ve hidrojen gibi birçok aday vardır. Seçilen yakıt aşağıdaki şartları yerine getirmelidir:

- Taşıma için uygun,
- Çok yönlü ve son kullanıcı tarafından diğer enerji formlarına dönüştürülebilir,
- Yüksek kullanım verimliliğine sahip,

- Kullanımı güvenli olmalıdır.

Bunlara ek olarak ortaya çıkan enerji sistemi çevreye uyumlu ve ekonomik olmalıdır.

Bu kapsamda alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi, çevre dostu yakıtların ve yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji ihtiyacının karşılanmasındaki payının artması gerekmektedir. Tüm bu durumlar dikkate alındığında yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojenin, sahip olduğu özellikler ve çevre dostu olma niteliği ile gelecek yüzyılların yakıtı olacağına kesin gözü ile bakılmaktadır (Chowdhury *et al.* 2015). Hidrojen gibi temiz bir yakıt kullanmak yukarıda bahsedilen iki sorun ve dünya çapındaki yaşam kalitesini iyileştirmek için önemli bir çözüm olacaktır.

Temiz bir enerji taşıyıcısı olduğu bilinen elementel hidrojenin depolanarak yakıt pillerinde kullanıldığı, hidrojen temelli ekonomiye geçiş yapılması oldukça ilgi çekmekte ve birçok ülkede teşvik edilmektedir. Hidrojen 142 MJ/kg'lık enerji yoğunluğu ile petrolün (47MJ/kg) yaklaşık 3 katı kadar yüksek bir enerji taşıyıcısı olma potansiyeline sahiptir (Muir *et al.* 2011). Şu ana kadar hidrojen kaynağı olarak su, doğal gaz, kömür, bitkiler ve kimyasal hidrürler gibi birçok malzeme araştırılmıştır. Kimyasal olarak bağlanmış hidrojen içeren ve uygun şartlar ve kimyasal reaksiyonlar yoluyla in-situ (yerinde) olarak hidrojeni serbest bırakabilen ve geri dönüşümlü hidrojen depolama ortamı olan kimyasal olarak soğurulmuş materyallerin (kimyasal-metal hidrürler) gelecekte hidrojen ile çalışan aygıtlarda oldukça yararlı olacağı düşünülmektedir. Kimyasal hidrürler ve metal hidrürler malzeme bazında etkileyici volumetrik hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle taşınabilir uygulamalar için en umut veren hidrojen depolama kaynakları arasında yer almaktadır. Kimyasal hidrürler, en uygun hidrojen depolama ve dağıtım malzemeleri olarak düşünülmektedir (Şahiner *et al.* 2015). Bunlar arasında sodyum bor hidrür (NaBH_4) kararlılığı, düşük maliyeti, tutuşmazlığı, toksik olmaması ve yüksek teorik depolama yoğunluğu ile en umut verici hidrürlerden biridir. ABD Enerji Bakanlığı taşınabilir aygıtlar için en iyi adaylardan biri olarak NaBH_4 'ü önermektedir (Yu *et al.* 2014).

Son yıllarda NaBH_4 'e dayalı yeni bir hidrojen enerji teknolojisi ortaya çıkmıştır. NaBH_4 bilinen iyi bir kimyasal indirgeyici maddedir. Ayrıca hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılır. NaBH_4 sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış hidrojene kıyasla daha yüksek volumetrik hidrojen kapasitesine ve diğer metal hidrürlere göre ise daha yüksek gravimetrik (ağırlıkça %10,8) hidrojen kapasitesine sahiptir (Liu *et al.* 2009). Katalitik olarak NaBH_4 çözeltisinden elde edilen hidrojen üretimi birçok avantaja sahiptir;

- NaBH_4 çözeltisi yanıcı değildir,
- Reaksiyon ürünleri çevreye zarar vermez,
- Hidrojen üretim hızı kolayca kontrol edilebilir,
- Reaksiyon ürünü olan sodyum metaborat (NaBO_2) geri dönüştürülebilir,
- Düşük sıcaklıkta bile hidrojen üretilebilir (Liu *et al.* 2009).

Bu anlamda NaBH_4 'ün hidrolizi için katalizör malzemelerinin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanıdır (Muir *et al.* 2011).

Bu çalışmada NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) destek malzemesi üzerine mikrodalga ısıtma-poliol ve saçtırma yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntemle nikel (Ni), kobalt (Co), rutenyum, (Ru), paladyum (Pd) ve platin (Pt) katalizörleri hazırlanmıştır. Bu çalışmada mikrodalga ısıtma ve saçtırma yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem ile Co_3O_4 destek malzemesi üzerine Ni, Co, Ru, Pd ve Pt katalizörleri sentezlenmiş ve katalizörler ve destek malzemesi XRD, SEM, TEM, XPS, ICP-MS, BET ve FTIR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin test edilmesi için bir sistem tasarımı yapılmış ve uygulamaya alınmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrojen ve Kimyasal Özellikleri

Hidrojen 1776 yılında İngiliz kimyacı Henry Cavendish'in çinko-sülfürik asit karışımından yükselen yanıcı bir havayı gözlemlemesi ile ortaya çıkmıştır. 1784 yılında havada yandığında su meydana geldiğinden, Yunanca su anlamına gelen "hidro" ile oluşum anlamındaki "genes" terimlerinin birleştirilmesiyle Antoine Lavoisier tarafından "Hidrojen" olarak adlandırılan bu element basit, hafif ve evrende en bol bulunan elementtir. Güneş ve diğer yıldızların birincil yakıtı hidrojendir. Güneş her saniyede yaklaşık olarak 600 milyon ton hidrojen tüketir (Hordeski 2008). Hidrojenin evrenin kütlelerinin %75'ini ve tüm atomların %90'ından fazlasını oluşturduğu tahmin edilmektedir. Hidrojen yıldızlar ve gezegenler için oldukça önemlidir ve bu yüzden evrenin varlığı için kritik bir elementtir (Züttel *et al.* 2008a; Zhang *et al.* 2014).

Hidrojen atom numarası 1 ve elektron konfigürasyonu $1s^1$ olan periyodik tablodaki ilk elementtir. Ağır elementlerin hidrojen ve helyumdan oluştuğu düşünülmektedir. Dünyada çoğunlukla doğal olarak kimyasal bileşikler şeklinde bulunur. Hidrojen atomları reaktiftir ve su, hidrokarbonlar, proteinler, polimerler ve DNA gibi çoğu organik ve biyolojik bileşikler de dahil olmak üzere çok sayıda bileşik oluşturmak için birçok element ile kombine edilebilir. Çoğu organik bileşik için hidrojen, karbon atomlarına ve daha az bir dereceye kadar azot, oksijen veya fosfor ve kükürt gibi diğer atomlara bağlıdır. Hidrojen atomu (H) sadece bu atomlarla nispeten güçlü bir tek bağ oluşturur. İki hidrojen atomu birleştiğinde tek ve güçlü bir kovalent bağ ile kararlı bir H_2 molekülünü oluşturur. Denge bağ uzunluğu (equilibrium bond length) 0,74 Å'dır. Bağ ayrışma enerjisi (bond dissociation energy) 4,52 eV veya 436 kJ mol⁻¹'dir (Züttel *et al.* 2008a; Zhang *et al.* 2014).

Hem hidrojen atomu (H) hem de hidrojen molekülü (H_2) birçok benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Standart sıcaklık ve basınçta hidrojen renksiz, tatsız,

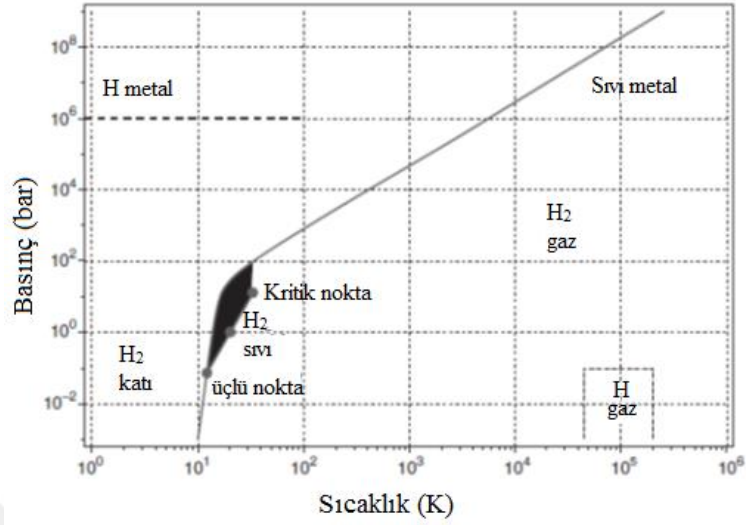
kokusuz ve kolay yanıcı bir gazdır. Atomik hidrojen 1,00797 g/mol atom kütlesi ile en küçük ve en hafif elementtir. Hidrojen atomu, bir proton (H^+) ve bir elektrondan oluşur ve nötron içermez. Genellikle 1H veya sadece H olarak gösterilir (bazen protyum olarak da adlandırılır). Ayrıca hidrojen bir protona ek olarak sırasıyla bir ve iki nötron içeren döteryum (D veya $2H$; atom ağırlığı 2,0140 olan 1 proton, 1 nötron ve 1 elektrona sahip izotop) ve trityum (T veya $3H$; atom ağırlığı 3,016 olan 1 proton, 2 nötron ve 1 elektrona sahip kararsız izotop) olmak üzere iki izotopa sahiptir. H, D ve T için bolluk oranı sırasıyla %99,895-%0,015 ve eser miktar şeklindedir. Kütle her üç izotop arasında önemli derecede farklılık gösterirken, nötronlar temel olarak elektron ve proton tarafından belirlenen elektronik özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olmadığından elektronik yapıları ve özellikleri çok benzerdir. H atomu için iyonizasyon enerjisi 13,6 eV ya da $1312,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir ve bu 92 nm'lik bir foton enerjisine eşdeğerdir. Bu yüzden H atomu normal koşullar altında oldukça kararlıdır. H atomunun iyonize edilmiş formu, kendi ilginç ve benzersiz birçok özelliği olan protondur (H^+). O en hafif ve en küçük atomik iyondur. Serbest haldeki bir gaz olan hidrojen, hafif olması sebebiyle çok nadir (Dünya atmosferinde hacimce 1 ppm) doğal gaz ve bazı volkanik gazlarda bulunur (Züttel *et al.* 2008a; Zhang *et al.* 2014).

2.2. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Çizelge 2.1'de üçlü nokta, kaynama noktası kritik nokta ve standart şartlarda hidrojenin fiziksel özellikleri verilmiştir. Standart koşullarda hidrojen 0,09 g/l yoğunluğa sahiptir. Ancak sıvı halde yoğunluğu 70,8 g/l ve kaynama noktası $-252,77^\circ\text{C}$ (20,3K)'dir. Şekil 2.1'deki faz diyagramı sıvı hidrojenin yalnızca $294,2^\circ\text{C}$ 'de (21,2 K) üçlü nokta ve 305°C 'deki (32 K) kritik noktada hat ve çizgi arasındaki küçük bir bölgede var olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.1. Üçlü nokta, kaynama noktası kritik nokta ve standart şartlarda hidrojenin fiziksel özellikleri (Fichtner and Idrissova 2009).

Molekül ağırlığı	g/mol	2,016
Isıl değeri	kJ/g	120,0
Üçlü nokta		
Sıcaklık	K	13,8
Basınç	mbar	70,4
Sıvı yoğunluğu	g/l	77,0
Gaz yoğunluğu	g/l	0,125
Kaynama Noktası		
Sıcaklık	K	20,3
Sıvı yoğunluğu	g/l	70,8
Gaz yoğunluğu	g/l	1,338
Sıvı viskozitesi	$\mu\text{Pa.s}$	11,9
Buharlaştırma sıcaklığı	J/g	445,5
Buharlaştırma sıcaklığı	kJ/l	31,5
Sıvı ısı değeri	MJ/l	8,5
Gaz ısı değeri	kJ/l	160,5
Kritik nokta		
Sıcaklık	K	33,0
Basınç	bar	12,9
Yoğunluk	g/l	31,4
Standart Şartlar (273 K 1 bar)		
Sıvı yoğunluğu	g/l	---
Gaz yoğunluğu	g/l	0,09
Buhar basıncı	Mbar	---
Gaz viskozitesi	$\mu\text{Pa.s}$	8,9
Spesifik ısı kapasitesi	KJ/kg.K	$c_p=14,199$ $c_v=10,074$
Havadaki patlama sınırı	%hacimce	4,0-77,0
Havadaki detonasyon (parlama) sınırı	%hacimce	18,3-59,0
Minimum tutuşma enerjisi	mJ	0,017
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	K	833



Şekil 2.1. Hidrojenin ilk faz diyagramı (Fichtner and Idrissova 2009)

Çizelge 2.1'den görüleceği üzere hidrojen, hacimce %4 ile %77 aralığındaki konsantrasyonlarda havada yanar. Hidrojenin en yüksek yanma sıcaklığı 2318°C'ye hacimce %29 konsantrasyonda ulaşılır (Fichtner and Idrissova 2009).

2.3. Yakıt Olarak Hidrojen

Dünya çapında sera gazı emisyonunun azaltılması ve yenilenemez enerji kaynaklarının tükenmeye başlamasından dolayı güneş, rüzgar, hidro ve biyokütle gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarının ve bunların yanı sıra ulaşım alanında alternatif yakıtların kullanımı zorunlu bir seçenek haline gelmiştir. Gelişmiş enerji dönüşüm teknolojileri kapsamında 1990'lı yıllardan beri uluslararası bilimsel ve endüstriyel topluluk hidrojenin gelecekteki enerji taşıyıcısı olarak temel bir rol oynayabileceği hipotezine dayanarak küresel bir 'hidrojen ekonomisi'nin gelişimi yönünde adımlar atmaya başlamıştır. Hidrojen özellikle otomotiv alanındaki yenilikçi yakıt olarak, yanal (flank) veya uzun vadede binek otomobillerindeki geleneksel petrol türevi sıvı karışımların yerini alabilir (Corbo *et al.* 2011).

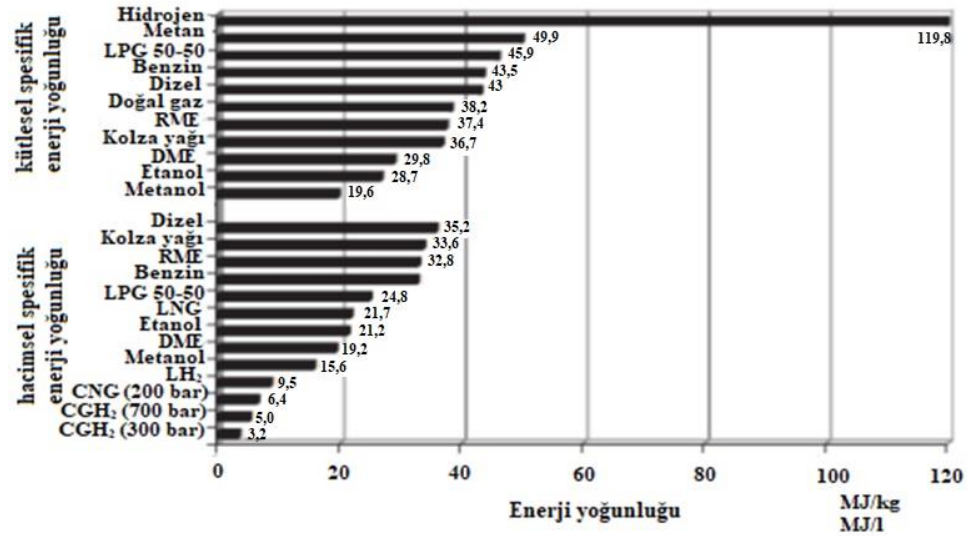
Enerji taşıyıcılarının daha fazla hidrojen açısından zengin yakıtlara yönelik tarihsel gelişimi ve sera etkisine neden olan karbondioksit emisyonunu önlemenin gereği düşünüldüğünde hidrojenin geleceğin enerji taşıyıcısı olması sonucuna varılmaktadır.



Bu seride katıdan sıvıya ve daha sonra gaz halindeki enerji taşıyıcısına doğru bir gelişme görülmektedir (Züttel *et al.* 2008b).

2.3.1. Hidrojenin enerji içeriği

Bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen kullanan günümüz teknolojileri, yalnızca hidrojenin oksijen ile kuvvetli ekzotermik reaksiyonuna dayanır ve böylece düşük enerjili su oluşturur. İlgili yanma reaksiyonunun temeline göre hidrojen benzinin enerji içeriğinin (Hidrojen için 120 MJ/kg (33,3kWh/kg), benzin için yaklaşık 44 MJ/kg) neredeyse üç katına sahiptir. Diğer bir deyişle 1 kg H₂, 2,4 kg metan veya 2,8 kg benzin ile aynı enerji içeriğine sahiptir. Dolayısıyla bu tür özellikleriyle hidrojen tüm yakıtlar içinde ağırlıkça en yüksek enerji oranına sahiptir. Bununla birlikte hacim bazında durum terstir ve hidrojen benzinin enerji içeriğinin yalnızca dörtte birine sahiptir (Sıvı hidrojen için 8,5 MJ / l, benzin için 32,8 MJ / l) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Çeşitli alternatif yakıtların enerji yoğunlukları (Fichtner and Idrissova 2009)
(LPG: %50 propan, %50 butan; doğal gaz: %83 metan)

Şekil 2.2 diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında hidrojenin hacimsel ve kütleli spesifik enerji yoğunluklarını göstermektedir. Hidrojenin tüm yakıtlar içinde en yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna ve en düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülebilir (Fichtner and Idrissova 2009).

Yakıt olarak kullanımında hidrojenin bazı önemli avantajları aşağıdaki gibidir;

- Toksik olmayan, temiz bir enerji taşıyıcısı olup, kütle bazında yüksek bir spesifik enerji içerir (örneğin, 9,5 kg hidrojenin enerji içeriği 25 kg benzine eşdeğerdir).
- Çoğu yenilenebilir enerji de dahil olmak üzere doğrudan güneş ışığından, fosil yakıtlardan (örneğin; doğal gazın veya diğer hafif hidrokarbonların buharla reformasyonu, kömürün ve diğer ağır hidrokarbonların gazlaştırılması), suyun elektrolizinden ve doğrudan ve dolaylı termokimyasal bozunum ile üretilebilir.
- Gaz formda (büyük ölçekli depolama için uygundur), sıvı formda (hava ve uzay taşımacılığı için uygun) ya da metal hidrür formunda (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolama gereksinimleri için uygundur) depolanabilir.
- Boru hatlarında güvenle taşınabilir.

- Kimyasal bir besleme stoğu olarak petrokimya, gıda, mikroelektronik, demirli ve demir dışı metal, kimyasal ve polimer sentezi ve metalurjik proses endüstrilerinde ve temiz sürdürülebilir enerji sistemlerinde enerji taşıyıcısı olarak avantajlı bir şekilde kullanılabilir.
- Yandığında bazı eşdeğerlik oranları haricinde toksik olmayan egzoz emisyonları üretir (yüksek alev sıcaklığı egzoz ürünlerinde önemli NO_x seviyelerine neden olabilir) ve üretim, depolama, nakliye ve son kullanımında çevreye herhangi bir kirletici madde (az miktarda azot oksitleri hariç) ya da sera gazı bırakmadığından ve çevre üzerindeki herhangi bir zararlı etkiye neden olmadığından çevresel olarak uyumlu sayılabilir.
- Diğer yakıtlara göre birden fazla yolla ve daha verimli şekilde başka enerjilere dönüştürülebilir (katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrürleşme (hydriding) gibi).
- Nispeten yüksek verimliliklerle üretilebilir ve elektriğe dönüştürülebilir.
- Elektrikle karşılaştırıldığında, hidrojen nispeten uzun süreler boyunca depolanabilir.
- Hidrojen ekonominin her yerinde (örneğin; bir otomobil yakıtı olarak ve yakıt pilleri yoluyla elektrik üretmek için) kullanılabilir (Midilli *et al.* 200; Sherif *et al.* 2014).

Bazı dezavantajları ise;

- Hava ile karıştırıldığında düşük konsantrasyonlarda yanabilir ve bu da güvenlik endişelerine neden olabilir.
- Hidrojenin sıvı formda depolanması zordur çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için çok düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır (Midilli *et al.* 2005).

2.4. Yakıt Olarak Hidrojenin Kullanım Alanları

Son zamanlarda ‘‘hidrojen toplumu’’ terimi popülerite kazanmıştır. 2015 yılı tam ölçekte otomobiller için yakıt olarak hidrojenin kullanılmaya başladığı ilk hidrojen yılı olmuş ve Japonya'da hidrojen ve yakıt pilleri teknolojisinin tam teşekküllü yaygınlaştırılması başlamıştır. Yakıt pili araçlarının ticari satışları başlamış ve hidrojen

gazının satın alınabileceği hidrojen dolum istasyonlarının (hidrojen ikmal istasyonu olarak da bilinen) kurulmasına başlanmıştır. Ayrıca konut yakıt pili üniteleri 2009 yılında pazara sunulmuş ve Aralık 2015'te toplam kümülatif satış sayısı 150.000'i aşmıştır. Japon hükümeti bu teknolojiyi 2030 yılına kadar tüm hanelerin %10'una yüklemek, elektrik üretmek ve sıcak su sağlamak için bir hedef oluşturmuştur. Öte yandan ABD'de CO₂ emisyonunun çok olduğu yerlerde örneğin Kaliforniya gibi eyaletlerde sıfır emisyonlu araç satışı zorunlu hale getirilmiştir. Avrupa'da ise Bloom Energy, endüstriyel yakıt pillerini kullanan enerji arz hizmetleri sunarak şimdiden olumlu sonuçlar almış ve hidrojen boru hatlarının halihazırda kurulduğu hidrojen dolum istasyonları inşa edilmiş ve çeşitli şehirlerde yakıt pilli otobüsler boy göstermeye başlamıştır.

2015 yılı Japon toplumunda tam anlamıyla enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanıldığı yıldır. 15 Aralık 2014'de yakıt pilleri ile çalışan araçlar pazara sürülmüş ve zararlı egzoz gazı üreten otomobillerden sıfır emisyon sağlama çabası için büyük bir adım olmuştur. Bu gelişmeler ışığında Toyota Motor Şirketi tarafından yakıt pili ile çalışan araç (MIRAI) üretilmiştir (Şekil 2.3). Ayrıca farklı tiplerde yakıt pili uygulamaları geliştirilmiştir (Şekil 2.4)



Şekil 2.3. Toyota MIRAI FCV, 25 Mart 2015'te Kyushu Üniversitesi Başkanlığı'na teslim edilmiş ve dünyadaki yakıt pilli aracın piyasada satıldığı ilk resmi kurum olmuştur (Sasaki 2016)



Şekil 2.4. a) Honda CLARITY yakıt pilli araç b) Toyota Lexus yakıt pilli araç c) Hino yakıt pilli otobüs (Sasaki 2016)

*Hepsi Tokyo Motor Show 2015'te sergilenmiştir.

Bu kapsamda Şekil 2.5’de gösterildiği gibi hidrojen dolum istasyonları kurulmaya başlamıştır.



Şekil 2.5. Hidrojen dolum istasyonları (Sasaki 2016)

a) Kokura hidrojen dolum istasyonu (sabit, 70 MPa), 22 Ekim 2014'te Japonya'da halka açılan ikinci istasyon b) Fukuoka ili hidrojen dolum istasyonu (mobil, 70 MPa) c) Honda ve Iwatani tarafından geliştirilen "Akıllı Hidrojen İstasyonu (SHS)" (35 MPa) küçük ölçekli bir hidrojen dolum istasyonu Tokyo Motor Show 2015'te sergilenmiştir.

Hidrojen ekonomisinde elektrik ve hidrojen mevcut enerji kaynaklarından büyük miktarlarda üretilecek ve günümüzde fosil yakıtların kullanıldığı her uygulamada kullanılabilir. Elektrik doğrudan kullanılabilir ya da hidrojene dönüştürülebilir. Büyük ölçekli depolama için hidrojen eski madenlerde, mağaralarda veya akiferlerde yeraltında depolanabilir. Mesafeye ve genel ekonomiye bağlı olarak, son kullanıcılara enerji nakli ya elektrik ya da hidrojen biçiminde olacaktır. Hidrojen, boru hatları ya da dev tankerler yardımıyla taşınabilir ve sonrasında ulaştırma, sanayi, konut ve ticaret sektörlerinde yakıt olarak kullanılacaktır. Ayrıca hidrojen talep, coğrafi konum ve günün belli bir zamanına bağlı olarak elektriği (yakıt pilleri vasıtasıyla) üretmek için kullanılacaktır (Sherif *et al.* 2014).

2.5. Hidrojenin Üretimi, Depolanması ve Nakliyesindeki Sorunlar

Hidrojeni üretmek ve depolamak zordur. Sıvı hidrojen $-252,87^{\circ}\text{C}$ gibi çok düşük bir sıcaklıkta muhafaza edilmelidir. Bu büyük ve ağır özel tasarımı tanklar gerektirir (Şekil 2.6). Hidrojen gazını sıvı hidrojene dönüştürmek uzun bir süreçtir. Gaz, büyük tanklara yerleştirilir, daha sonra basınç uygulanır ve soğutulur. Bu adımlar önemli miktarda enerji özellikle elektrik gerektirir. Sonunda sıvı hidrojenin üretebileceği enerjinin yaklaşık yüzde 40'ı yakıtın üretilmesi ve depolanması için gereken elektrik ve diğer enerji türlerinden ötürü kaybolmuştur. Bu durum sıvı hidrojeni üretmek için enerjide bir maliyet olduğu anlamına gelir. Maliyet sıvı hidrojen işlemi sırasında gereken enerjidir (Davis 2010).



Şekil 2.6. Sıvı hidrojenin depolandığı büyük ve ağır tanklar (Davis 2010)

Hidrojen için dikkate alınan olağan depolama teknolojileri sıkıştırılmış hidrojen, sıvı hidrojen, metal hidrürler ve karbon bazlı depolama sistemleridir. Son birkaç yıldır hidrojen depolama ve aktarma yöntemleri diğer hidrojen depolama teknolojilerine kıyasla önemli avantajlar sağlayan bir başka yöntemle araştırılmaktadır. Thermo Power şirketi kimyasal hidrür bulamaç (slurry) yaklaşımını geliştirmiştir. Bu yaklaşımda hafif metal hidrür hidrojen taşıyıcı ve depolama ortamı olarak kullanılır. Lityum hidrür, magnezyum hidrür, sodyum hidrür ve kalsiyum hidrür gibi hafif metal hidrürleri suyla reaksiyona girdiklerinde hidrojen oluştururlar. Bu malzemeler tipik olarak ortam koşullarında kuru katılardır. Bulamaçtaki yağ, hidrürü havadaki nem ile istenmeyen temasa karşı korur ve hidrürü pompalanabilir hale getirir. Depolama ve kullanım noktasında, yüksek saflıkta hidrojen üretmek için bir kimyasal hidrür/su reaksiyonu kullanılır. Bu yaklaşımın başlıca özelliği harcananların geri kazanımı, yeniden kullanılabilirliği ve hidrojen için toplamda düşük maliyettir. Bu kimyasal hidrür bulamaç sistemi çeşitli avantajlara sahiptir:

- Bir yakıt olarak hidrojenin enerji iletimi ve depolama özelliklerini büyük ölçüde geliştirir,
- Normal çevre sıcaklık ve basınç koşullarında dengeli bir hidrojen depolama ortamı sağlar,
- Pompalanabilir ve kolayca taşınabilir,
- Yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna sahiptir,
- Düzgün tasarlanmış bir reaktörün kullanılması ile bir kompresör kullanılmadan yüksek basınçlarda hidrojen sağlayabilir,
- Düşük maliyetli bir karbon kaynağından daha verimli ve ekonomik bir şekilde hidrojen taşıyıcısını üretir,

Kimyasal hidrür bulamaç yaklaşımının temel bir özelliği metal hidrürleri ve su arasındaki ekzotermik kimyasal reaksiyonlara dayalı nispeten yüksek enerji yoğunluklu bir hidrojen besleme sisteminin geliştirilmesidir. Metal hidrür ve su reaksiyonları yoluyla hidrojen üretimi, iyi bilinen bir endüstriyel prosestir. Birçok çalışmada yakıt pillerini kullanan mobil enerji jeneratörlerinde hidrojen tedarik etmek için metal hidrür-

2.6. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen, yeryüzünde oksijen (su formunda), karbon (hidrokarbonlar ve kömür formunda) gibi elementlerle bileşik halinde bulunmasından dolayı üretilmesi gerekir ve bu nedenle birincil bir kaynak değil yenilikçi bir genel enerji sisteminde elektrikle birlikte kullanılabilen bir enerji taşıyıcısıdır. Sadece ulaştırma sektöründe değil aynı zamanda tüm diğer enerji pazarlarında hidrojenin kullanılması için kilit faktör, üretim teknolojilerinin maliyeti ve verimliliğidir. Hidrojen üretim yöntemleri, hidrojenin çok çeşitli birincil kaynaklardan üretilbileceği dikkate alınarak tartışılmaktadır. Buna ek olarak ulaştırma sektöründe hidrojen uygulaması, seçilen üretim teknolojileri ile yakından ilgili olan, yakıt kullanımı için geniş bir altyapı ağı oluşturulmasıyla ilişkili ek sorunlar ortaya koymaktadır. Özel araca monte depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, binek otomobillerde içten yanmalı motorların beslenmesinde kullanılan geleneksel sıvı yakıtlara (benzin, dizel, LPG) özgü yüksek enerjili yoğunluklara ulaşmak için gereklidir. Hidrojeni enerji taşıyıcısı olarak kullanmanın avantajlarından biri fosil yakıtlar, yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgar, hidrojen, jeotermik, biyokütle) ve nükleer güç gibi tüm birincil kaynakların hidrojen üretiminde kullanılabilmesidir. Özellikle, hidrokarbonlar, su ve hatta bazı organik maddeler gibi hidrojen atomları içeren herhangi bir maddeden ekstrakte edilebilir. Dolayısıyla, farklı teknolojiler esas olarak bu bileşikler, nihai H_2 molekülü oluşumu için başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca metanol, amonyak ve sentetik yakıtlar gibi sentezlenmiş hidrojen taşıyıcılardan kolaylıkla üretilir (Corbo *et al.* 2011). Tüm bunlara ek olarak ısıtma ya da diğer malzemelerle reaksiyonlar (örneğin; hidroliz reaksiyonları) yoluyla salınabilen büyük miktarda kimyasal olarak bağlanmış hidrojen içeren bir depolama bileşikler sınıfı olan metal hidrürlerin hidroliz reaksiyonları aktif olarak araştırılmaktadır, çünkü potansiyel olarak PEM yakıt pili sistemleri ile kolayca entegre olabilen bir proseste büyük miktarda hidrojen salabilirler (Stetson *et al.* 2014).

keşfedilmesi, termodinamik ve kinetik özelliklerinin araştırılması büyük ilgi uyandırmaktadır (Zhang *et al.* 2014). Mevcut kapasiteleri ve çalışma sıcaklığı ile halen araştırılmakta olan çeşitli karmaşık kimyasal hidrürler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kompleks hidrürlerin teorik hidrojen depolama kapasiteleri (Srinivasan *et al.* 2014)

Kompleks kimyasal hidrür	Teorik olarak kapasitesi (%ağırlıkça)	Tersinir kapasitesi (%ağırlıkça)	Çalışma sıcaklığı (°C)	Açıklamalar
Ti katkılı NaAlH ₄	7,5	5,5	100-150	Yüksek rehidrojenasyon basıncı, zayıf çevrim ömrü, katalitik aktivite kaybı, daha az kullanılabilir kapasite
Katkısız ve Ti katkılı LiAlH ₄	10,5	6,3	120-170	Tersinirlik ve indirgenmiş termodinamik kararlılık ile ilgili problemler
Katkılı ve katkısız LiBH ₄	18,2	9,0	200-400	Yüksek çalışma sıcaklığı, rehidrojenasyon problemi, olası boran gazı üretimi
Mg(AlH ₄) ₂	9,3	6,6	200-250	Yüksek işletme sıcaklığı, termodinamik kararlılık
NaBH ₄ /H ₂ O	10,5	9,2	Ortam	Hidroliz reaksiyonu, tersinmezlik, bir kerelik kullanım
Li ₃ N (LiNH ₂ /LiH)	11,3	6,5-7,0	255-285	Yüksek çalışma sıcaklığı, olası amonyak üretimi
B-H-Li-N	10		80-150	Rehidrojenasyon problemi
AlH ₃	10,5		150	Bilyeli öğütmeye bağlı ayrışma, tersinmezlik
H ₃ BNH ₃	18,3	12,6		Olası amonyak oluşumu, tersinmezlik

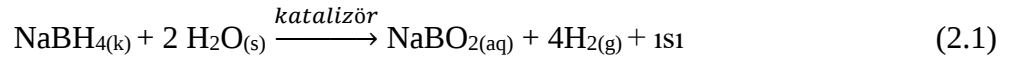
Kimyasal hidrürlerin su ile oksidasyon reaksiyonunu içeren hidroliz reaksiyonları hidrojen üretmek için kullanılır. NaBH₄ reaksiyonu bugüne kadar en çok araştırılan hidroliz reaksiyonu olmuştur (Srinivasan *et al.* 2014).

2.8. NaBH₄ Hidroliz Mekanizması

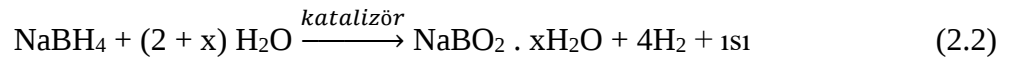
NaBH₄ hidrojeni iki yöntem ile serbest bırakılabileceğinden hem kompleks bir metal hidrür hem de kimyasal hidrür olarak sınıflandırılabilir. İlk yöntem depolanmış hidrojenin ısıtma ile salındığı termolizdir. İkinci yöntem ise depolanan hidrojenin suyla reaksiyona girerek salınması durumunda ki hidrolizdir. NaBH₄ üç önemli nedenden dolayı araştırmacılar için ilgi çekicidir;

1. NaBH₄'ün hidrolizi bir metal katalizörün eklenmesiyle kolaylıkla hızlandırılabilen kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik ($\Delta H = -210$ kJ/mol) bir prosestir.
2. Aşağıda verilen Eşitlik 2.1'den de görülebileceği üzere hidrojenin yarısı sudan gelir, ayrıca NaBH₄ ağırlıkça %10,8 teorik hidrojen depolama kapasitesi vermektedir.
3. Hidroliz reaksiyonu, 298 K'e kadar düşük sıcaklıklarda saf hidrojen üretebilir (Brack *et al.* 2015).

Eşitlik (2.1)'de verilen reaksiyona göre NaBH₄ hidroliz olur ve hidrojen ile birlikte reaksiyon yan ürünü olan sodyum metaborat (NaBO₂) oluşur.



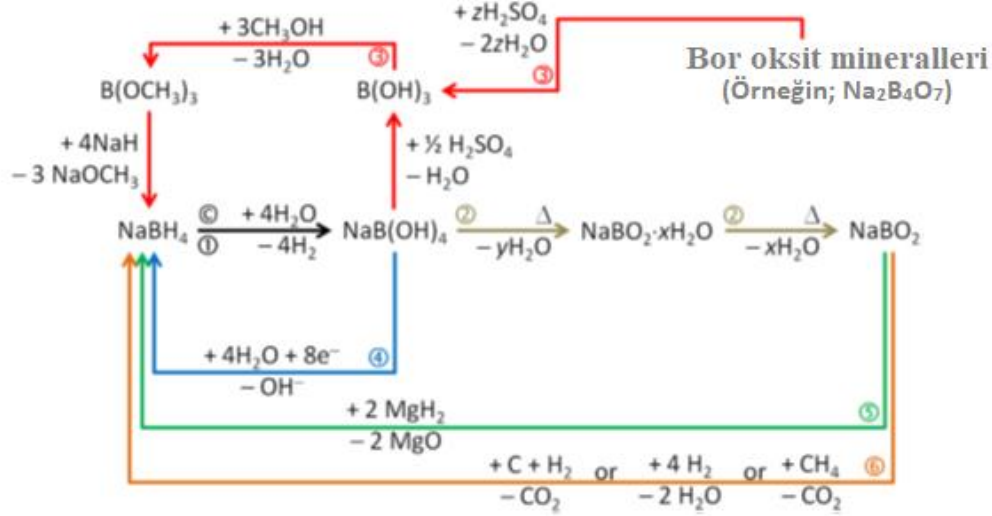
Bununla birlikte katı NaBH₄'ün veya yüksek oranda konsantre NaBH₄ çözeltilerinin hidrolizi, aşağıdaki reaksiyon ile yan ürünler olarak hidratlanmış sodyum metaborat karışımlarını oluşturur (Retnamma *et al.* 2011).



Gravimetrik Hidrojen Depolama Kapasitesi (GHSK) değeri NaBO₂ yan ürününün hidrasyon durumuna bağlıdır. x=0 iken GHSK=%10,8; x=2 iken GHSK=%7,3 ve x=4 iken GHSK=%5,5'dir (Marchionni *et al.* 2015).

Ayrıca bazik hidratlanmış metaborat yan ürünlerinin oluşumu, çözeltinin pH'ını artırır, bu da termodinamik olarak güçlü bir şekilde tercih edilmesine rağmen reaksiyonu inhibe eder. Bu durum yavaş kinetik ve sınırlı hidrojen üretim kapasitesi ile sonuçlanır (Retnamma *et al.* 2011).

Hidroliz ile hidrojen üretimini başlatmak ve durdurmak için metal bazlı bir katalizör (genellikle heterojen) veya bir asit kullanılır. Bu özellikler on-board (araca monteli) hidrojen jeneratörü olarak NaBH_4 hidrolizinin teknolojik potansiyelini vurgulamak için bilimsel gerekçeler olarak kullanılmıştır. Bu durumdan sonra katalizör üretimine daha çok özen gösterilerek daha düşük oranlarda katalizör ile sodyum bor hidrüllü hidrojen döngüsüne yönelik çalışmalara yönelim olmuştur (Şekil 2.9) (Demirci 2015).



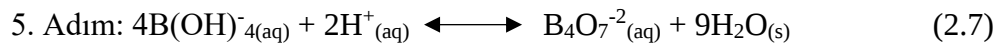
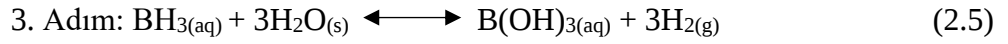
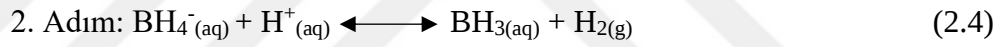
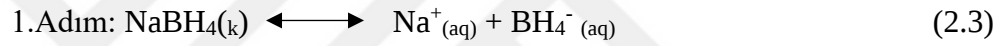
Şekil 2.9. Sodyum bor hidrür ile hidrojen döngüsü (Demirci 2015)

(1) katalizörün © sembolü ile belirtilen katalizörlü proses (2) $x+y=2$ ile sodyum tetrahidroksiboratin termal dehidrasyonu (3) Brown-Schlesinger prosesi (4) elektrokimyasal proses (5) modifiye Bayer prosesi (6) üç farklı indirgeme ajanı ile indirgeme prosesi

Ancak NaBH_4 'ün hidrolizi sorunsuz bir yöntem değildir. Önemli bir sorun gerekli su hacmidir. Eşitlik 2.1'de stokiyometrik olarak kimyasal reaksiyon gösterilmiştir. Ancak gerçekte NaBH_4 'ün 1 molü için en az 4 mol H_2O gerekir. Bu iki nedenden kaynaklanır; ilk olarak, Eşitlik 2.2'de gösterildiği gibi NaBO_2 hızla hidratlanır. İkincisi, NaBH_4 'ün sudaki çözünürlüğü nispeten düşük (55 g/100 g, 25°C) olduğundan bor hidrürün

çözeltide kalmasını sağlamak için stokiyometriye göre daha fazla su gerekir (Fakat NaBH_4 amonyak borandan (33,6 g/100 g, 25°C) ve alüminyum, silikon gibi çözünmeyen diğer hidroliz materyallerinden daha yüksek çözünürlüğe sahiptir). Bu durum NaBO_2 'nin (28 g/100 g su, 25°C) daha düşük çözünürlüğü ile dengelenir. Bu da NaBO_2 'ın reaksiyonda çökmemesi, katalizör ve reaksiyon kabının kirlenmemesi için NaBH_4 konsantrasyonun 16 g/100g suyun altında tutulması gerektiği anlamına gelir.

Bir diğer önemli sorun; reaksiyon hızıdır. NaBH_4 üzerine su ilave edildiği zaman kendi kendini hidrolizler ve bu durum sodyum hidroksit (NaOH) ilavesi ile dengelenir (Kendi kendine hidroliz reaksiyon hızı pH 13'ün üzerinde ihmal edilebilir şekilde düşer). Kendiliğinden hidroliz mekanizması aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;



1. Adım NaBH_4 'ün tuz ayrışmasına karşılık gelir ve denge sabiti genel veri tablolarından kolayca elde edilebilir. 2. ve 3. Adım ise H_2 üretimine karşılık gelmektedir. 4. Adım alkali ortamda borat oluşum aşamasını göstermektedir. Mekanizmaya göre çözeltide de H_2 iyonlarının azalması 2. Adım reaksiyonunun doğrudan gerçekleşmemesi ve alkali ortamda 2. Adımın sınırlayıcı hale gelmesine sebep olur. Bununla birlikte bu durum tepkime süresinin bir fonksiyonu olarak deneysel olarak doğrulanmış pH'daki artışı açıklamaktadır. Bu durum için basit bir açıklama vardır; reaksiyon yan ürünleri özellikle de tetrahidroksiborat (B(OH)_4^-) tetraborat ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)

iyonu üretmek için kendi kendine reaktan olabilir. Bu molekül 5. Adım daki yan reaksiyon ile oluşabilir, burada 2 proton kullanılır ve reaksiyon çözeltisi deneysel olarak gözlemlendiği gibi giderek daha çok alkali hale gelir (Davis *et al.* 1962; Wee *et al.* 2006). Homojen asit katalizörlerinin sulu NaBH_4 çözeltisine ilavesi proton miktarını arttırır ve böylece Adım 2'yi hızlandırarak hidroliz hızında bir artışa neden olur.

Heterojen katalizörler ise aktivasyon enerjisini azaltmak ve hidrojen üretimini hızlandırmak için eklenebilir. Katalizörün uzaklaştırılması, aktivasyon enerjisinde bir artışa ve reaksiyonun stabilize edilmesine yol açar. Metal katalizli hidroliz prosesini tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır.

Heterojen katalizör ile temas ya da pH'ı ayarlayarak oluşturulan “açma-kapama” kontrolü NaBH_4 'ü taşınabilir uygulamalar için çok çekici bir hidrojen depolama malzemesi haline getirir. 2000 yılından bu yana NaBH_4 hidrolizi için birçok farklı heterojen katalizör sistemi bildirilmiş olup bunların çoğu rutenyum (Ru) ve kobalt (Co) esaslıdır. Bu reaksiyonların birçoğunun mekanizması halen iyi bir şekilde anlaşılamamıştır ve bu nedenle oldukça verimli bir araştırma alanıdır. Asitler ise pH'ı düşürdükleri ve NaBH_4 çözeltisini destabilize ettikleri için hidroliz reaksiyonu için homojen katalizörler olarak kullanılabilirler.

Ayrıca heterojen katalizörlerin fiziksel formu NaBH_4 hidroliz prosesinin kontrolü için önemli bir rol oynar. Özellikle taşınabilir uygulamalar için gerekli olan “açma-kapama” fonksiyonunu serbest toz katalizörler ile elde etmek destekli katalizörlerle elde etmekten daha zordur Çünkü destekli katalizörü çözeltiden uzaklaştırmak daha kolaydır (Ancak tozlar bu durumu aşmak için pelet haline getirilebilir). Ancak, destekli katalizörler genellikle NaBO_2 yan ürün tabakası tarafından bloke olmaya karşı daha hassastır ve tozlardan daha düşük erişilebilir katalizör yüzeyine sahip olabilirler (Brack *et al.* 2015).

2.9. NaBH₄ Hidrolizi İçin Katalizörler

NaBH₄ çözeltisinden hidrojenin serbest bırakılması için 2 yöntem belirlenmiştir. Birinci yöntem, çözeltinin pH değerini kuvvetli bir asit (homojen katalizör) ilave ederek düşürmek veya "katalitik bir hızlandırıcı" olarak pH'ı düşürmeden reaksiyon başlatabilen heterojen bir katalizör eklemek. İkinci yöntem, isteğe bağlı olarak hidrojenin üretilmesine izin verir ve çözeltiyi uzun vadeli depolama için dengede tutar. Dolayısıyla pratik, taşınabilir hidrojen depolama sisteminin bir parçası olarak yüksek derecede aktif NaBH₄ hidroliz katalizörleri geliştirmeye önemli ölçüde ilgi duyulmaktadır. Son yıllarda hem soy hem soy olmayan metal katalizörlere yönelik araştırmalara odaklanılmıştır (Muir *et al.* 2011).

2.9.1. Homojen katalizörler

Hidrojen üretmek için NaBH₄'e homojen katalizörler olarak asit eklenmesi ilk olarak 1953 yılında bildirilmiştir. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun asit eklenmesi ile önemli bir şekilde hızlandığı bulunmuştur. Tipik olarak bir sulu alkalın çözeltide gerçekleştirilen NaBH₄'ün metal katalizli hidrolizinden farklı olarak, NaBH₄'ün asit hidrolizi genellikle katı NaBH₄ tozu üzerine damla damla sulu asit çözeltisi eklenerek yürütülmektedir. Bu yöntemin başlıca avantajları arasında çok kuru hidrojen gazı üretilmesi, üretimin kontrolünün kolay olması, nötr pH ve reaksiyon sırasında oluşan atık ürünlerin çevre dostu olması bulunmaktadır. Ancak orta derecede kuvvetli bir asidin deposunu taşımada ki zorluk ve reaktör tasarım için komplikasyonlar eklemek yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Brack *et al.* 2015).

Homojen katalizörler üzerine birkaç çalışma, reaksiyonun proses kontrolü zor olmasına rağmen gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak hidroklorik sülfürik, nitrik, fosforik, formik ve asetik asit test edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda bile, nitrik ve fosforik asitin teorik hidrojen veriminin yarısından fazlasını üretmediği görülmüştür. Hidroklorik ve sülfürik asit teorik hidrojen veriminin %95'inden fazlasını vermiş ancak 3 N konsantrasyonda bile taşınabilir uygulamalar için istenen daha yüksek verim elde

edilememiştir. Hatta 12 N'e kadar yüksek konsantrasyonlarda bile formik ve asetik asit teorik hidrojen veriminin sadece dörtte üç oranında verim sağlamıştır (Brack *et al.* 2015).

Ayrıca yapılan bir çalışmada NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için homojen katalizör olarak rutenyum (III) asetilasetonat önerilmiştir. NaBH_4 hidrolizi için homojen katalizörlerin kullanımının hidrojen üretiminin sürekliliği için iyi olduğu düşünülmektedir. fakat istenilen zamanda hidrojen sağlamak için elverişli değildir. Çünkü NaBH_4 hidroliz reaksiyonu genellikle kesikli reaksiyon prosesinde zor olduğundan kontrol edilemez (Liu *et al.* 2009).

2.9.2. Heterojen katalizörler

Katı katalizör yüzeyi üzerinden alkali NaBH_4 çözeltisi geçirildiği zaman hidrojen salınır. Böylece katalizör üzerinden geçen çözelti akış hızı ile hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir. Bu durum yakıt pillerinde hidrojen tüketimine karşı hidrojen üretiminin eşleşmesine izin verir. Bir diğer yol olan çözeltiye katalizör ekleme/çıkarma ile de hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir. Bu yüzden heterojen katalizörlerin kullanımı NaBH_4 hidroliz reaksiyonun kontrolü için önemli bir yol olarak düşünülebilir. Soy ve soy olmayan metallerden elde edilen heterojen katalizörler üzerine çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Liu *et al.* 2009).

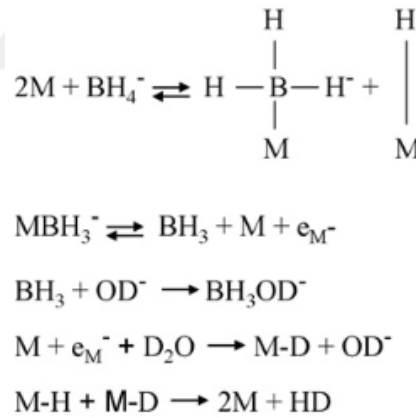
2.9.2.a. Soy metal katalizörler

Soy metal katalizörleri ilk olarak 1962 yılında sulu NaBH_4 çözeltisindeki soy metal klorürlerin indirgenmesi ile spesifik olarak araştırmıştır. Rutenyum, rodyum ve platin (sırasıyla RuCl_3 , RhCl_3 ve H_2PtCl_4 'den hazırlanmıştır) gibi katalizörlerin eşdeğer miktarda CoB katalizöründen önemli ölçüde daha yüksek aktivite sergilediği bulunmuştur. Ancak soy metallerin maliyeti yüksektir ve bu durum pratik uygulamalar için bir dezavantaj teşkil etmektedir (Muir *et al.* 2011).

2.9.2.b. Soy olmayan metal katalizörler

Soy metaller az bulunur ve pahalıdırlar. Bu nedenle, daha ucuz geçiş metallerine dayanan katalizör sistemlerinin kullanılması son derece istenen bir durumdur. Özellikle kobalt (Co) ve nikel (Ni) soy metallere göre daha bol bulunur ve düşük maliyetlerinden dolayı günümüzde en çok kullanılan metaller olmuştur. Kobalt borürler (Co-B) NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için katalizör olarak yoğun olarak çalışılmıştır. Bu bileşiklerin tam yapısı ve hidrojen üretme mekanizması tartışma konusu olmaya devam etmektedir (Brack *et al.* 2015).

Co ve Ni ya da Raney Ni gibi heterojen katalizörlerin BH₄⁻'ün hidrolizindeki davranışları incelenmiştir. Şekil 2.10'da M (M=Co, Ni) katalizörü üzerinde meydana gelebilecek BH₄⁻ iyonunun ayrışmalı adsorpsiyonu gösterilmiştir.

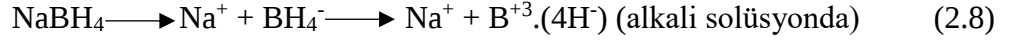


Şekil 2.10. Metalik katalizörler tarafından katalizlenen BH₄⁻'ün hidroliz davranışı (Liu *et al.* 2009)

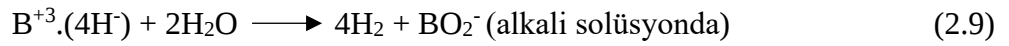
Metalik katalizör hidrojen üretimi için H₂O'ya elektron transfer eder. Bu geçiş metallerinin etkisi sıfır derece kinetiği ile karakterize edilir. Adsorbe hidrojenin birleşmeli desorpsiyonu hidrojen üretiminin başka bir yoludur (Liu *et al.* 2009).

BH₄⁻ kompleks hidrit iyonu Eşitlik 2.8 ve 2.9'da gösterildiği gibi ortam basıncı ve sıcaklığı koşullarında hidrojeni katalitik olarak serbest bırakır. BH₄⁻'deki B-H bağı Ru,

Raney-Co ve Raney Ni gibi katalizörler yardımıyla kolayca kırılır. Hidrojen üretiminin aşağıdaki gibi ilerlediği düşünülmektedir (Suda 2008);



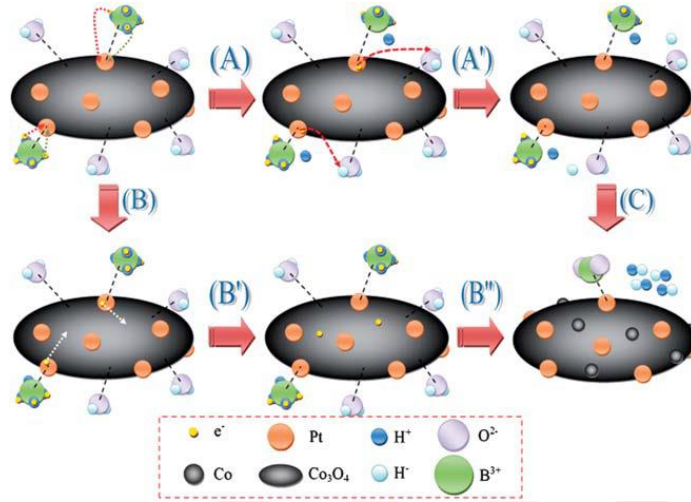
Takiben;



Bu hidroliz reaksiyonu için hazırlanan katalizörlerin büyük çoğunluğu destek malzemesi üzerine yüklenmiş bir metal içermektedir. Yüklemeler destek malzemesi üzerine çok çeşitli yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

2.10. Destek Malzemesi Olarak Co_3O_4

Farklı metal oksitler üzerine metallerin doplanması ile elde edilen katalizörler NaBH_4 'ün hidrolizinde önemli bir yer tutmaktadır. LiCoO_2 , TiO_2 ve CoO gibi çeşitli metal oksitler destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak Co_3O_4 oksidasyon reaksiyonlarında etkili bir katalizör olmasının yanı sıra soy metaller için bir destek malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde verilen bir çalışmada Co_3O_4 destek üzerine emdirme yöntemi ile Pt katalizör hazırlanmış Co_3O_4 , Pt/ Co_3O_4 ve Pt/ LiCoO_2 katalizörlerinin verimleri kıyaslanmıştır. Hidrojen üretim miktarı sırasıyla, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4 > \text{Pt/ LiCoO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4$ şeklinde olmuştur. Bu çalışmada NaBH_4 'ün hidrolizi için önerilen Pt/ Co_3O_4 'in katalitik mekanizması Şekil 2.11'de verilmiştir (Hung *et al.* 2011).



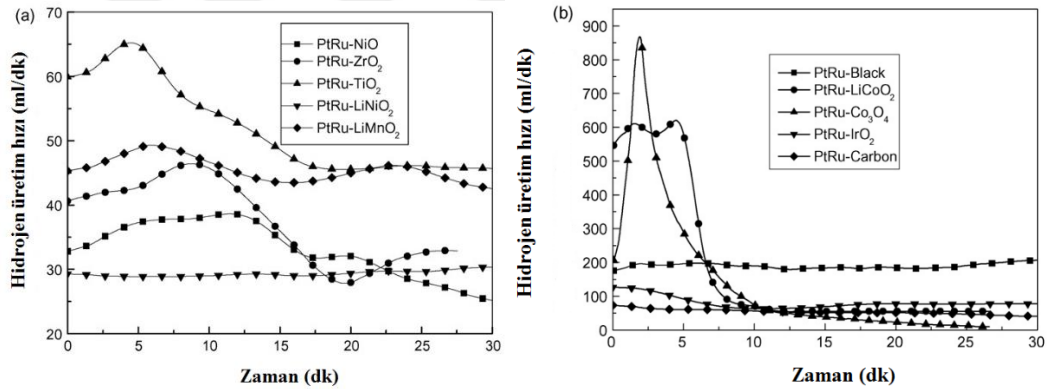
Şekil 2.11. NaBH₄'ün hidrolizi için Pt/Co₃O₄'in önerilen katalitik mekanizması (Hung *et al.* 2011)

NaBH₄'ün hidrolizinde Pt/ Co₃O₄'in katalitik mekanizması için aynı anda gerçekleşen iki proses (A ve B yolları) önerilmiştir. Başlangıçta aktif Pt nanopartiküllerin etrafı, Pt/Co₃O₄ de var olan Pt'lerin 5d orbitalleri daha boş olduğundan BH₄⁻ iyonları ile çevrilmiştir. Bunun bir sonucu olarak yüksek [BH₄⁻]/[Pt] mol oranı Pt/Co₃O₄ aracılığıyla BH₄⁻ iyonlarından elektron transferi ile BH₄⁻ iyonlarından H⁻ iyonlarının uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (A yolu). Bu arada BH₄⁻ iyonlarından transfer edilen elektronlar aracılığıyla H⁺ indirgenmiş ve Co₃O₄ yüzeyi üzerine adsorplanan H₂O'nun H-OH bağları zayıflatılmıştır (A' yolu). H⁺ ve H⁻ hemen kombine olmuş Eşitlik (2.10)'da görüldüğü gibi H₂ serbest kalmıştır (C yolu).



BH₄⁻ iyonlarından ekstra elektronlar, Pt/Co₃O₄ deki Pt nanopartiküller vasıtasıyla serbest kalmaktadır (B ve B' yolları), Pt veya Co iyonları gibi iyonik metallerin indirgenmesiyle metalik türlerin oluşumuna öncülük etmektedir (B'' yolu). Co₃O₄ yüzeyine iyi dağılmış Pt nanopartiküllerin sadece BH₄⁻ iyonlarını katalizlemesi dışında aynı zamanda elektron taşıma aracı olarak da önemli rollere sahip olduğu düşünülmektedir (Hung *et al.* 2011).

Literatürde yer alan bir başka çalışmada çeşitli metal oksit destek malzemeleri üzerine ıslak emdirme yöntemiyle PtRu katalizörleri hazırlanmış ve NaBH_4 'ün hidrolizindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Destek malzemesi olarak NiO , Co_3O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , TiO_2 , Vulcan-XC72, IrO_2 ve ZrO_2 kullanılmış ve hidrojen üretimi için 25 ml NaBH_4 çözeltisi termostatlı boru şeklinde bir cam kap içine konulmuş ve katalizörlerden ilgili miktarda ilave edilerek kütle akış ölçeri ile hidrojen akışı ölçülmüştür. Kütle akış ölçerden çıkış verilerini depolama için mobil Corder bağlanmış ve hidroliz çözeltisinin sıcaklığı 25°C 'de sabit tutulmuştur. Üretilen destek malzemelerinin BET yüzey alanı sonuçları $4,01\text{--}27,44\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmiş ve hidrojen üretim sonuçları aşağıdaki grafiklerde (Şekil 2.12) gösterildiği gibi elde edilmiştir (Krishnan *et al.* 2007).



Şekil 2.12. Ağırlıkça %5 NaBH_4 ve %5 NaOH çözeltisi için destekli PtRu katalizörlerinin hidrojen üretim profilleri (Krishnan *et al.* 2007)

NaBH_4 'ün hidrolizi için Co_3O_4 ve LiCoO_2 desteklerinin Pt-Ru katalizörleri ile mükemmel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu iki oksidin hidrojen üretim profili diğer soy metal katalizörler ile gözlenen profilden farklıdır. Co_3O_4 ve LiCoO_2 ile gözlemlenen üstün hidrojen üretimi NaBH_4 varlığında CoB oluşumundan dolayıdır. LiCoO_2 'den katalitik olarak aktif CoB'e yavaş dönüşümden dolayı maksimum hidrojen üretim hızına Co_3O_4 ile kısa sürede ulaşılmaktadır (Krishnan *et al.* 2007).

2.11. Heterojen Katalizör Hazırlama Yöntemleri

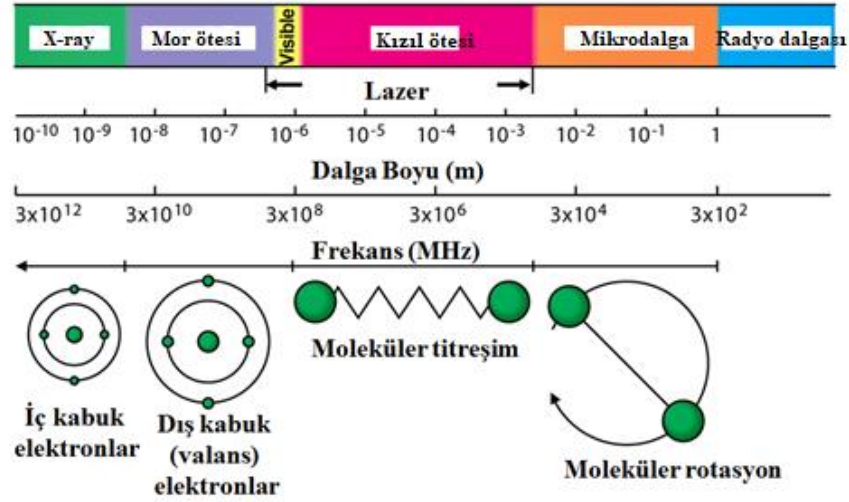
Heterojen katalizörlerin katalitik özellikleri hazırlama yöntemlerine önemli derecede bağlıdır. Katalizör hazırlama yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir,

- Çöktürme/birlikte çöktürme (bulk katalizör ve destek hazırlamak için),
- Sol-jel (bulk katalizör ve destek hazırlamak için),
- Hidrotermal (bulk katalizör ve destek hazırlamak için),
- Emdirme
- Süperkritik karbondioksit depozisyonu
- İyon değiştirme
- Mikrodalga ısıtma-poliol
- İnce film kaplama yöntemleri (Köhler 2006; Regalbuto 2007)

Bu tez çalışması kapsamında literatürde NaBH_4 hidrolizi için yaygın olarak kullanılmayan mikrodalga ısıtma-poliol ve bir ince film kaplama tekniği olan saçtırma yöntemleri ile katalizörler hazırlanmıştır.

2.11.1. Mikrodalga ısıtma sentez yöntemi

Bir mikrodalga (Şekil 2.13) elektromanyetik spektrumun sonunda yer alan düşük frekanslı elektromanyetik enerjinin bir türüdür ve yaklaşık 300-300.000 megahertz (MHz) frekans aralığında tanımlanmıştır. Elektromanyetik enerji, bu bölge içinde sadece moleküler rotasyonu değil moleküler yapıyı da etkiler. Endüstriyel bilimsel veya tıbbi uygulamalar için mevcut dört frekans dışında frekans olarak 2500 MHz tercih edilmektedir. Çünkü laboratuvar ölçekli numunelerin etkileşiminde doğru nüfuz derinliği için bu frekansta mikrodalgalar üretmek için mevcut güç kaynağı vardır (Hayes 2002).



Şekil 2.13. Elektromanyetik spektrum (Hayes 2002)

Mikrodalga enerjisi elektrik alan ve manyetik alandan oluşmasına rağmen bir maddeyi ısıtmak için sadece elektrik alan enerjisi transfer eder. Manyetik alan etkileşimleri normal kimyasal sentezde meydana gelmez. Mikrodalga fotonlarındaki enerji (0.037 kcal/mol) moleküler bağları koparmak için gereken enerjiye (80-120 kcal/mol) göre oldukça düşüktür. Bu yüzden mikrodalga organik bir molekülün yapısını etkilemez. Moleküllerin uyarılmasında mikrodalga absorpsiyonunun etkisi tamamen kinetiktir (Hayes 2002).

Mikrodalga frekanslarının su molekülleri vasıtasıyla mikrodalga enerjisini termal enerjiye verimli bir şekilde dönüştürdüğü ve böylece mikrodalgada yüksek su içeren gıdaların hızlı ısındığı gözlenmiştir. Bu nedenle gıda işleme endüstrisi için büyük ölçekli uygulamalarının geliştirilmesine ek olarak 1950 ve 1960'larda kurutma için de mikrodalga dielektrik ısıtmanın avantajları görülmüştür. Örneğin, Dupont mikrodalga teknolojisine dayalı naylon kurutulması için büyük ölçekli tesisler inşa etmiştir. Mikrodalga radyasyonunda su molekülleri ile naylon sadece etkileşimde değildir, bu teknikte yüzey yakılmaz ve su moleküllerinin tamamı buharlaşır. Analitik işlemler için mikrodalga dielektrik ısıtmanın avantajları da kabul edilmiş ve kimyasal analizler için özel olarak tasarlanmış mikrodalga uygulamaları yapılmaya başlanmıştır. Bu uygulamalar ya analitik numune ya da asidik çözeltilerin yüzeyi üzerindeki 2.45 GHz

frekanslı mikrodalga enerjisi ile su arasındaki etkileşimleri kullanır ve bu yüzden bu teknik başlangıçta ıslak analitik numunelerin kuruması ve sonra numunelerin asit parçalanması/özümsemesi için geliştirilmiştir. Tam bir analitik prosedürde hız belirleyici adım genellikle numunenin çözündüğü basamaktır ve bu yüzden mikrodalga asit parçalanması/özümsemesini hızlandırarak analitik sürecin genel verimliliğini artırmak için önemli bir katkı yapmıştır. Ayrıca mikrodalga dielektrik ısıtmanın 1970'lerde malzeme literatüründe seramik prosesi ve kalsinasyon için kullanıldığı bilinmektedir. Mikrodalga dielektrik ısıtma ile inorganik camlarda radyoaktif numunelerin kapsüllemesinin patent örnekleri de görülmüştür. Fakat bu süre boyunca kimya laboratuvarlarında mikrodalga dielektrik ısıtma uygulanması çok sınırlı kalmıştır. Mikrodalga dielektrik ısıtma olgusunda özellikle mikrodalga radyasyonu ve su molekülleri arasındaki spesifik etkileşimlerin ortaya çıkması bu eksikliğin giderilmesine katkıda bulunmuştur. Von Hippel ve arkadaşları tarafından yapılan ölçümlerde bu özelliğin su ile sınırlı kalmadığı ve mikrodalga ile etkili bağlanma yeteneğine sahip farklı malzemelerinde olduğu ortaya konmuştur. Ampirik gözlemlerden ziyade teorik düşünceler sonucu organik çözücüler içindeki reaksiyonları hızlandırmak için mikrodalga enerjisini kullanmanın mümkün olduğu ifade edilmiştir. 1986 yılında Gedye ve arkadaşları tarafından organik reaksiyonların mikrodalga koşulları altında hızlandırılabilceği söylenmiş ve organik, inorganik ve organometalik kimyada mikrodalga dielektrik ısıtmanın kullanımı çok hızlı bir şekilde genişlemiştir. Son yıllarda yeni bileşiklerin sentezi için bu tekniğin uygulanmasına dayanan birçok çalışma bulunmaktadır (Tierney and Lidström 2005).

Mikrodalga ısıtma yönteminde belirli bir malzemenin ısınma karakteristiği malzemenin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Belirli bir frekans ve sıcaklıkta elektromanyetik enerjinin ısıya dönüşümü maddenin sahip olduğu kayıp faktörü ($\tan\delta$) olarak adlandırılan spesifik yetenek ile belirlenir. Bu kayıp faktörü;

$$\tan\delta=\epsilon''/\epsilon' \quad (2.11)$$

olarak ifade edilir.

ϵ' ; elektrik alan tarafından polarize olan moleküllerin gücünü tanımlayan dielektrik sabitidir.

ϵ'' ; dielektrik kayıptır ve elektromanyetik radyasyonu ısıya dönüştürür.

Yüksek $\tan\delta$ değerine sahip bir reaksiyon ortamı etkili bir absorpsiyon ve buna bağlı olarak hızlı bir ısıtma gerektirir. Bazı yaygın organik çözücüler için $\tan\delta$ değerleri Çizelge 2.3’de özetlenmiştir. Genel olarak solventler yüksek ($\tan\delta > 0.5$), orta ($\tan\delta$ 0.1-0.5) ve düşük ($\tan\delta < 0.1$) mikrodalga absorplayanlar olarak sınıflandırılabilir (Kappe 2004).

Çizelge 2.3. Farklı solventlerin kayıp faktörleri ($\tan\delta$) (Kappe 2004)

Çözücü	$\tan\delta$	Çözücü	$\tan\delta$
Etilen Glikol	1,350	Dimetilformamid	0,161
Etanol	0,941	1,2-Dikloroetan	0,127
Dimetil sülfoksit	0,825	Su	0,123
2-Propanol	0,799	Klorobenzen	0,101
Formik Asit	0,722	Kloroform	0,091
Metanol	0,659	Asetonitril	0,062
Nitrobenzen	0,589	Etilen asetat	0,059
1-Bütanol	0,571	Aseton	0,054
2-Bütanol	0,447	Tetrahidrofuran	0,047
1,2-Diklorobenzen	0,280	Diklorometan	0,042
N-Metil-2-Pirrolidon	0,275	Toluen	0,040
Asetik Asit	0,174	Hekzan	0,020

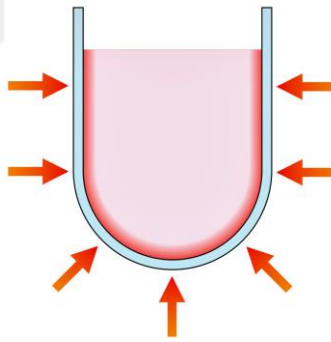
2.11.1.a. Mikrodalga radyasyonu ve dielektrik ısıtma için uygun frekanslar

Elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölgesi 1 cm’den 1 m’ye kadar olan (30 GHz-300 MHz) dalga boylarına karşılık gelir. 1-25 cm arası dalga boyları radar ve telekomünikasyon için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve sıkı önlemler alınmadıkça

ve radyasyon sızıntısını sınırlamak için uluslararası anlaşmalara göre dielektrik ısıtma için sadece 2.45 GHz (12.2 cm) ve 900 MHz (33.3 cm) frekansları kullanılabilir. Kimyasal sentez amaçlı kullanılan ve piyasadaki mevcut mikrodalga uygulamaları 2.45 GHz de çalışır ve mikrodalga dielektrik ısıtma kimyasal uygulamalara ilişkin literatür çalışmalarının büyük çoğunluğu bu frekansta yapılan deneylere dayanmaktadır (Tierney and Lidström 2005).

2.11.1.b. Mikrodalga maddeyi nasıl ısıtır?

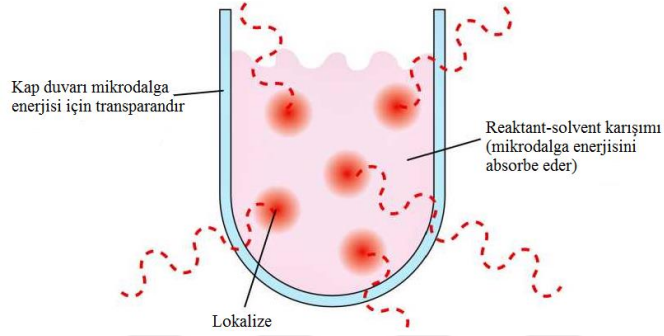
Geleneksel olarak kimyasal sentez bir dış ısı kaynağı ile iletken ısıtma vasıtasıyla elde edilmektedir. Isı çözücü ve reaktanlara ulaşmak için kabın duvarlarından geçerek maddeye yönelir (Şekil 2.14). Bu yöntemde sisteme enerji transferi yavaş ve verimsizdir çünkü ısının nüfuz etmesi çeşitli malzemelerin ısı iletkenliğine bağlıdır.



Şekil 2.14. İletim yoluyla numune ısıtılması. Dış yüzeydeki sıcaklık iç sıcaklıktan daha fazladır (Hayes 2002)

Numune kabının sıcaklığı reaksiyon karışımının sıcaklığından daha yüksek olduğundan kap ve reaksiyon karışımı termal dengeye varıncaya kadar yeterli zamana ihtiyaç vardır. Bu işlem saatlerce sürebilir. İletimle ısıtma ayrıca reaksiyon üzerinde kişinin kontrolünü engellemektedir. Isı kaynağı fiziksel olarak uzaklaştırılmalı ve yığının iç sıcaklığının düşürülmesi için soğutma uygulanmalıdır (Hayes 2002).

Öte yandan mikrodalga ısıtma çok farklı bir prosestir. Şekil 2.15’de görüldüğü gibi karışım içindeki moleküller mikrodalga ile doğrudan birleşir (bağlanır) ve sıcaklıkta hızlı bir artış sağlar.



Şekil 2.15. Mikrodalga ile numune ısıtmanın şematik gösterimi (Hayes 2002)

Proses kap malzemesinin termal iletkenliğine bağlı olmadığı için mikrodalgadan maddeye enerji transferi için iki temel mekanizma ile ısıtma yapılır. Sonuç ya dipol dönme ya da iyonik iletme karşı tepki verecek herhangi bir şeyin anlık lokalize aşırı ısınmasıdır. Mikrodalga ısıtma ayrıca basit reaksiyon kontrolü sunar ve “anlık açma-anlık kapama” olarak tarif edilebilir. Mikrodalga enerjisi kesildiği zaman gizli ısının tamamı kalır (Hayes 2002).

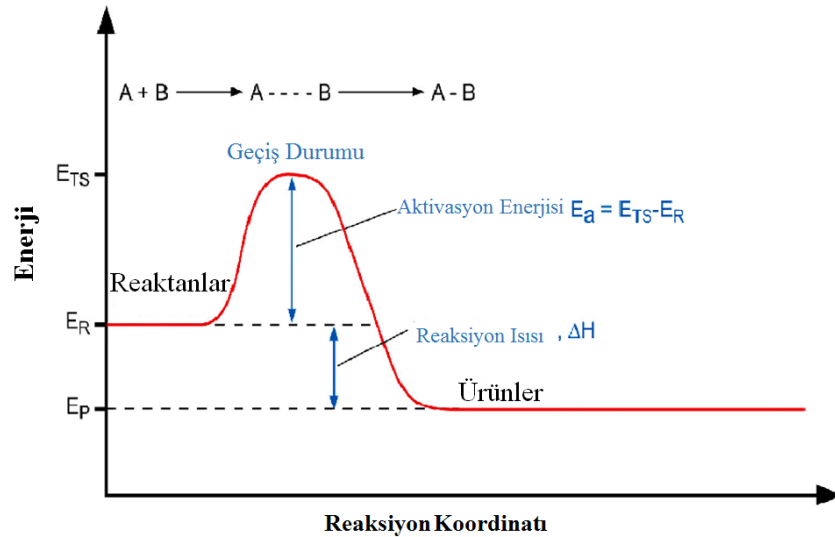
Dipol dönmede mikrodalga hızla değişen elektrik alan ile kendilerini hizalamaya çalıştıkları polar moleküllerle bir etkileşimdedir. Molekülün dönme hareketi enerji transferine yol açan alan ile molekülün kendi yönelimine karşı denemelerdir. Bu mekanizmanın birleştirme yeteneği moleküllerinin polarite ve elektrik alanı ile aynı hızda olma kabiliyetleri ile ilgilidir. Sonuçta dipol dönme birleştirme etkinliğini belirleyecek bir dizi faktör vardır. Ancak mevcut olan herhangi bir polar tür (solvent ve/veya substrat) enerji transferinin bu mekanizmasını karşılar (Hayes 2002).

Enerji aktarmak için ikinci yol maddenin ısıtılmasında serbest iyon ve iyonik türlerin var olmasıyla sonuçlanan iyonik iletkenliktir. Moleküller hızla değişen alana doğru hızla yönelmeye çalışırken elektrik alan iyonik hareketi oluşturur. Bu daha önce tarif

edilen anlık aşırı ısınmaya neden olur. Maddenin sıcaklığı da iyon iletkenliğini etkiler. Sıcaklık arttıkça, enerji transferi daha verimli hale gelir (Hayes 2002).

2.11.1.c. Mikrodalga reaksiyon hızını nasıl artırır?

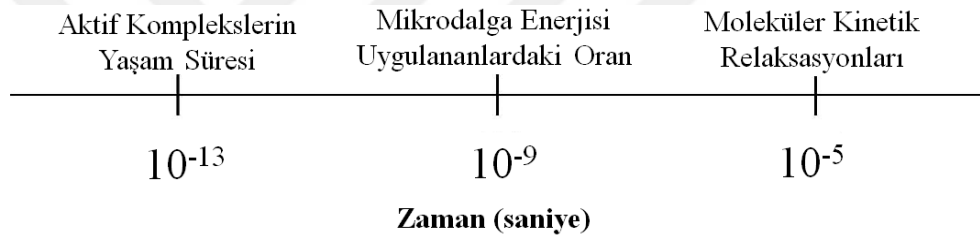
Tipik bir reaksiyonda (Şekil 2.16) proses belli bir enerji seviyesine (E_R) sahip reaktanlar (A ve B) ile başlar. Dönüşümü tamamlamak için, bu reaktanlar daha üst seviyedeki geçiş durumu (E_{TS}) için aktif halde olmak için geometrik yönde çarpışmalıdır. Bu enerji düzeyleri arasındaki fark bu yüksek duruma ($E_{TS}-E_R=E_a$) ulaşmak için gerekli aktivasyon enerjisidir (E_a). Aktivasyon enerjisi sistemin reaksiyon için çevresinden absorptlaması gereken enerjidir. Yeterli enerji absorbe edildikten sonra reaktanlar hızlı tepkime verir ve reaksiyonun ürünleri (A-B) daha alt enerji durumuna (E_P) dönüşür. Mikrodalga radyasyonu aktivasyon enerjisini etkilemez fakat bu engeli aşmak ve geleneksel ısıtma yöntemlerine göre reaksiyonu daha hızlı tamamlamak için ivme sağlar (Hayes 2002).



Şekil 2.16. Reaksiyon koordinatı (Hayes 2002)

Mikrodalga enerjisinin en önemli yönlerinden biri de ısıtma hızıdır (Şekil 2.17). Mikrodalgalar elektromanyetik enerjinin her bir döngüsü ile 10^{-9} saniyede enerji transfer

eder. Bu enerjinin kinetik moleküler relaksasyonu yaklaşık olarak 10^{-5} saniyedir. Bu sistemin kinetik etkisi yüksek anlık sıcaklık ve dengede olmayan durumla sonuçlanan moleküllerden daha hızlı enerji transferinin olduğu anlamına gelmektedir. Bu reaksiyon hızını ve aynı zamanda ürün verimini artırır. Buna ek olarak aktif komplekslerin yaşam süresi yaklaşık 10^{-13} saniyedir ve bu nedenle mikrodalgalar ile transfer edilen enerjide yaşam oranı daha kısadır. Aktive edilmiş komplekslerin normalde mikrodalga enerjisini absorbe etme fırsatı için yeterli uzunluğu yoktur. Ancak daha uzun ömürlü olan rezonans açısından kararlı bir dizi ara maddeleri vardır. Bunların çoğu 10^{-9} saniyeden daha uzun yaşam ömrüne sahiptir bu yüzden bazı kimyasal reaksiyonlarda bulunma fırsatları vardır (Hayes 2002).



Şekil 2.17. Mikrodalga ısıtmanın hızı (Hayes 2002)

Arrhenius reaksiyon hızı denkleminde ($k=Ae^{-E_a/RT}$) dayalı olarak reaksiyon hız sabiti iki faktöre bağlıdır: 1) Moleküller arasındaki çarpışmaların frekansı A'nın elde edilmesinde bir reaksiyon için doğru geometriye sahiptir, 2) Bu moleküllerin fraksiyonu aktivasyon enerji bariyerini aşmak için gerekli minimum enerjiye sahiptir ($e^{-E_a/RT}$) (Hayes 2002).

Metaller büyük kıvılcım ve arklanmalarından dolayı mikrodalga ortamında kullanılamazken toz haldeki metaller mikrodalga ortamında kullanılabilirler. Düşük-mikrodalga güçler, yüksek kaynama noktalı çözücüler, yüksek basınçlar, aromatik olmayan çözücüler ve küçük iyi dağılmış metal parçacıklar gibi koşulların seçimi metal tozu organik çözücü sisteminde mikrodalga sentezi için düşük arklanma sağlamak için çok önemlidir (Tierney and Lidström 2005).

Tipik bir poliol prosesinde metal tuzu etilen glikol (ya da Çizelge 2.3’de verilen uygun başka bir çözücü) ile yüksek bir sıcaklıkta mikrodalga ortamında indirgenir. Bu yöntem mikrodalga ısıtma-poliol yöntemidir. Bundan sonraki bölümlerde yöntem kısaca mikrodalga ısıtma olarak adlandırılmıştır.

2.11.2. Saçtırma yöntemi nedir?

İnce film katalizörler bilimsel ve endüstriyel çalışmalar açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Genel olarak ince film üretim teknikleri malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine katkı sağlayan depolama teknikleridir (Sönmezoğlu *et al.* 2012). Bu tekniklerden biri olan saçtırma (sputter) tekniği ilk kez 1852 yılında Grove tarafından bir doğru akım (DC) gaz deşarj tüpünde gözlenmiştir. Grove deşarj tüpünün katot yüzeyine gaz deşarjındaki enerji yüklü iyonların saçıldığını ve katot materyalinin deşarj tüpünün iç duvarına biriktiğini keşfetmiştir. O dönemlerde gaz tüpündeki ızgara ve katodun yok olmasından dolayı istenmeyen bir durum olan saçtırma günümüzde yüzey temizleme ve aşındırma, ince film biriktirme, yüzey ve yüzey tabakası analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Wasa 2012).

Katı bir malzemenin vakum ortamında yüksek enerjili asal gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi sırasında, asal gaz iyonlarının katı malzemeden atom veya moleküller söküp istenen hedef üzerine kaplanmasına saçtırma (sputtering) denir (Çam 2012).

Saçtırma tekniği için iki teorik model önerilmiştir;

1. Termal buharlaşma teorisi; hedefin yüzeyi enerjik iyonların bombardımanından dolayı buharlaşacak kadar ısıtılır.
2. Momentum transferi teorisi; hedefteki yüzey atomları, gelen partiküllerin kinetik momentumları hedef yüzey atomlarına transfer edildiği zaman saçılır.

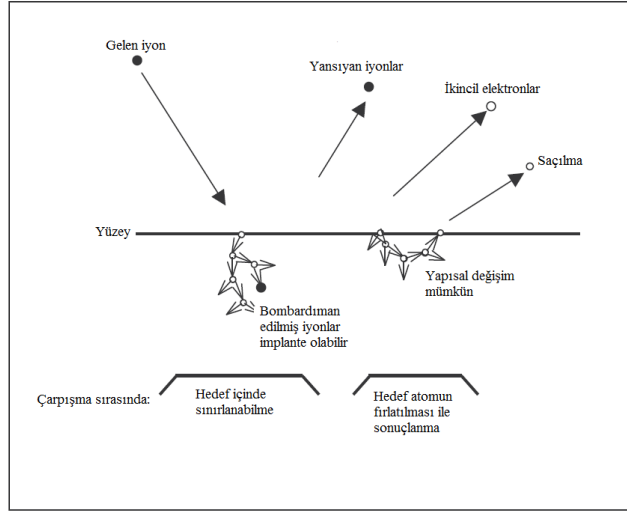
Termal buharlaşma teorisi, 1926'da Hippel, 1935'de Sommermeyer ve 1944'de Townes tarafından Kundsensin kosinüs emisyon dağılımının deneysel gözlemlerinden dolayı desteklenmiştir. O zamanlarda termal buharlaşma teorisi en önemli mekanizma olarak düşünülmekteydi. Momentum aktarım teorisi ise ilk olarak 1908'de Stark, 1934 yılında Compton tarafından önerilmiştir. 1956 yılında Wehner yaptığı ayrıntılı araştırmalar sonucunda tek kristal saçtırmadaki nokta şekilleri dahil en önemli mekanizmanın termal buharlaştırma değil momentum aktarım süreci olduğunu öne sürmüştür.

Fakat şu anda saçtırma işleminin bir katının yüzey katmanlarındaki bir çarpışma basamağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wasa 2012).

2.11.2.a. Saçtırma mekanizması

Gelen iyonlar ve hedef yüzey atomları arasındaki ilk çarpışma sonrasında hedef yüzey atomları arasındaki ikinci ve üçüncü çarpışmalar tarafından bir saçtırma olayı başlatılır. Hedef yüzey atomlarının yer değiştirmesi ard arda çarpışmalardan dolayı daha izotropik olur ve nihayetinde atomlar yüzeyden kaçabilir (Wasa 2012).

Eğer saçtırma pozitif iyon bombardımanından dolayı meydana geliyorsa bu katodik saçtırma olarak adlandırılır. Fırlatılan ya da saçtırılan atomlar ince film oluşumu için bir substrat üzerine yoğunlaşabilir. Bu proses Şekil 2.18'de resmedilmiştir.

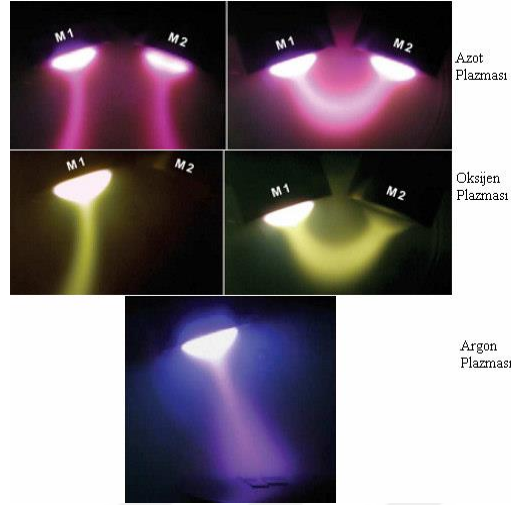


Şekil 2.18. Hedef yüzeyine oldukça yüksek enerjili partiküllerin etki etmesi ile meydana gelen olaylar (Wasa 2012)

Saçtırmayı faydalı bir kaplama işlemi olarak elde etmek için bazı ölçütler karşılanmalıdır. İlk olarak, yeterli enerjiye sahip iyonlar yaratılmalı ve malzemenin yüzeyindeki atomları fırlatmak için bir hedefin yüzeyine yönlendirilmelidir. Bunu başarmak için, bir hazne içinde düşük basınçta argon gibi bir gaz (Şekil 2.19) bulunur ve yüzey ve hedef arasına yeterince büyük bir voltaj uygulanarak saçtırmayı sağlamak için pozitif iyonların hedefe doğru hızlandırılması yoluyla bir parlama deşarjı (glow discharge) oluşturulur. İyonların ortalama enerjisi aşağıdaki gibi verilir;

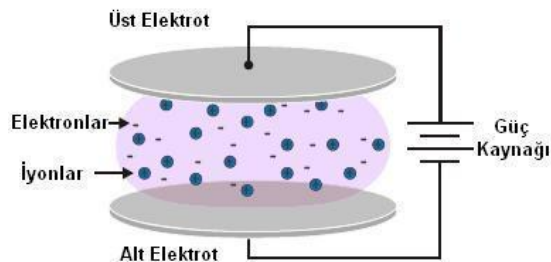
$$E = \frac{2\lambda_{fp}}{L} \cdot eV_c \quad (2.12)$$

Burada L; katot ve anot arasındaki mesafe, λ_{fp} ; saçırma iyonunun ortalama serbest yolu, V_c ; katotun kesilme voltajı ve e; elektron yüküdür. İkinci olarak, fırlatılan malzemeler hareketlerini az bir empedansla yüzeye ulaştırabilmelidir. Basınç (p) ortalama serbest yolu belirler. Saçtırılmış partiküllerin λ_{fp} 'si Paschen ilişkisine göre $1/p$ ile orantılıdır. Basınca ek olarak, hedef yüzey mesafesi saçtırılan partiküllerin substrata giden yolda dağılmasını ve dolayısıyla substrat üzerine biriktirdikleri enerjinin miktarını belirler (Mbiyu 2004).



Şekil 2.19. Saçtırma mekanizmasında kullanılan çeşitli gaz iyonları (Demirel 2006)

Genel olarak saçtırma tekniğinde anot ve katottan oluşan bir sistem vardır ve bu sistem vakuma alındıktan sonra içeriye gönderilen soygaz ile birlikte uygun bir gerilimde parlama deşarjı oluşur (Şekil 2.20) ve iki elektrot arasında bir plazma meydana gelir. Parlama deşarjındaki pozitif iyonlar katoda yerleştirilen hedef malzemenin yüzeyine çarpar ve kaplama malzemesini saçtırarak anotta yer alan kaplanacak yüzey üzerinde ince bir film oluşturur. Hedefe doğru iyonize edilen ve hızlandırılan gaz ve hızlandırılmış iyonların çarpışması sonucunda momentum ve enerji transferi olur ve böylece hedefin yüzey atomlarının emisyonu sağlanır (Alagöz 2007).



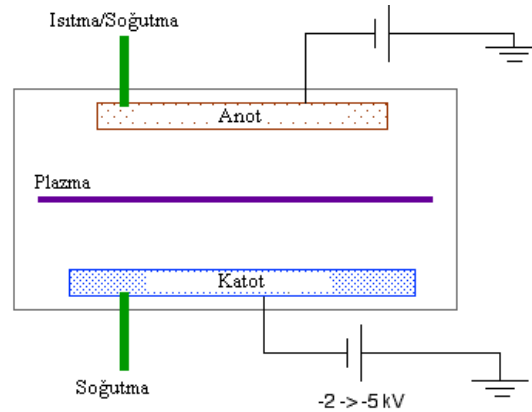
Şekil 2.20. Parlama deşarjı (Alagöz 2007)

Saçtırma yönteminde doğru akım (DC) ve radyo frekansı (RF) olmak üzere 2 çalışma modu vardır. Bu modlar magnetron ile fonksiyonlandırılabilir (Alfonso *et al.* 2012). Magnetron işleminde iyonlaşmış argon atomlarına hızlandırmak için kullanılan

elektiriksel alana ek olarak bu alana dik doğrultuda bir de manyetik alan uygulanır. Manyetik alan sayesinde elektronlar sarmal yörünge boyunca hareket ederek hedef üzerinde iyon konsantrasyonunu arttıırlar.

Kaplama malzemesinin iletken olması halinde DC uygulanır ve bu sisteme DC diyot saçtırma denir. Sistemde kaplama malzemesinin yalıtkan olması durumunda ise parlama deşarjını oluştıurabilmek için doğru akımdaki voltaj yerine RF voltajı kullanılmaktadır.

DC saçtırma sistemi bir çift düzlemsel elektrottan meydana gelir. Şekil 2.21'deki elektrotların biri katot diğeri anottur. Hedef malzeme (kaplama malzemesi) katoda yerleştirilir. Kaplanacak olan malzeme ise anoda yerleştirilir. Katodun arka yüzeyi malzemenin zarar görmemesi için su soğutmalı olarak dizayn edilir. Anot ise kaplanacak malzeme koşullarına göre ısıtmalı olabilir. Saçtırma haznesine yeterli miktarda argon gazı verildiğinde ve elektrotlar arasına DC gerilimi uygulandığında bir plazma oluşur. Argon iyonları katot duvarına doğru hızlandırılır ve hedef malzemeyi saçtırlar. Hedef malzemedan saçılan atom/moleküller anottaki alt tabaka (substrat) yüzeyine ince film şeklinde kaplanır (Çam 2012).



Şekil 2.21. Doğru akım (DC) saçtırma sistemi (Çam 2012)

DC saçtırmanın en büyük avantajı, plazmanın geniş bir alan üzerinde eşit olarak oluşturulabilmesi ve böylece katı bir geniş alan buharlaştırma kaynağı elde edilmesidir (Alfonso *et al.* 2012).

2.11.2.b. Saçtırma verimi

Saçtırma, fırlatılan atom sayısının gelen enerjik parçacıkların (çoğunlukla iyonlar olan) sayısına oranı olan saçtırma verimi (S) tarafından karakterize edilir (Mbiyu 2004).

Saçtırma verimi (S) iyon bombardımanından dolayı yüzey atomlarını uzaklaştırma hızıdır ve gelen iyon başına bir katının yüzeyinden uzaklaştırılan atomların sayısı olarak tanımlanır. S aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$S = \frac{\text{Uzaklaştırılan Atomlar}}{\text{Gelen İyonlar}} \quad (2.13)$$

S aşağıdaki faktörlerden etkilenir;

- Gelen partiküllerin enerjisi
- Hedef malzemeler
- Partiküllerin geliş açısı
- Hedef yüzeyin kristal yapısı

S aşağıdaki metotlar ile ölçülebilir,

- Hedefin ağırlık kaybı
- Hedef kalınlığının azalması
- Saçtırılan materyalin toplanması
- Saçtırılmış partiküllerin tespiti (Wasa 2012).

2.11.2.c. Saçtırma yönteminin avantajları

Saçtırma yöntemi ile hazırlanan malzemelerin diğer yöntemler ile hazırlanan malzemelere göre bazı üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler;

- Diğer metodlara göre daha temizdir,
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşması mümkündür,
- Atomik büyütme işleminden kaynaklanan ve malzemeye özgü özellikler görülebilir,
- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerini görmek mümkündür (Yılmaz 2008).

Bu üstünlükler dikkate alındığında saçtırma tekniği ile katalizör hazırlama avantajlı bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

2.12. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretimi İçin Sistem Tasarımı

Alkali metal bor hidrür sulu çözeltilerinin hidrolizi ile hidrojen üretme prosesi günümüzde gelişmiş enerji depolama kapasitesi sağlayan çözeltilerin kimyasal bileşimi üzerinde durularak incelenmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi ekzotermiktir ve üretilen ısı hidrojen üretim reaktöründe kullanılabilir. Ancak birçok avantajının yanında bor hidrür sulu çözeltilerden hidrojen gazı üretim kapasitesinin gerekliliklerine ulaşmak için ele alınması gereken bir takım zorluklar vardır. Bunlardan biri NaBH_4 hidrolizinin yan ürünü olan NaBO_2 konsantrasyonu ile ilgilidir. Proseste üretilen NaBO_2 konsantrasyonu nispeten düşük olmalıdır. Düşük değerler genel olarak NaBH_4 konsantrasyonunun azaltılması yoluyla elde edilebilmektedir (Minkina *et al.* 2016).

NaBH_4 gibi bir bileşiğin basit termal bozunması $\sim 400^\circ\text{C}$ 'dedir ve bu sıcaklık yakıt pilleri işletimi ile uyumsuz yüksek bir sıcaklıktır. Ancak bir metal-katalizörlü NaBH_4 - H_2O hidroliz reaksiyonu ortam sıcaklıklarında hidrojen ve NaBO_2 üretir. Genel hidroliz reaksiyonunun basitleştirilmiş görünümünde suyun reaksiyona katılması basit termal dekompozisyon ile elde edilecek hidrojen miktarını etkin biçimde iki katına çıkarır. Ancak NaBO_2 293 K'de NaBH_4 'ün yaklaşık yarısı kadar çözünürlüğe sahiptir. Sonuç olarak NaBH_4 konsantrasyonu metaboratın çökmesini engellemek için NaBO_2 'nin çözünürlüğünden daha düşük tutulmalıdır. Bu, sistemin toplam depolama kapasitesini önemli ölçüde azaltır. Örneğin, ticari bir sistemde (Millennium Cell) %20 NaBH_4

solüsyonu %1 NaOH stabilizasyon katkı maddesi ile kullanılmıştır (Stetson *et al.* 2014). Reaksiyon, pH vasıtasıyla sulu bir ortam içinde ve bir katalizör kullanılarak kontrol edilebilir. Maddenin hidrojen kapasitesi yüksek ve hidrojen serbest bırakma kinetiği hızlı olsa da, borohidrid rejenerasyon reaksiyonu arka yüzeyde gerçekleşmelidir. Rejenerasyon enerji gereksinimleri maliyeti ve yaşam döngüsü etkileri, şu anda araştırılan temel konulardır (Srinivasan *et al.* 2014).

Bununla birlikte, NaBH_4 konsantrasyonundaki azalma çözeltinin akış hızında bir artış gerektirecek ve bu durum katalitik reaktör içindeki çözeltinin temas süresini azaltacak ve eksik bir NaBH_4 hidrolizine neden olacaktır. Ayrıca üretilen NaBO_2 çözeltisindeki NaBH_4 konsantrasyonunu azaltmak için, katalizör hacmi artırılmalıdır. Bu durumda NaBH_4 çözeltisinin konsantrasyonu ile katalizör hacmi arasındaki korelasyon dolaylı olduğu için NaBH_4 çözeltisinin seyreltilmesi reaktör boyutunun asgari düzeye indirilmesi gerektiği takdirde elverişsiz olacaktır. Bahsedilen sorunların çoğu, hidrojen sisteminde sirkülasyonun kullanılması ile ortadan kaldırılabilir (Minkina *et al.* 2016).

Sirkülasyon süreci çözelti ve katalitik yüzey arasındaki kütle transferini önemli ölçüde geliştirir ancak bu süreç sıcaklık ve katalizör özellikleri tarafından kontrol edilen heterojen reaksiyonların oranları tarafından tanımlanan kinetik sınırlamaları etkilemez. Kütle transferinin artırılması sürecin difüzyon moduna geçişinin gerçekleştiği son hidroliz aşamasında önemlidir (Minkina *et al.* 2016).

Yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında (>8 mol/l) ve düşük sıcaklıklarda NaBO_2 'nin düşük çözünürlüğünden dolayı başlangıçta NaBH_4 çözeltisinin yalnızca bir kısmının kullanılması önerilir. Bu yaklaşım ayrıca NaBH_4 tüketimiyle hidrojen üretimi azaldığında çevrimin sonunda hidrojenin sabit akış hızının korunması için de elverişlidir. NaBH_4 çözeltisinin ilk kısmının tüketilmesinden sonra periyodik sirkülasyon tekrar başlatılır. Bu çalışma modunda, hidrojen akış hızı döngü esnasında sabit değildir ve başlangıçta daha hızlı olması beklenir. Akış hızındaki dalgalanmalar alıcıda basınç dalgalanmalarına neden olur ve üretilen hidrojen miktarı sürekli izlenmelidir. Periyodik sirkülasyona kıyasla sürekli sirkülasyon, tek geçişli hidroliz

reaksiyonunun tamamlanmasını gerektirmez. Ayrıca bu şekildeki reaktör aşırı ısıyı ısı değiştiriciden geçirerek uzaklaştırmayı, çözelti homojensizliğini ortadan kaldırmayı ve katalizör yüzeyi boyunca daha verimli bir kütle transferini sağlar (Minkina *et al.* 2016).

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu için hem statik hem de dinamik birkaç reaktör tipi tasarlanmıştır. Statik reaktörlerde katalizör toz ya da pelet halindeki bir malzeme üzerine desteklenerek NaBH_4 çözeltisi içeren bir reaktör içine konur. Statik sistemler, çeşitli olgulara bağlı olarak genellikle düşük verimlilik sergilemektedir. Bunlar;

- Çözeltiden katalizörü ayırma zorluğu,
- Destekten katalizörü süzdürme/filtreleme,
- NaBO_2 'nin çökmesinden dolayı katalizörün etkisiz hale getirilmesi,
- Kütle transferi problemleridir.

Dinamik sistemler, uygun bir katalizör içeren boru şeklindeki bir reaktör içinde NaBH_4 - NaOH çözeltisinin akışına dayanır. Bu konuda literatürde açıklanan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda aşağıdaki nedenlerden dolayı piyasa gereksiniminin tam olarak karşılanmadığı görülmektedir;

- Düşük hidrojen üretim kapasitesi,
- Düşük katalizör kararlılığı,
- Sık katalizör değişimi ihtiyacı,
- Yüksek katalizör maliyeti,
- On-demand hidrojen çıkışına müdahale edilememesi,
- Konsantre NaBH_4 çözeltilerinin (ağırlıkça %15'den fazla) kullanılması gereği (Marchionni *et al.* 2015).

NaBH_4 çözeltisi spesifik bir katalizör ile temas halindeyken ortam koşullarında önemli bir miktarda hidrojen oluşur. Katalizör NaBH_4 çözeltisinden uzaklaştırıldığında hidrojen üretimi durur. NaBH_4 'ün hidrolizi aşırı derecede ekzotermik olduğu için reaktör

sıcaklığı özellikle reaktör sürekli akış modunda çalıştırıldığında 100°C'yi aşmaktadır. NaBH₄'ün hidrolizindeki katalizörler sıcak ve aşındırıcı bir ortama maruz bırakılır. Bu nedenle bu katalizörlerin dayanıklılığı pratik uygulamalar için çok önemlidir (Huang *et al.* 2013).

NaBH₄ dönüşümü şu şekilde hesaplanabilir:

$$\eta = \frac{\text{gerçek hidrojen üretimi}}{\text{teorik hidrojen üretimi}} = \frac{V}{u \times \frac{y}{38} \times 4 \times 22,4}$$

V; hidrojen üretim hızı (l/dk) u; çözelti akış hızı (ml/dk ~ g/dk), y; NaBH₄ konsantrasyonu (Huang *et al.* 2013; Tuan *et al.* 2013). Ağırlıkça %20 NaBH₄ konsantrasyonu için hidrojen üretim verimliliği %95'e kadar çıkmaktadır (Huang *et al.* 2013).

NaOH genellikle katalitik hidroliz sırasında ani hidrojen salınımını önlemek için kullanılır. NaOH miktarının tepkime üzerindeki etkisini tartışan birçok çalışma olmasına rağmen NaOH etkisi hakkında ortak bir fikir yoktur. Yaygın görüş %3-5 NaOH'in reaksiyonu kontrol etmek için yeterli olduğudur. Benzer şekilde NaOH, katalitik hidrolizde kullanılan suyun miktarı sistemin ağırlığı ve fizibilitesini değiştirir. Minimum su miktarı NaBH₄ ve NaBO₂'nin çözünürlüğü ile sınırlanır ve bu su ml'si başına sırasıyla 0,55 ve 0,28 g'ye eşittir. Hidroliz sisteminin su gereksinimi bu teknolojiyi on-board motorlara uygulamak için mevcut sistemlerden on beş kat daha az olmalıdır. Katalitik uygulamalarda moleküllerin tepkimesine yetecek kadar aktif bölge sağlamak için yüksek yüzey alanı gereklidir. Aktif alanlar, destek ve katalizör hazırlama koşulları üzerinde homojen olarak dağıtılmalıdır ve teknik, katalizörün homojenliği ve parçacık boyutu üzerinde büyük etkiye sahiptir. Ayrıca destek malzemesi NaBH₄ alkali çözeltisinde çözünmemelidir. Bu şekilde aktif karbon, alümina ve silika uygun destek malzemeleri olarak düşünülebilir. 3d geçiş metallerinin tuzları aşırı desorpsiyon davranışlarına sahiptir. Platin ailesinin metalleri, NaBH₄'ün katalitik hidrolizi için uygulanabilir. Oda sıcaklığında Ru>Rh>Pt>Co>Ni>Os>Ir>Fe>>Pd sıralamasına göre

etkindirler. Bu metaller arasında, Co ve Ni avantajlı maliyetlerinden dolayı katalitik proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bilen *et al.* 2013).

2.13. NaBH₄ Hidroliz Reaksiyonunun Kinetiği

NaBH₄ hidroliz reaksiyonun düşük sıcaklıklarda sıfırıncı derece yüksek sıcaklıklarda birinci derece kinetik davranışlar sergilediği görülmüştür. Reaksiyon iki aşamadan oluşmaktadır; birincisi yüzey üzerindeki NaBH₄'ün adsorpsiyonu ve ikinci olarak ise adsorbe edilen türlerin katalizör yüzeyindeki reaksiyonudur. Langmuir-Hinshelwood modeli adsorpsiyon adımının kinetik mertebe değişiminden sorumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca, reaksiyonun ekzotermik özelliği reaksiyon derecesini şekillendirebilir. Böylece reaksiyon sıcaklığındaki değişiklikler derecenin sıfırdan bire kaymasına neden olur (Bilen *et al.* 2013). Reaksiyon derecesi adsorpsiyon basamağından dolayı sıfırdan birinci dereceye değişmektedir. Küçük partikül boyutu ve iyi dağılım, NaBH₄ çözeltisiyle büyük katalizör temasını sağlar ve bu da reaksiyon hızını arttırmak ve katalizör yüklemesini azaltmak için önemlidir (Sousa *et al.* 2012).

Katalizli hidroliz, bazik NaBH₄ çözeltileri üzerinde gerçekleştirilir. Bu yüzden hidroliz kinetiği katalizör performansı, NaBH₄ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörden etkilenen karmaşık bir süreçtir. Tüm bunlara ek olarak, su hidrojen üretimi için reaktan ve aynı zamanda reaktanlar ve yan ürünler için çözücüdür. Su miktarını en aza indirmek ve metaborat yan ürünlerinin bileşimine dair bilgi geliştirmek için çalışma koşullarını optimize etmek, hidrojen depolama sisteminin yüksek enerji yoğunluğunu elde etmek için çok önemlidir (Retnamma *et al.* 2011).

Kinetik ve reaksiyon mekanizmaları hala çözülememiş olmasına rağmen NaBH₄ hidrolizini ele alan yeni bakış açıları oluşturan çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Retnamma *et al.* 2011).

NaBH_4 'ün kendi kendine hidroliz kinetiği hem pH'a hem de sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyon hızı ampirik olarak Eşitlik 2.14'deki gibi ifade edilmiştir;

$$\log(t_{1/2}) = pH - (0,034T - 1,92) \quad (2.14)$$

Burada; $t_{1/2}$; dakikadaki yarılanma ömrü (çözelti içindeki NaBH_4 'ün yarısının ayrışması için gereken süre) ve T; sıcaklıktır (K). Yüksek pH ve düşük sıcaklık, çözeltiyi kendi kendine hidrolize karşı stabilize eder. Bu denklem, 7-10 arasında bir pH aralığında ve 15-35°C arasında bir sıcaklıkta oluşturulmasına rağmen, pratik NaBH_4 hidroliz koşulları altında hem pH hem de sıcaklığın etkisini yakından tanımlamaktadır (Retnamma *et al.* 2011).

Kendi kendine hidroliz oranının yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde çok yavaş olduğu ve hidrojen üretim hızı üzerinde ve aynı zamanda verim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Başlangıçta lineer hız (sıfırıncı derece), reaksiyon sırasında doğrusal olmayan hıza değişir ve hidrojen üretim hızı; NaBH_4 konsantrasyonundaki (%5-20) artışla artar, maksimuma ulaşır ve daha sonra azalır. %10 NaBH_4 'de bir maksimum göstermesi ile verim için benzer bir model gözlenmiştir. Bu gözlemler, seyreltilmiş ve konsantre çözeltiler için farklı hidroliz kinetiğinin ortaya çıktığını ve bunun da çözeltinin viskozitesinin artması sonucu su aktivitesindeki azalmaya sebep olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Retnamma *et al.* 2011).

Metal katalizli NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun kinetiğinin araştırılmasında iki büyük zorluk vardır. Birincisi reaksiyon son derece ekzotermiktir ve bu yüzden sabit sıcaklıkta hız verisi elde etmek için üretilen ısıнын uzaklaştırılması için etkili bir kontrol sisteminin tasarlanması gerekmektedir. Ayrıca kinetik 1) katalizör miktarına bağlıdır, 2) iyon gücünün etkisinden dolayı düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki NaBH_4 çözeltilerinde farklıdır (Retnamma *et al.* 2011). İkincisi, NaBH_4 hidrolizinin, borat ve borik asit arasında NaBH_4 reaksiyonunun hidrolizinin pH'ye duyarlı olduğu ve reaksiyon sırasında pH'ın kontrolünün zor olduğu bir asit-baz dengesine maruz kaldığı iyi bilinmektedir. Tüm bunlara rağmen, NaBH_4 'ün çeşitli katalizörlerle hidrolizinin kinetiği

geniş çapta araştırılmış ve hızın pH'tan bağımsız olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte sıfırncı derece, birinci derece, ikinci derece, g yasası, Langmuir Hinshelwood, Michaelis-Menten ve yarı ampirik gibi farklı kinetik modeller önerilmiştir (Retnamma *et al.* 2011).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler, Ekipmanlar ve Cihazlar

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal malzeme ve ekipmanların listesi Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler

Adı	Markası
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck
NaOH	Merck
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Merck
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Merck
RuCl ₃	Sigma–Aldrich
PdCl ₂	Sigma–Aldrich
H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	Sigma–Aldrich
Etilen glikol	Merck
Ni hedef	Evochem
Co hedef	Evochem
Pd hedef	Evochem
Pt hedef	Evochem
NaBH ₄	Merck

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar

Adı	Markası
Dijital hassas terazi	Sartorius
Manyetik karıştırıcı	Heidolph
Vakum pompası	Value
Homojenleştirici	Ultra-Turrax T-25
Santrifüj	Hettich
Peletleme kalıbı	Specac
Pres	Perkin elmer
Etüv	Binder
Kül fırını	Protherm
Mikrodalga fırın	Samsung
Saçtırma sistemi	MTI- GSL-1100X-SPC16M

3.2. Destek Malzemesi Co_3O_4 'in Sentezi

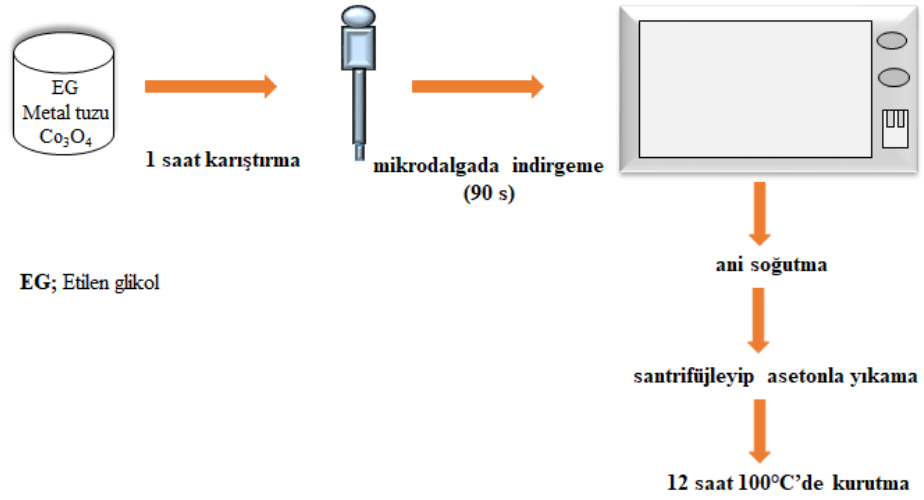
Üç boyunlu balon içine 1M 100 ml $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alınıp 0,4M 500 ml NaOH ilave edildikten sonra çözelti 8 saat boyunca azot atmosferinde manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzülüp, yıkandıktan sonra 24 saat boyunca 50°C 'de etüvde kurutuldu (Chen *et al.* 2010). Oluşan $\text{Co}(\text{OH})_2$ 2 saat 700°C 'de kalsine edildi ve Şekil 3.1'de verilen toz haldeki Co_3O_4 destek malzemesi elde edildi.



Şekil 3.1. Toz halde elde edilen Co_3O_4 destek malzemesi

3.3. Mikrodalga Isıtma Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması

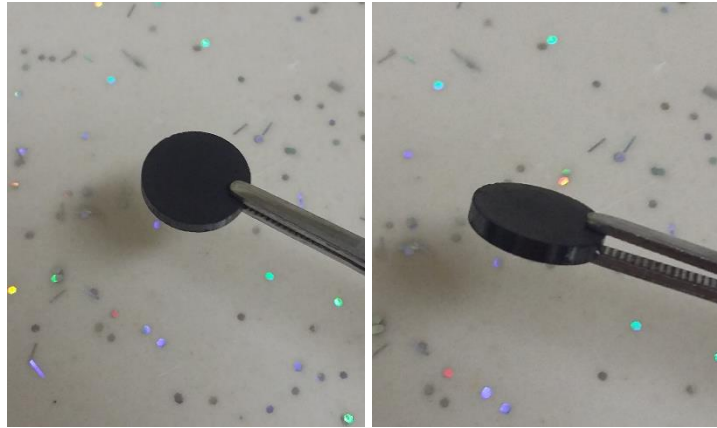
Ni, Co, Ru, Pd ve Pt tuzlarından ayrı ayrı alınarak 0,1M çözeltiler hazırlandı. 50 ml etilen glikol içine istenen metalin tuzuyla hazırlanan çözeltiden teorik metal yükleme oranı %20 olacak şekilde hesaplanıp ilave edildi. Ardından 0,1 g Co_3O_4 destek malzemesi eklendi ve çözelti homojenleştirici kullanılarak bir saat karıştırıldı. 1 saat sonunda çözelti 90 saniye ev tipi bir mikrodalga (800 W – 2,45 GHz) fırında tutuldu (Şekil 3.2). Fırından alınan çözelti santrifüjlenip yıkandıktan sonra 12 saat 100°C 'de kurutuldu (Bayrakçeken *et al.* 2008).



Şekil 3.2. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlama prosedürü

3.4. Saçırma Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması

Toz halde elde edilen Co_3O_4 destek malzemesinden manuel pres yardımıyla 10 ton basınç uygulanarak Şekil 3.3’de verilen peletler yapıldı. Her bir peletin ağırlığı 0,5g’dır.



Şekil 3.3. İki farklı açıdan Co_3O_4 pelet örneği

Elde edilen peletlerin her iki yüzü de istenen metal hedefin (Örneğin; Ni) yerleştirildiği DC magnetron saçırma cihazı kullanılarak argon plazmasında 20 dk boyunca 20mA

akımda kaplandı. Kaplama için kullanılan saçtırma sistemine ait görüntü Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kaplamalar için kullanılan saçtırma sistemi

3.5. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonları

İki farklı yöntemle hazırlanan katalizörler ve destek malzemesi için çeşitli karakterizasyonlar yapılmıştır.

PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre (XRD) ile hazırlanan numunelerin difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde, ara kesit görüntülerinin alınmasında ve Enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ölçümlerinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Co_3O_4 destek malzemesinin termal davranışının incelenmesi için Netzsch STA 409 PC Luxx marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Analizler, $20^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında $25\text{--}900^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, $60\text{ ml}/\text{dak}$ akış hızıyla beslenen azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Organik fonksiyonel grupların kızılötesi (IR) ışınını absorpladıkları yaklaşık frekansların, atomların kütleleri ve aralarındaki bağ sabiti ile hesaplanması prensibine dayanan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile destek malzemesine ait bağlar karakterize edilmiştir. Spektrumlar $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bruker VERTEX 70v marka cihazla alınmıştır.

Co_3O_4 destek malzemesinin yüzey alanı, por çapı, por boyut dağılımı gibi tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ile azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizleri ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

Katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniği olan X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile katalizörlerin elektron bağlanma enerjileri tespit edilmiştir. Analizlerde Specs-Flex marka cihaz kullanılmıştır.

Görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazı olan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile mikrodalga ısıtma yöntemi ile Co_3O_4 destek malzemesi üzerine hazırlanan katalizörlerin morfolojik bilgilerine ulaşılmıştır. Analizler için FEG (alan emisyonlu) elektron tabancalı, 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) kullanılmıştır.

Ayrıca Co_3O_4 destek malzemesi üzerine mikrodalga ısıtma ile hazırlanan katalizörlerin yükleme oranlarının tayininde Agilent 7800 marka İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır.

3.6. Katalizörlerin Aktivitelerinin İncelenmesi İçin Tasarlanan Hidrojen Üretim-Ölçüm Sistemi

Katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesi için bir sistem tasarımı yapılmış ve bu sisteme ait görüntü Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Hidrojen üretim-ölçüm sistemi

Sistem hidrojen üretim ve ölçümüne yönelik tasarlanmıştır. Katalizör borusal tip reaktör içine cam yünlerinin arasına yerleştirildikten sonra istenen oranlardaki $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 20 ml/dk akış hızında katalizör üzerinde sürekli olarak sirküle edilmiştir. Borusal reaktör borosilikat cam malzemeden, hem toz hem pelet halindeki katalizörlerde kullanmak üzere iki farklı çapta ve hem sürekli hem kesikli sistemde çalıştırılmak üzere her iki sistem moduna uygun olarak karıştırmalı ve karıştırmaz olarak tasarlanmıştır. Reaktöre kesikli sistem modunda çalıştırılmak üzere takılıp çıkarılabilir manyetik akupleli mekanik karıştırıcı opsiyonu eklenmiştir. Ayrıca karıştırıcının ucuna pelet halindeki katalizörlerde kullanmak üzere bir pelet tutucu eklenmiştir. Şekil 3.6a’da sürekli sistemde, Şekil 3.6b’de ise kesikli sistemde çalışan reaktör modlarına ait şematik görüntüler verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.6. Reaktör için şematik görüntüler a) sürekli sistem b) kesikli sistem

Elektrikli bir ısıtma sistemi ile reaktör sıcaklığı ayarlanmakta ve şebeke suyu ile soğutulmaktadır. Sistem sıcaklığı PID (oransal-integral-türevsel denetleyici) sıcaklık kontrol cihazı ile ayarlanmaktadır. Reaktörden çıkan hidrojen kurutucuya gönderilip nemden arındırılmaktadır. Kurutucu çıkışına yerleştirilen sıcaklık-nem-çiğ noktası sensörü ile gaz kalitesi sürekli olarak izlenmektedir. Çıkış gazında nem miktarının artması halinde kurutucunun otomatik olarak ısıtılıp kuru azot ile rejenere edilebileceği şekilde tasarım yapılmıştır. Kurutulmuş hidrojen gazı debisi, hidrojen için kalibre edilmiş kütleli akış ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm için maksimum akış hızı 1,5 slpm olan Burkert marka kütleli akış ölçüm cihazı kullanılmıştır. Sistemde ölçülen akış hızı, sıcaklık, nem gibi parametreler uygun bir yazılım vasıtasıyla bilgisayarda izlenmiş ve kaydedilmiştir.

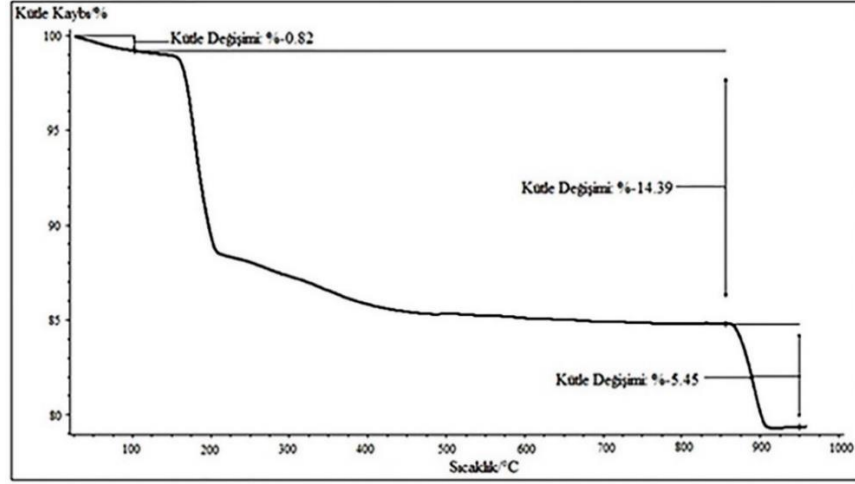
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Hazırlanan destek malzemesi (Co_3O_4) ve ve katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları bu bölümde verilmiştir.

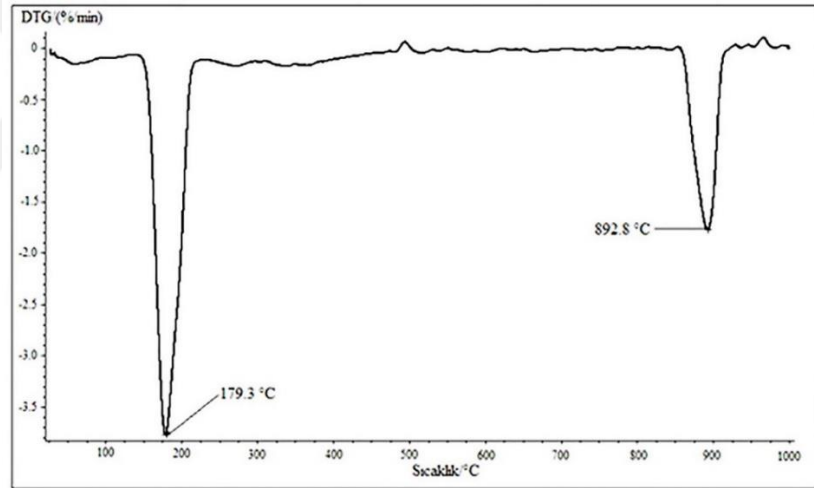
4.1. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'e Ait Karakterizasyon Sonuçları

Destek malzemesi olarak kullanılan Co_3O_4 'i elde etmek için öncelikle $\text{Co}(\text{OH})_2$ sentezlenmiştir. $\text{Co}(\text{OH})_2$, α ve β faz olmak üzere iki formu tabakalı yapılar halinde polimorfik ve kristalize yapıdadır. Hidrotalsit benzeri α faz metastabildir ve güçlü alkali ortamda brunit benzeri stabil β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'e kolayca dönüşebilir (Tang *et al.* 2010). Her iki fazda altıgen tabakalı yapı sergilemektedir. α - $\text{Co}(\text{OH})_2$, ara katmanlar arasına gömülü anyonlar ile pozitif yükle dengelenmiş x tabaka $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'den oluşan bir yapı sergiler. β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ ise iki O tabakası arasına sıkıştırılmış Co tabakası ile sandviç benzeri bir yapıdadır. α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($>7\text{\AA}$) genellikle β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'den ($4.6\text{\AA}$) daha geniş tabakalar arası boşluğa sahiptir ve kimyasal aktivitesi daha yüksektir (Yao *et al.* 2013). α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ termodinamik olarak kararlılık gösterir. α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ metastabil olmasına ek olarak düşük kristalinite ve düzensiz bir yapı sergiler. Hem α hem β fazları detaylı kimyasal ve yapısal karakterizasyonlara izin veren jel fazında kolayca elde edilebilir. α fazı Co^{3+} 'ü içermeyen hem tetrahedral hem de oktahedral sitelerde Co^{2+} iyonlu zayıf kristalin mezoporlu toz olarak meydana gelmektedir. Buna karşın β faz oktahedral ortamda Co^{+2} ile mikron boyutlu kristalin partiküller olarak oluşmaktadır. Homojen çöktürme yöntemi her iki fazın sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ghoul *et al.* 2010).

Şekil 4.1 ve 4.2'de sırasıyla $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'e ait TGA ve DTG grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.1. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in TGA sonucu



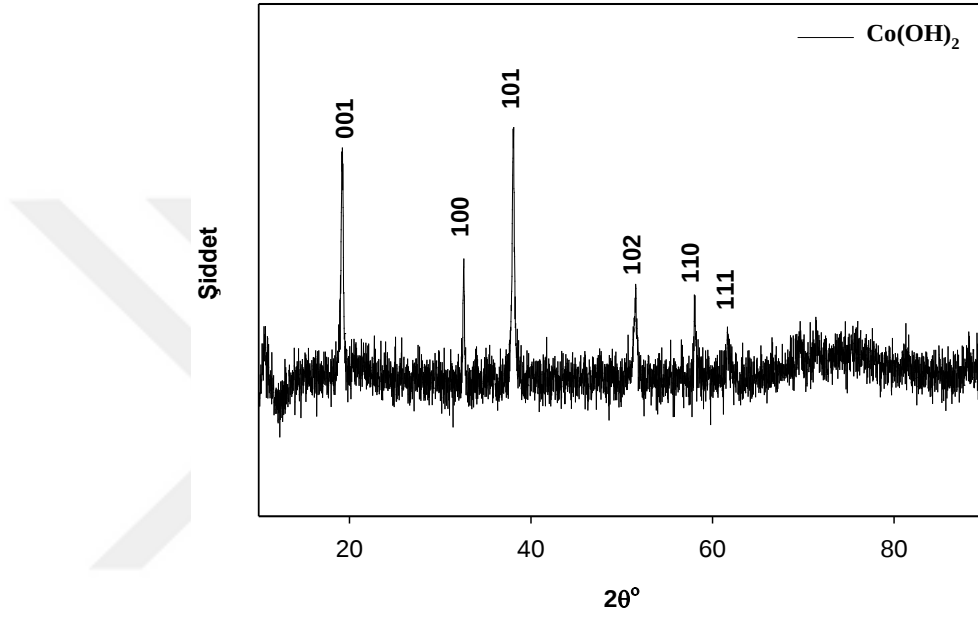
Şekil 4.2. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in DTG sonucu

Şekil 4.1'de $\text{Co}(\text{OH})_2$ için $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve azot (N_2) atmosferinde çekilmiş olan TG sonucu verilmiştir. 100°C 'ye kadar olan kısımdaki az miktar kütle kaybı (%0,82) yüzey neminin uzaklaşmasının bir sonucudur. TGA ve DTG sonuçlarına göre yaklaşık $180\text{--}800^\circ\text{C}$ aralığında %14,39'luk ana kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı adımı;



yukarıda verilen reaksiyona göre bileşiğin dehidroksilasyonuna atfedilir (Yang *et al.* 2010).

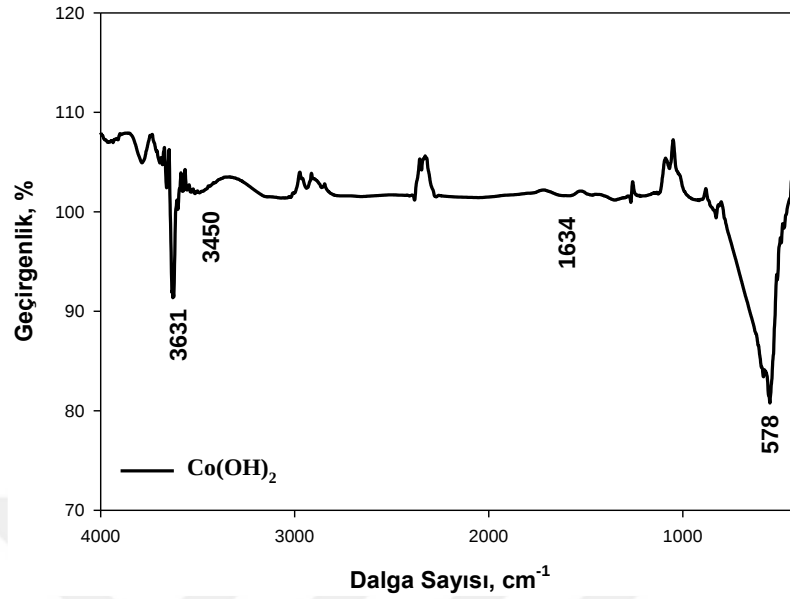
Şekil 4.3’de ise Co(OH)_2 ’e ait XRD sonucu verilmiştir.



Şekil 4.3. Co(OH)_2 ’in XRD sonucu

Co(OH)_2 ’in XRD sonucuna göre (001), (100), (101), (102), (110) ve (111) de ortaya çıkan tüm difraksiyon pikleri brusit benzeri hegzagonal yapıdaki $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ’e aittir (JCPDS kart No: 30-0443). α fazına ait difraksiyon piklerinin olmaması bu deneysel şartlarda yüksek saflıkta β fazının oluştuğunu göstermektedir (Barmi *et al.* 2012; Ghosh *et al.* 2013).

Şekil 4.4’de verilen FTIR sonucu da bu durumu doğrulamaktadır.

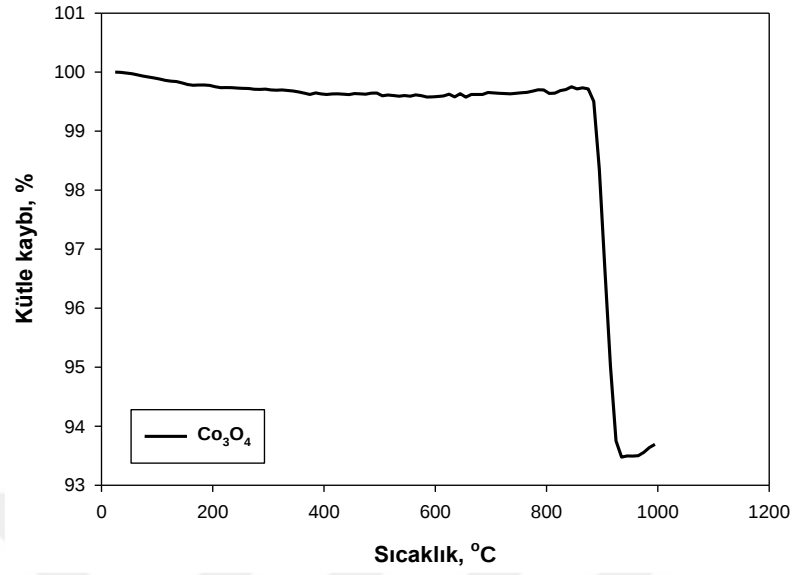


Şekil 4.4. Co(OH)₂'e ait FTIR sonucu

Şekil 4.4'de Co(OH)₂ için verilen FTIR sonucuna göre 3450 cm⁻¹ de merkezlenmiş bantlar OH gruplarına bağlı hidrojen atomları ve katmanlar arası su moleküllerinin O-H gerilme titreşimlerine aittir. 1634 cm⁻¹ civarında görünen bantlar su moleküllerinin deformasyonuna işaret eder. Serbest Co-OH gruplarının O-H gerilme modu 3631 cm⁻¹ de keskin bir titreşim pikine sebep olmuştur. Bu keskin pik β-Co(OH)₂'in varlığını kanıtlamaktadır. Bu durum α-polimorf yapıdaki pozitif yüklü tabakalardan daha çok sayıda nötr yüklü β-fazda serbest OH bulunması ile açıklanabilir (Ghoul *et al.* 2010). 578 cm⁻¹ de ki absorpsiyon piki ise Co-O moduna karşılık gelmektedir (Kandalkar *et al.* 2010).

4.2. Co₃O₄'e Ait Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.5'de destek malzemesi olarak kullanılan Co₃O₄'e ait TGA sonucu verilmiştir.



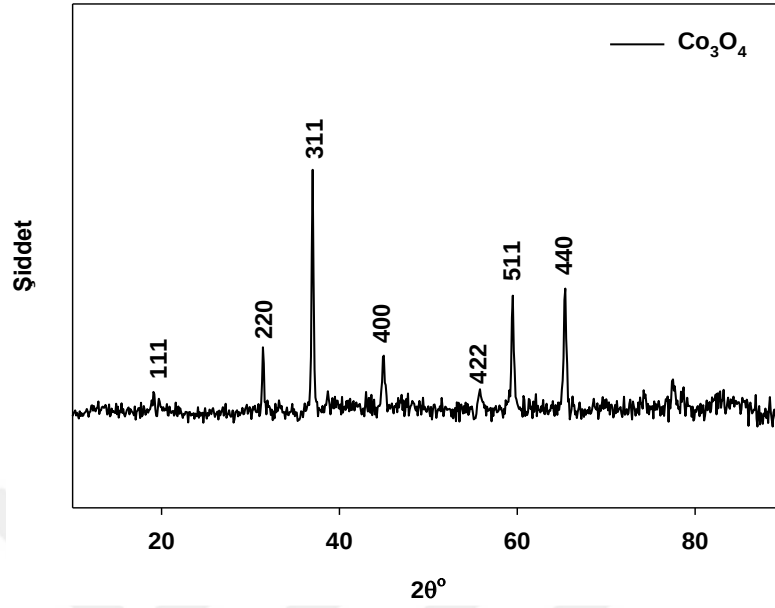
Şekil 4.5. Co₃O₄'e ait TGA sonucu

Şekil 4.5'e göre yaklaşık olarak 935°C civarında meydana gelen %5,45'lik kütle kaybı ve Şekil 4.2'de verilen DTA sonucuna göre keskin olan endotermik pik aşağıdaki termal bozunma reaksiyonundan kaynaklanmaktadır (Gwag *et al.* 2012);



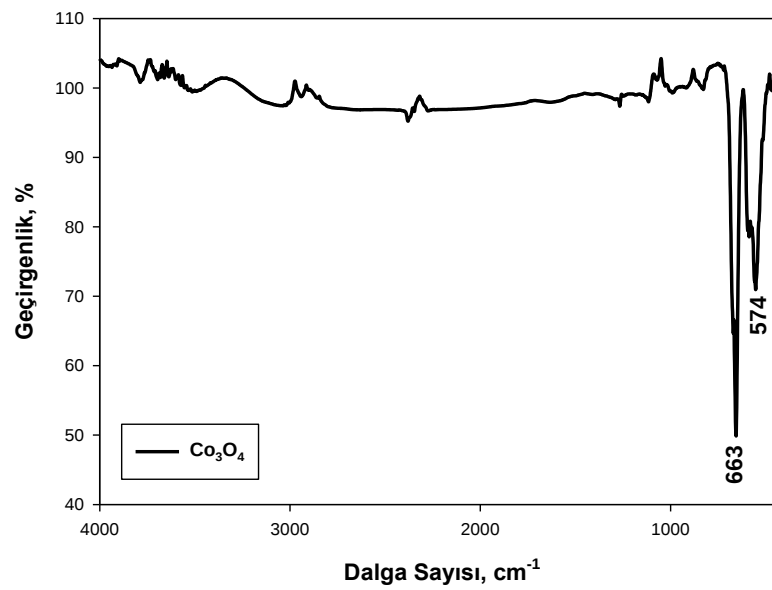
Alınan TGA sonuçlarına göre Co(OH)₂ önce Co₃O₄'e ardından CoO'e dönüşmektedir.

Şekil 4.6'da verilen XRD sonucuna göre Co₃O₄ oluşumu açıkça gözlenmiştir.



Şekil 4.6. Co_3O_4 için alınan XRD sonucu

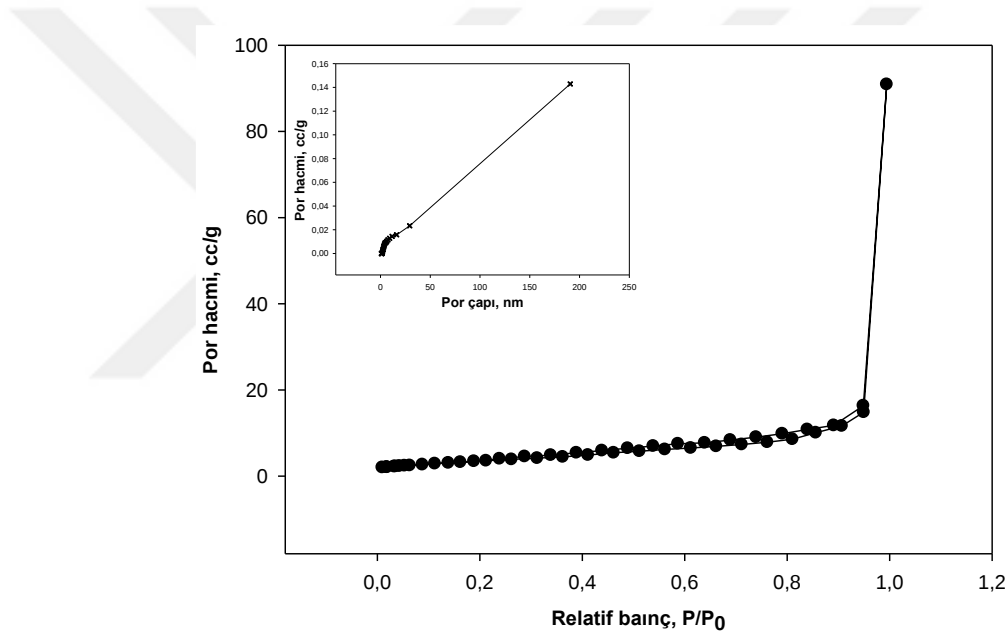
Şekil 4.6'ya göre polikristal kübik (Patil *et al.* 2012) yapıya sahip Co_3O_4 (JCPDS kart No: 74-2120) elde edilmiştir. Alınan XRD sonucuna göre Co_3O_4 nanopartiküllerinin ortalama boyutları Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış (EK-1) ve 20,9 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.7'de ise Co_3O_4 'e ait FTIR grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7. Co_3O_4 için alınan FTIR sonucu

Şekil 4.7’de verilen FTIR sonucuna göre OH gruplarına ait pikler kaybolmuştur. 574 cm^{-1} ’de ki pik oktohedral boşlukta Co^{+3} ’ün titreşiminden, 667 cm^{-1} ’de ki pik ise tetrahedral boşlukta Co^{+2} ’nin titreşiminden kaynaklanmaktadır ve tek fazlı yüzey merkezli kübik yapıli nanopartiküllerin varlığını göstermektedirler (Agilandeswari *et al.* 2014).

Şekil 4.8’de Co_3O_4 ’e ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por dağılımı grafikleri verilmiştir.



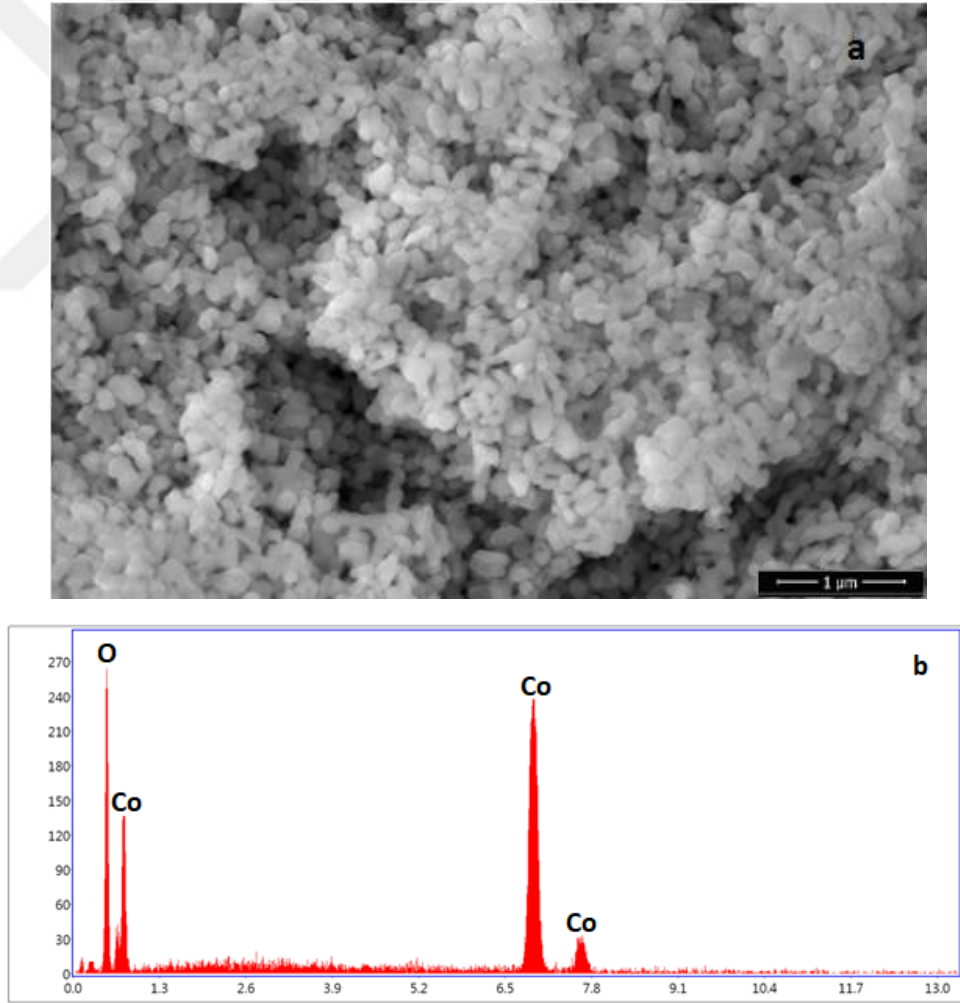
Şekil 4.8. Co_3O_4 ’e ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por dağılımı grafikleri

Şekil 4.8’de verilen izoterm Tip II profiline uymaktadır. Tersinir Tip II izotermi gözeneksiz ya da makro gözenekli bir adsorbent ile elde edilen izotermi normal formudur ve sınırlanmamış tek katman/çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmektedir. İzotermi hemen hemen doğrusal olan orta bölümünün başlangıcı olan nokta genellikle tek tabaka alanın tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başlamak üzere olduğu aşamayı belirtmek için alınır. Tip II kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermidir (Zhang 2016). Ayrıca Tip II izotermi porlara gönderilen N_2 gazının porların dışına zorlanmadan çıkabildiğini ve bu yüzden adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin

çakışık olduğunu göstermektedir. Bu sebepten bu izotermde histerezis döngü oluşmamaktadır.

Co_3O_4 destek malzemesine ait BET yüzey alanı sonucu $13 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca alınan por dağılım grafiğine göre Co_3O_4 2-50 nm arasında gözlenen mezopor dağılımı (por dağılımı sınıflandırması; mikroporlar: $<2 \text{ nm}$, mezoporlar: 2-50 nm, makroporlar: $>50 \text{ nm}$ şeklindedir) göstermiştir.

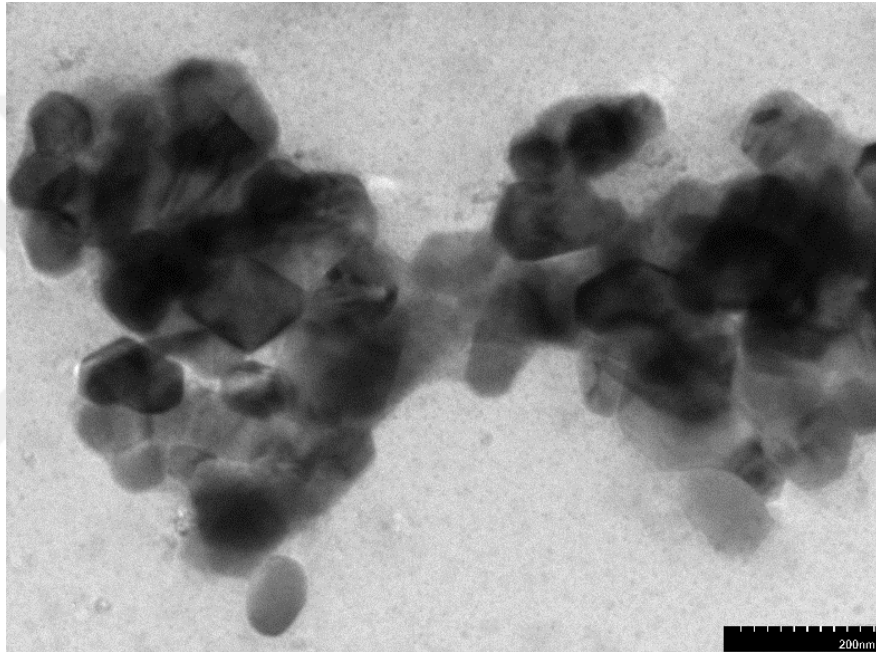
Şekil 4.9'da Co_3O_4 'e ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.9. Co_3O_4 'e ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Şekil 4.9’da verilen SEM görüntüsüne göre hegzagonal yapıda nanopartiküller gözlenmiştir. Güçlü bir alkali ortamda sentezlenen β fazlı kristalize $\text{Co}(\text{OH})_2$ ’den altıgen tabakalı Co_3O_4 yapılar oluşmaktadır. EDS sonucuna göre kütlece %72,14 Co ve %27,86 O gözlenmiş ve herhangi bir safsızlık görülmemiştir.

Şekil 4.10’da ise Co_3O_4 ’e ait TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.10. Co_3O_4 ’e ait TEM görüntüsü

Alınan TEM görüntüsüne göre hegzagonal yapıdaki Co_3O_4 nanopartiküllerin olduğu ve bu nanopartiküllerin bir araya gelerek aglomera olduğu gözlenmiştir.

4.3. Hazırlanan Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları

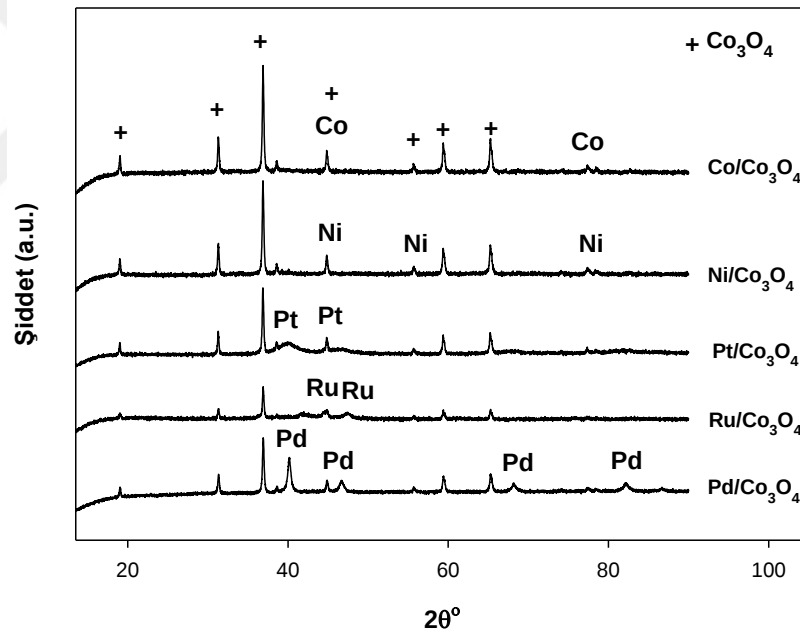
Bu bölümde destek malzemesi olarak kullanılan Co_3O_4 üzerine hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

4.3.1. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları

Bu bölümde mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

4.3.1.a. XRD sonuçları

Şekil 4.11’de Ni, Co, Ru, Pd ve Pt ile hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.11. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları

2θ değerleri 44,45-51,73 ve 76,84 için Ni(111), Ni(200) ve Ni(220) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri (Geng *et al.* 2007) ve Co'a ait (002) ve (533) düzlemlerindeki (Cafferena *et al.* 2006) karakteristik pikler gözlenmiştir. Ni ve Co ile hazırlanan katalizörlerin karakteristik pikleri Co_3O_4 pikleri ile çakışmıştır. Kübik Pd'un (111), (200), (220), (311) düzlemlerine karşılık gelen 40,4-46,9-68,6 ve 82,6°'de karakteristik kırınım pikleri (Liu *et al.* 2010), 2θ değerleri 42,03 ve 43,79° olan (002) ve

(101) düzlemlerine karşılık gelen hegzagonal sıkı paket (hcp) Ru metal nanopartikülleri içeren karakteristik pikler (Wu and Jiang 2015) ve yüzey merkezli kübik yapıdaki Pt için (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri (Bozkurt *et al.* 2014) gözlenmiştir.

Alınan XRD sonuçlarına göre yükleme yapılan katalizörlerin ortalama partikül boyutları, her bir katalizör için Scherrer denklemi kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Scherrer denklemi ile yapılan hesaplamalara göre katalizörlerin ortalama partikül boyutları

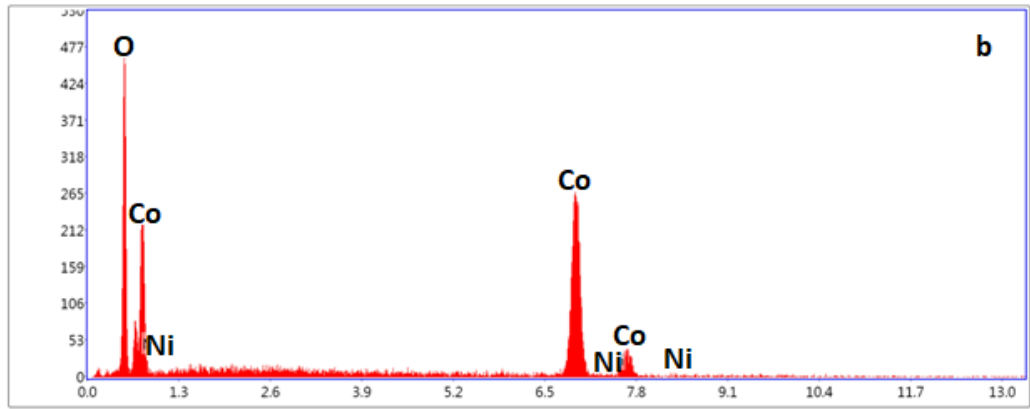
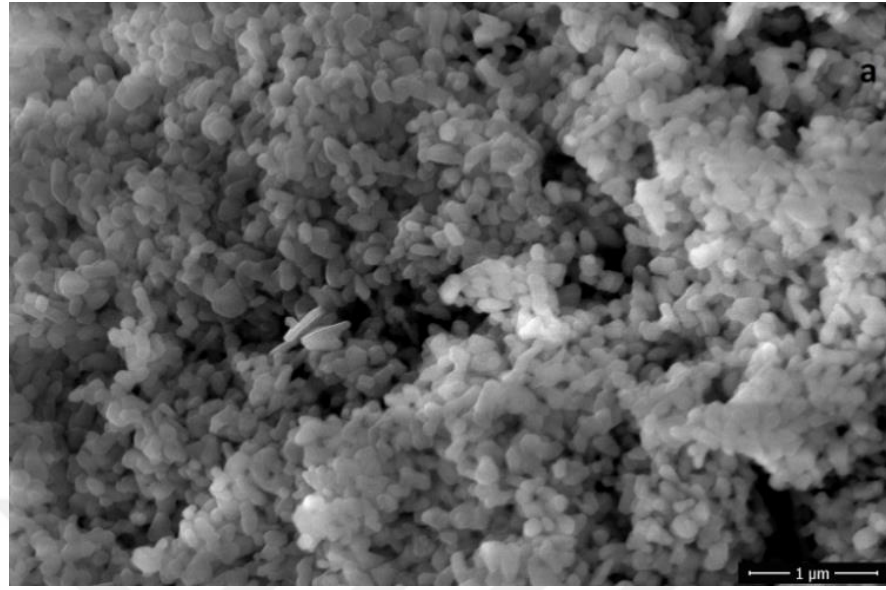
Katalizörün ismi	Ortalama partikül boyutu, nm
Ni	16,6
Co	12,5
Ru	19,9
Pd	12,2
Pt	3,2

Çizelge 4.1’e göre en küçük partikül boyutuna sahip katalizör Pt’dır. Bu durum katalizörler için alınan TEM görüntüleriyle de uyushmaktadır.

4.3.1.b. SEM-EDS sonuçları

Şekil 4.12-4.16 arasında hazırlanan katalizörlere ait SEM görüntüleri ve EDS sonuçları verilmiştir.

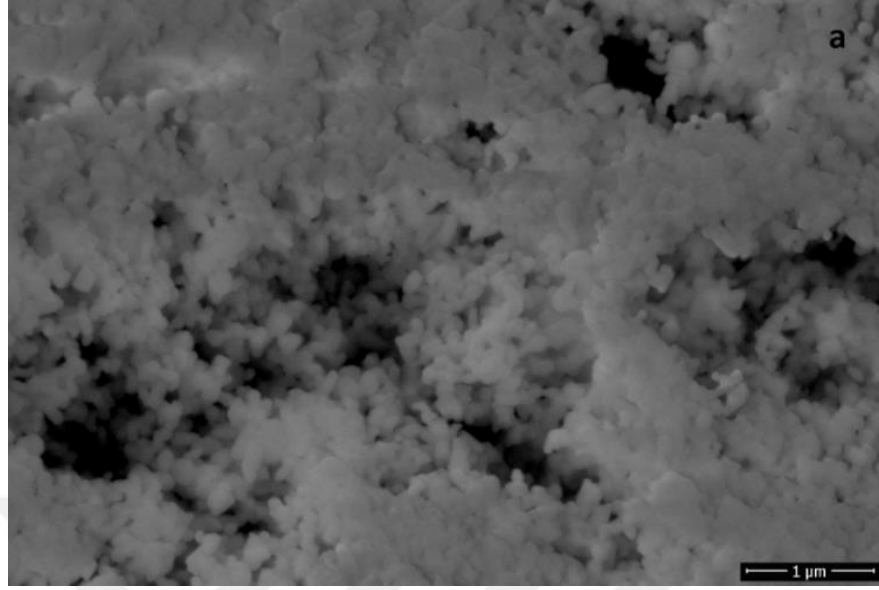
Şekil 4.12a-b’de Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.12. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsüne göre Co₃O₄ destek malzemesine ait SEM görüntüsüne benzer nano partikül yapılar elde edilmiştir. EDS sonucuna göre düşük şiddette de olsa Ni pikleri görülmüş ve bu durum destek üzerine Ni yüklemesi varlığının bir kanıtı olmuştur.

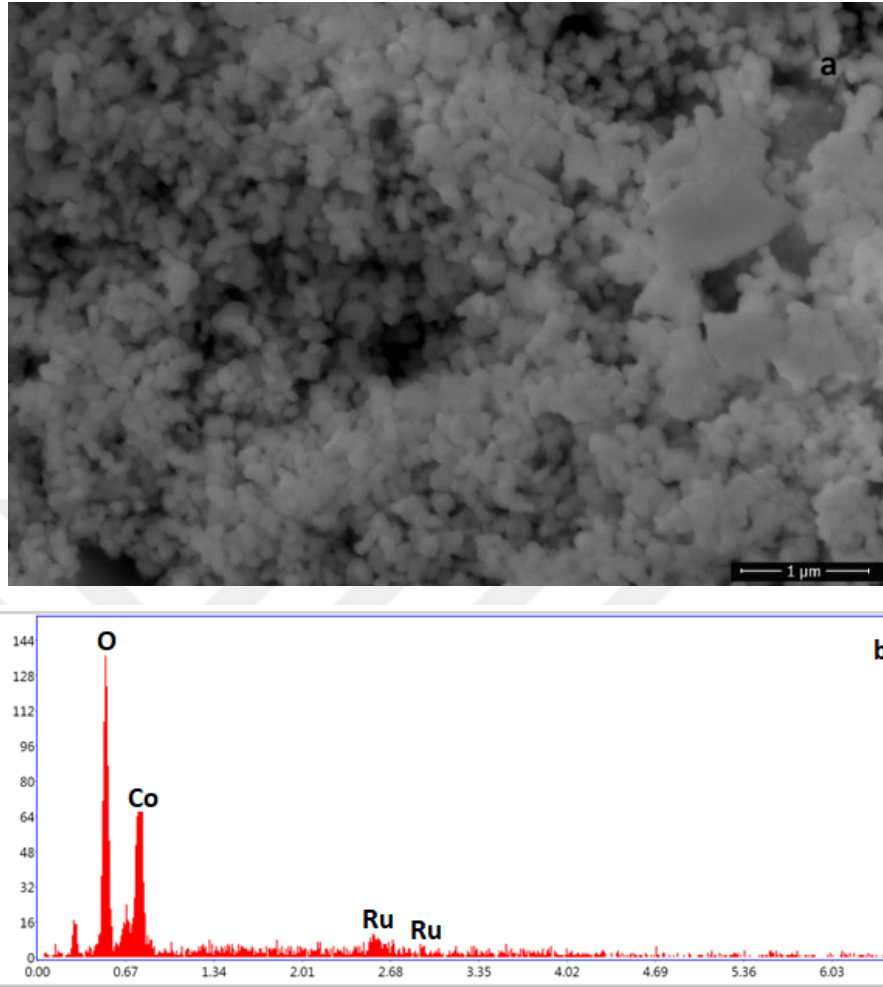
Şekil 4.13a-b’de Co-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.13. Co-Co₃O₄ katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Co-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsünde de benzer şekilde nano partiküllerden oluştuğu ve EDS sonucunda şiddetli Co ve O pikleri gözlenmiştir.

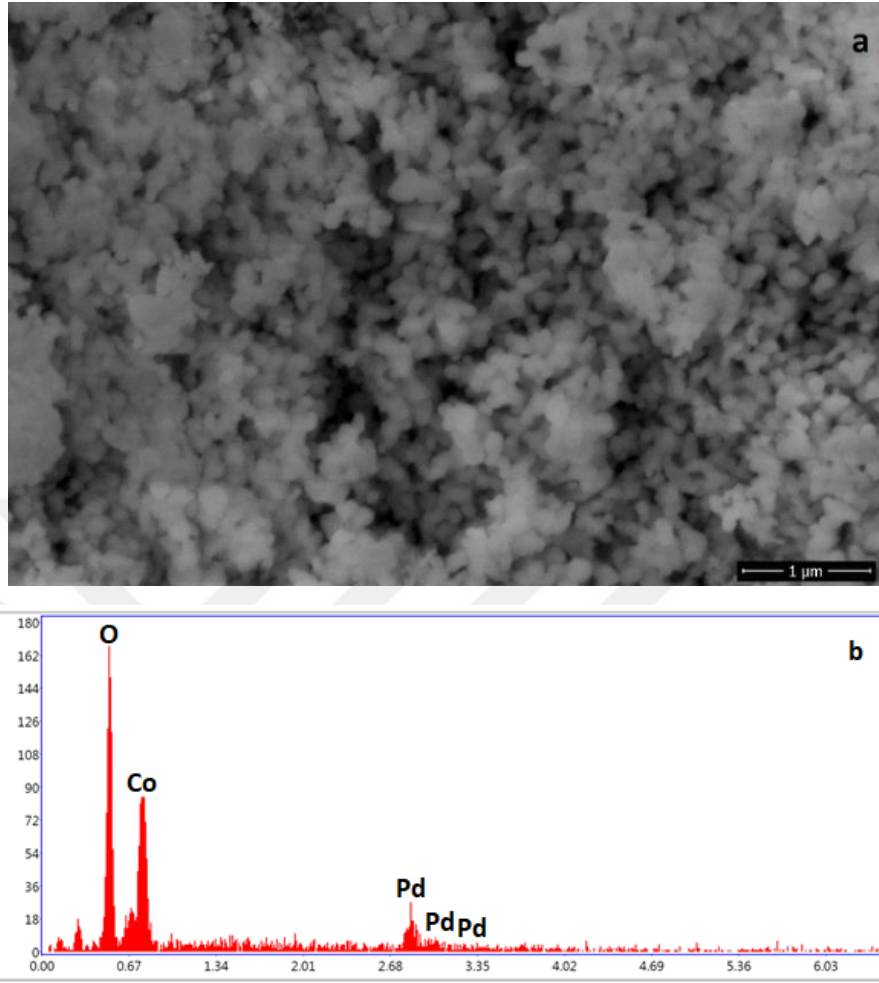
Şekil 4.13a-b’de Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.14. Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsünde destek üstünde nano partiküllere ilaveten bazı bölgelerde destek malzemesinden daha büyük yapıda parçacıklar ve EDS sonucunda Ru pikleri görülmüştür.

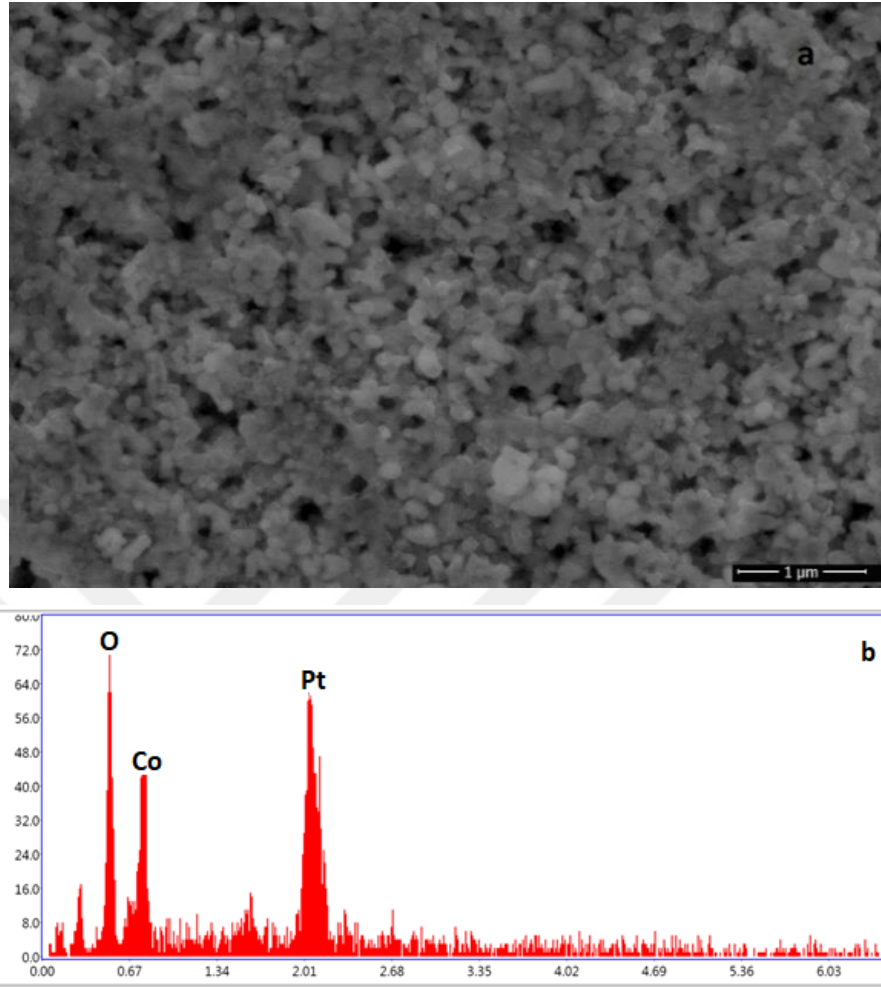
Şekil 4.14a-b’de Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.15. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Pd-Co₃O₄ katalizörü için de destek malzemesine benzer nano partiküllerden oluştuğu ve Pd metalinin varlığını gösteren EDS sonucu elde edilmiştir.

Şekil 4.15a-b’de Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.16. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait a) SEM görüntüsü b) EDS sonucu

Alınan SEM görüntüsüne göre Pt-Co₃O₄ katalizörünün diğer dört katalizörden farklı bir morfolojik yapı sergilediği ve destek mazlemesi üstünde partikül yapılarının oluştuğu görülmüştür. Bu durum EDS’de alınan şiddetli Pt piki de göz önünde bulundurulduğunda en iyi Pt metalinin indirgendiği gözlemlenmektedir.

4.3.1.c. ICP-MS sonuçları

Çizelge 4.2’de hazırlanan katalizörlere ait ICP-MS sonuçları verilmiştir.

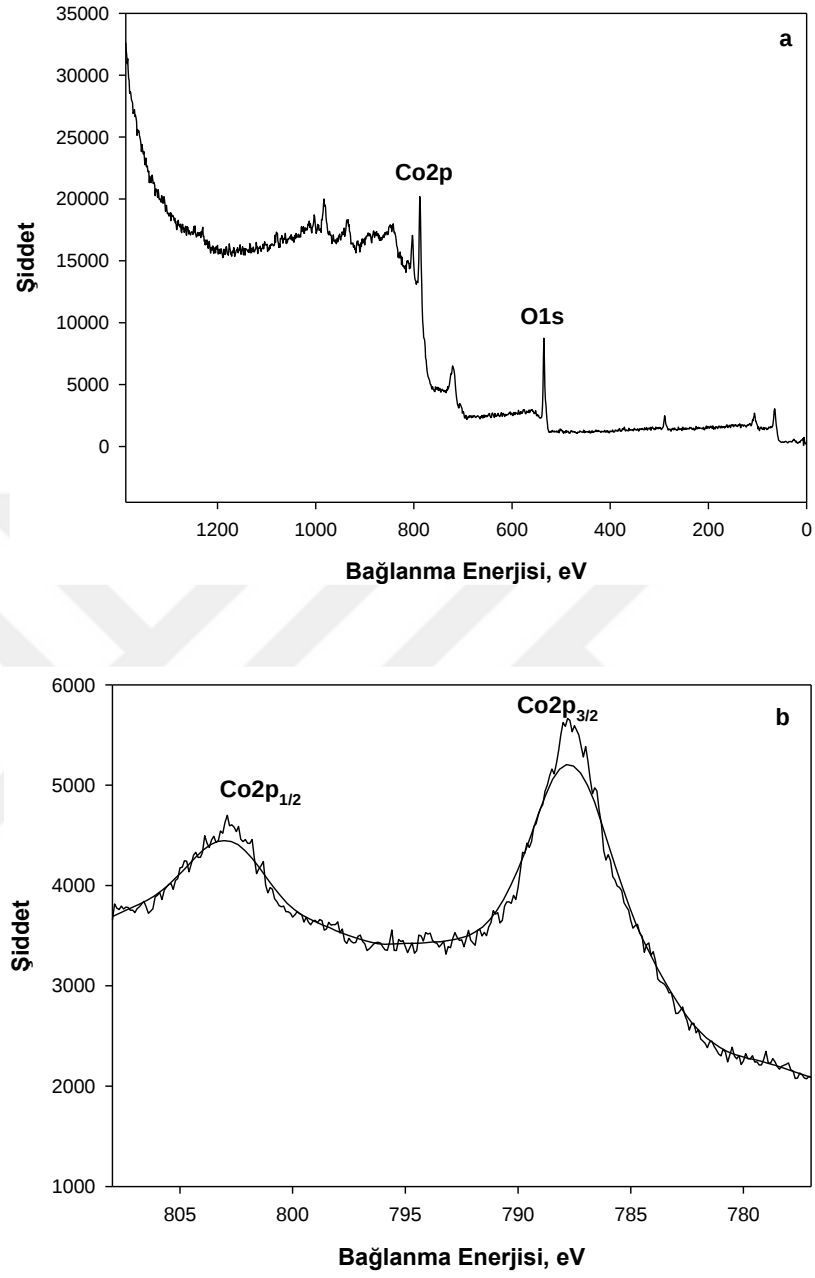
Çizelge 4.2. Katalizörler için alınan ICP-MS sonuçlarına göre kütlece % metal miktarları

Katalizör	% Kütlece				
	Co	Ni	Ru	Pd	Pt
Ni/Co ₃ O ₄	73,2	5,8			
Co/Co ₃ O ₄	82,7				
Ru/Co ₃ O ₄	55,3		16,4		
Pd/Co ₃ O ₄	46,5			18,0	
Pt/Co ₃ O ₄	39,4				19,9

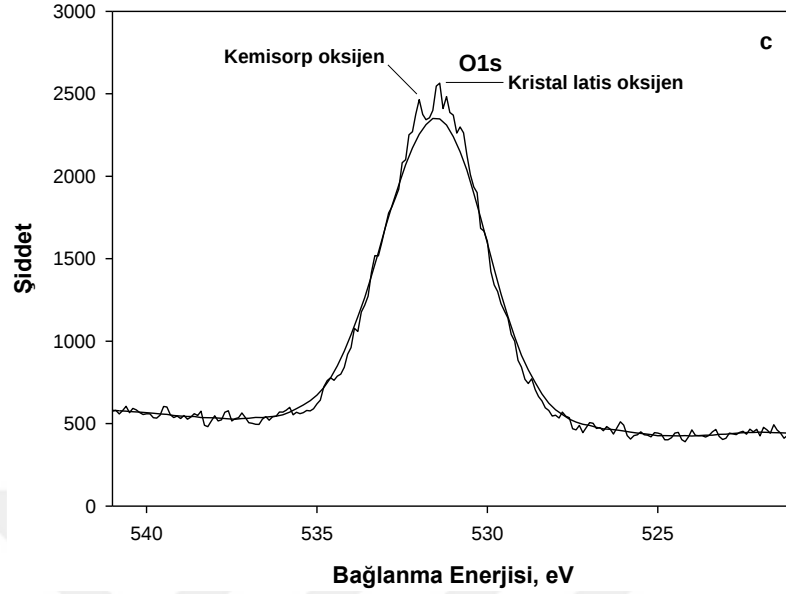
Her bir katalizör için teorik olarak belirlenen %20 metal yükleme oranı Ru, Pd ve Pt katalizörler için yaklaşık olarak elde edilmiştir. En düşük yükleme oranı %5,8 ile Ni katalizörde gözlenmiştir. Bu durum Ni yüklemesi için mikrodalgada tutma süresinin yetersiz olduğu şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca diğer katalizörlere kıyasla Co-Co₃O₄ katalizöründe Co oranının yüksek olması, Co yüklemesinin de gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3.1.d. XPS sonuçları

Şekil 4.17-4.21 arasında hazırlanan katalizörlere ait XPS sonuçları verilmiştir. Şekil 4.17’de Co-Co₃O₄ katalizörüne ait genel XPS spektrumu ve Co ve O için kısmi spektrumlar verilmiştir.



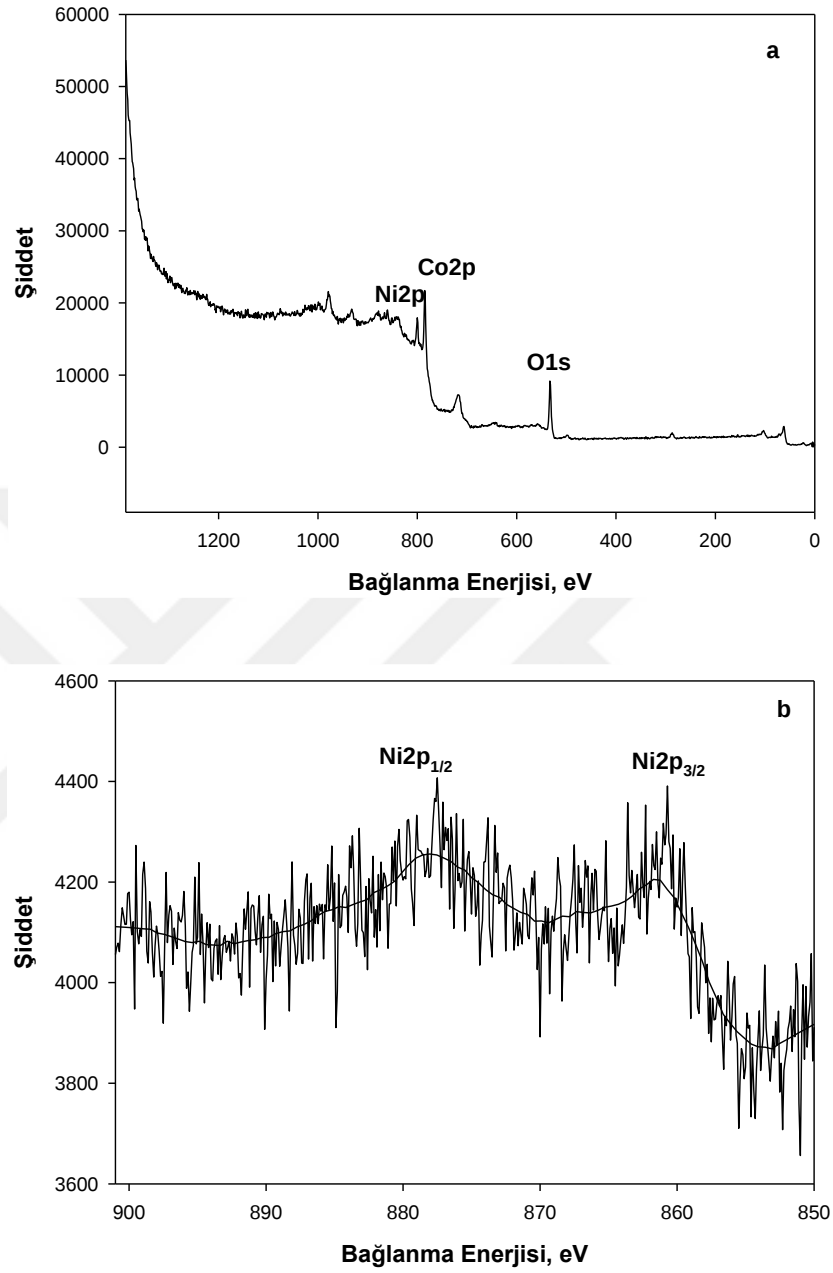
Şekil 4.17. (devam)



Şekil 4.17. Co-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Co 2p spektrumu (c) O1s spektrumu

Şekil 4.17'ye göre; Şekil 4.17(b) grafiğinde 787 eV'daki pik Co2p_{3/2} sarsıntılı boşlukları, 802 eV'daki pik ise Co2p_{1/2} sarsıntılı boşluklara karşılık gelmektedir. Bu kapsamda yoğun sarsıntılı Co 2p boşlukların yüksek spinli Co⁺² nin eşleşmemiş 3d valans orbitallerinden türemesinden dolayı örneklerde Co'ın genellikle Co⁺² durumunda bulunduğu sonucuna varabiliriz. Ayrıca Şekil 17c'de verilen 530 ve 531,94 eV'daki iki pik sırasıyla kristallerdeki latis oksijen ve kemisorb oksijen sarsmalarına atfedilir (Zhang *et al.* 2015). Tez kapsamında hazırlanan tüm katalizörler için benzer Co2p_{3/2}, Co2p_{1/2} ve O1s spektrumları elde edilmiş bu yüzden ayrı ayrı verilmemiştir.

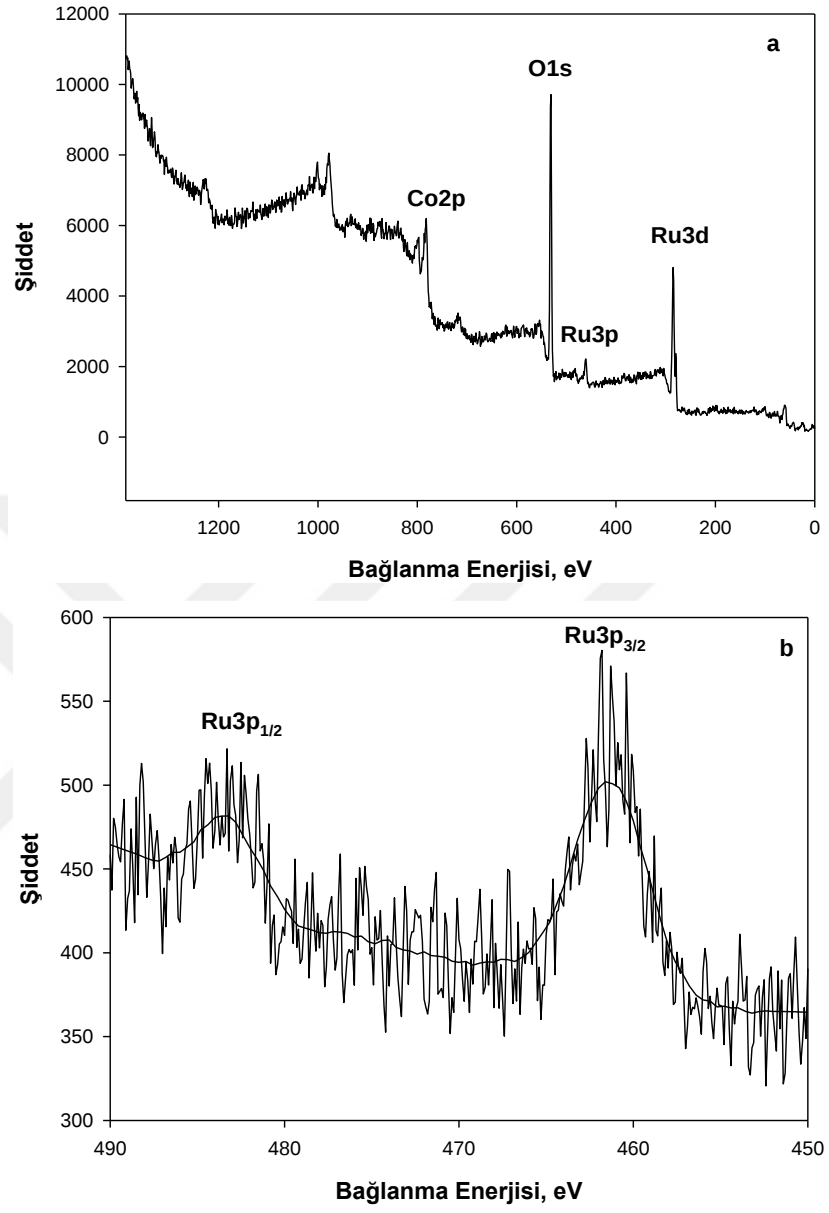
Şekil 4.18'de Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait genel XPS spektrumu ve Ni için kısmi spektrum verilmiştir.



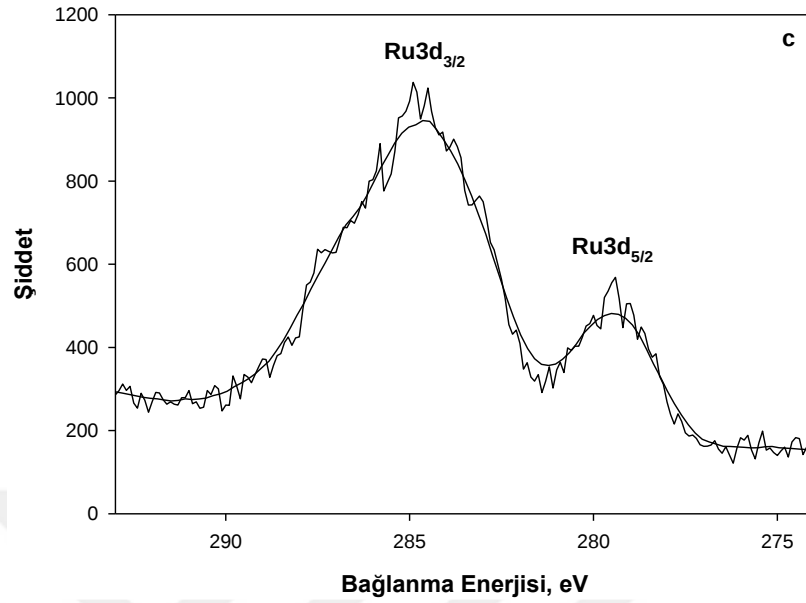
Şekil 4.18. Ni-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ni 2p spektrumu

Ni-Co₃O₄ katalizörü için 861 eV’da Ni(II) 2p_{3/2}, 879 eV’da Ni(II) 2p_{1/2}’ye karşılık iki pik gözlenmiştir (Zahmakıran *et al.* 2011).

Şekil 4.19’da Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait genel XPS spektrumu ve Ru için kısmi spektrumlar verilmiştir.



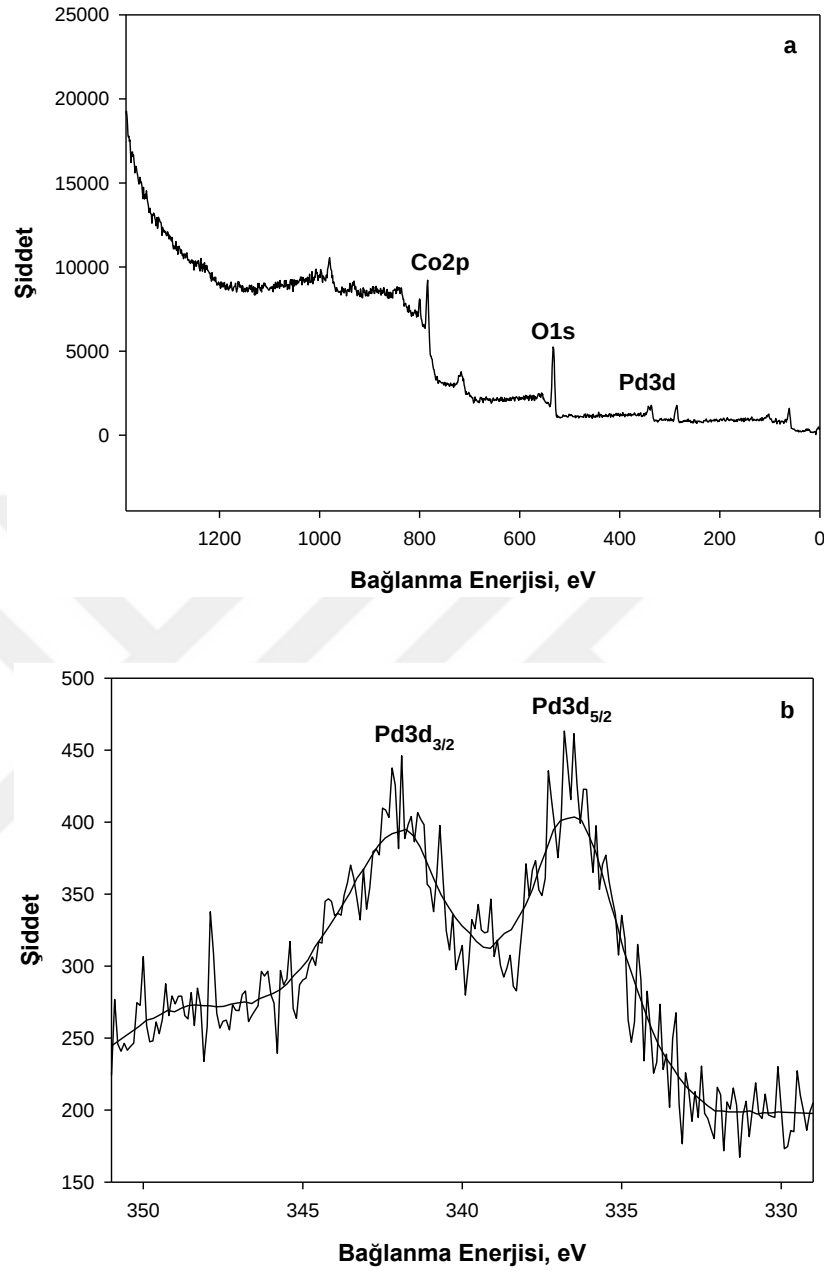
Şekil 4.19. (devam)



Şekil 4.19. Ru-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ru 3p spektrumu (c) Ru 3d spektrumu

Şekil 4.19b'ye göre Ru için 3p_{3/2} ve 3p_{1/2}, 461,3 ve 483,5 eV'da Şekil 4.19c'ye göre 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} için sırasıyla 279,90 ve 284,07 eV'da dört ayrı pik gözlenmiştir (Morgan 2015).

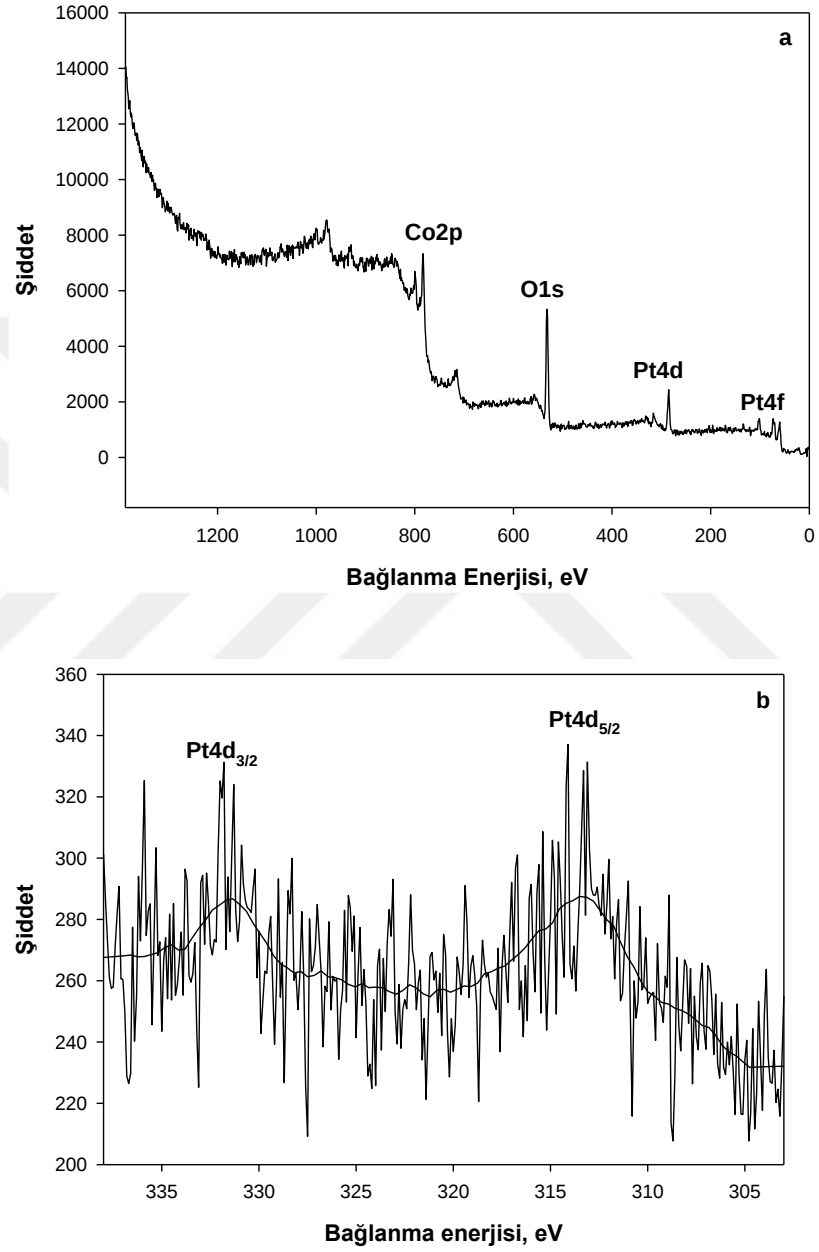
Şekil 4.20'de Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait genel XPS spektrumu ve Pd kısmi spektrumu verilmiştir.



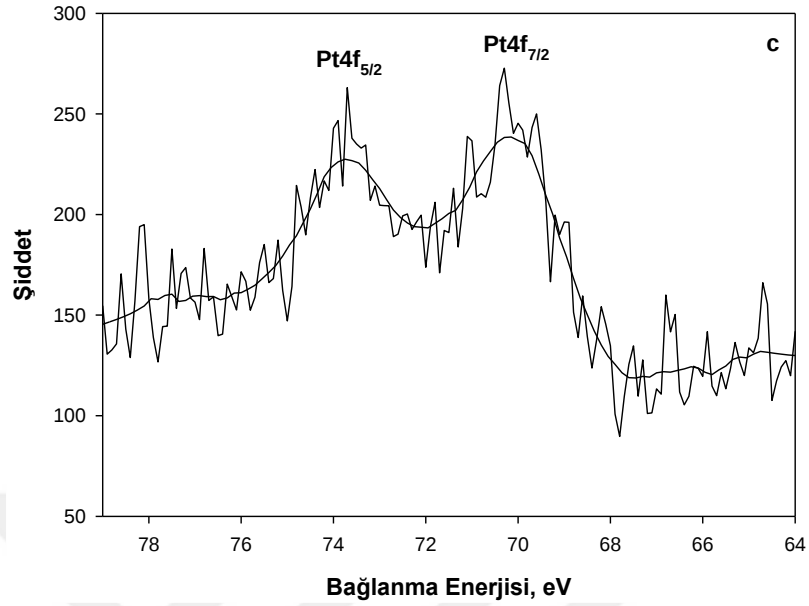
Şekil 4.20. Pd-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pd 3d spektrumu

Şekil 4.20b'ye göre Pd3d_{5/2} ve Pd3d_{3/2} spin orbit bileşenleri +2 oksidasyon durumundaki Pd varlığını gösterir. 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} çekirdek seviyeleri sırasıyla 336,7 eV ve 341,8 eV'de gözlemlenmiş ve paladyumun bir Pd (0) hali olarak mevcut olduğunu göstermiştir (Lazar *et al.* 2016).

Şekil 4.21’de Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait genel XPS spektrumu ve Pt kısmi spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.21. (devam)



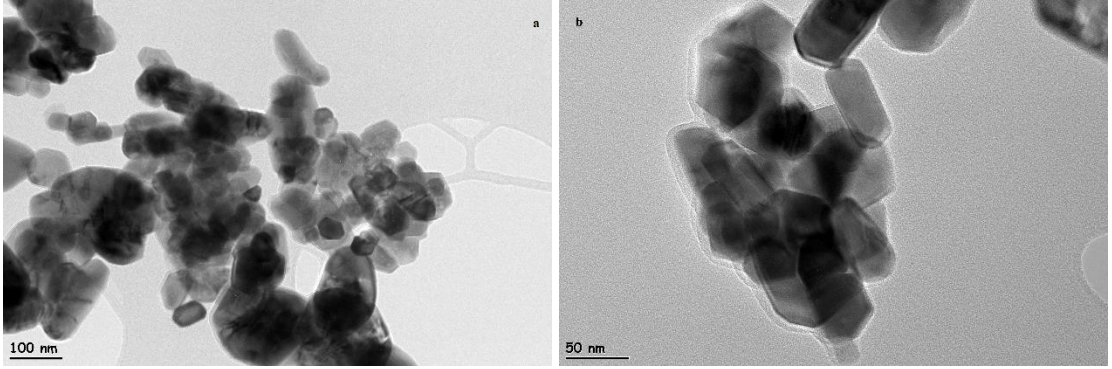
Şekil 4.21. Pt-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pt 4d spektrumu (c) Pt 4f spektrumu

Şekil 4.21b-c’de Pt yüklenmiş katalizör için verilen XPS spektrumlarına göre; Pt4d_{3/2} ve Pt4d_{5/2}’ye karşılık gelen pikler (Ding *et al.* 2013) ve 71,1 ve 74,2 eV’a karşılık gelen Pt4f_{7/2} ve Pt4f_{5/2} salınımları gözlenmiştir (Benaissi *et al.* 2009).

Alınan XPS sonuçlarına göre tüm metallerin destek mazlemesi üstüne yüklendiği görülmüştür.

4.3.1.e. TEM sonuçları

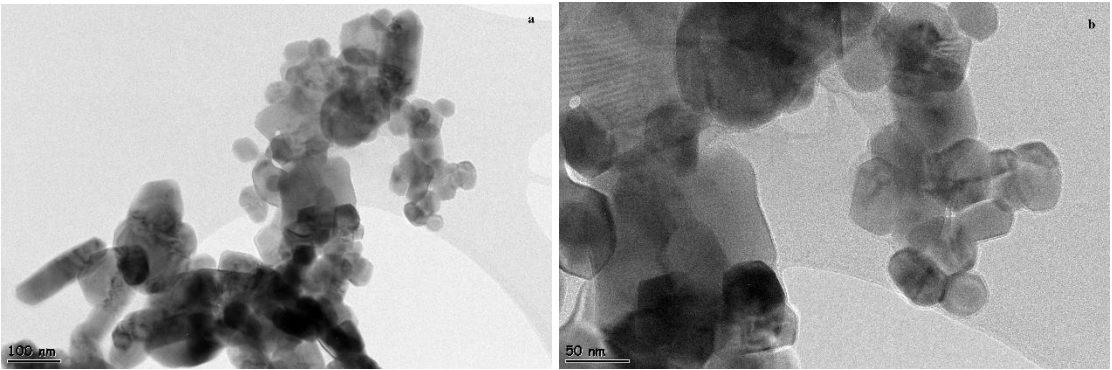
Şekil 4.22-4.26’da hazırlanan katalizörlere ait TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.22’de Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.22. Ni-Co₃O₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri

Ni-Co₃O₄ katalizörü için alınan TEM görüntülerine göre destek malzemesi üstünde iyi bir dağılım olmamış ve parçacıkların üst üste geldiği ve partikül sınırlarının tam belli olmadığı görülmüştür.

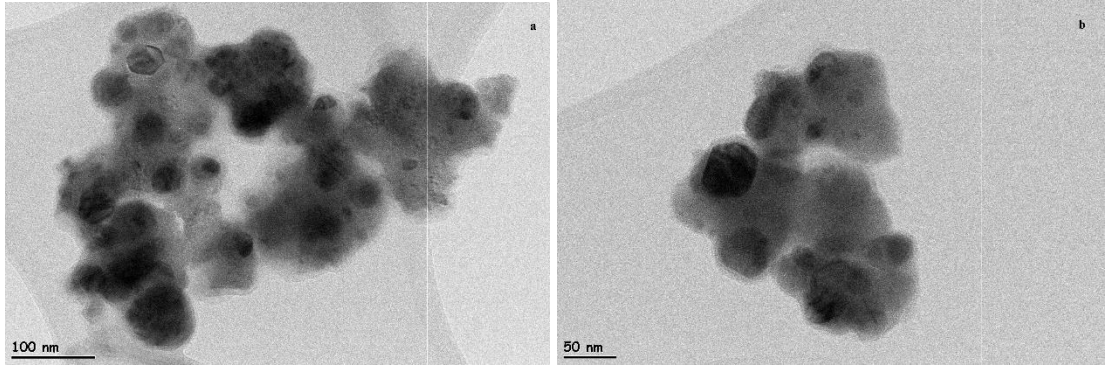
Şekil 4.23’de Co-Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.23. Co-Co₃O₄ katalizörü için (a) 200 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri

Co-Co₃O₄ katalizöründe de Ni-Co₃O₄ katalizöründeki duruma benzer bir şekilde kaba yığınlar şeklinde bir yapı gözlenmiştir.

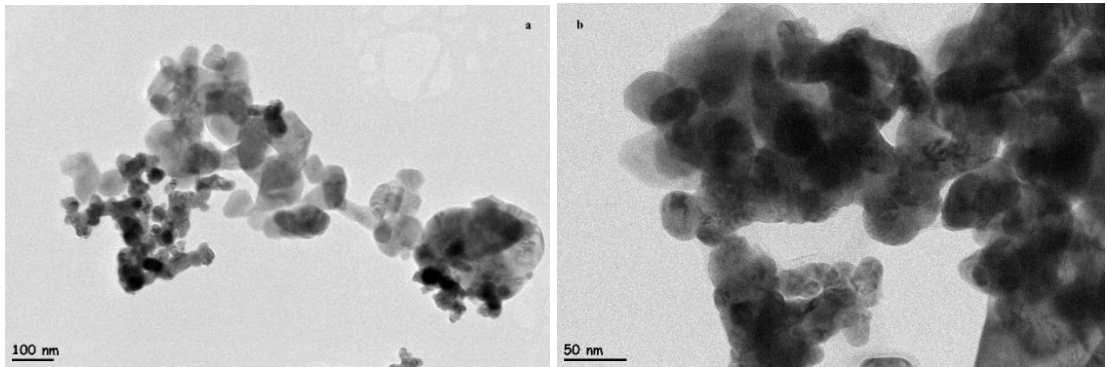
Şekil 4.24’de Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Ru-Co₃O₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri

Ru-Co₃O₄ katalizörü için XRD sonucuna göre belirlenen hcp Ru metal nanopartikülleri içeren karakteristik piklere paralel olarak alınan TEM görüntülerinde destek malzemesi üzerinde hegzagonal yapılar olduğu görülmüştür.

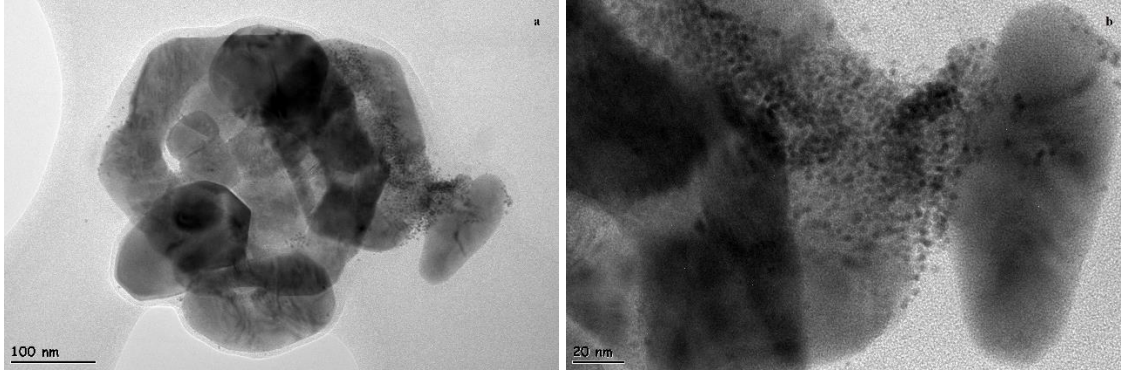
Şekil 4.25’de Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.25. Pd-Co₃O₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 50 nm’de alınan TEM görüntüleri

Pd-Co₃O₄ katalizörü için de Ni ve Co ile hazırlanan katalizörlere benzer bir şekilde parçacık oluşumlarının etrafı bir katmanla sıvanmış bir görünüme sahip üst üste yığılmış adalar şeklinde bir dağılım elde edilmiştir.

Şekil 4.26’da Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.26. Pt-Co₃O₄ katalizörü için (a) 100 nm’de (b) 20 nm’de alınan TEM görüntüleri

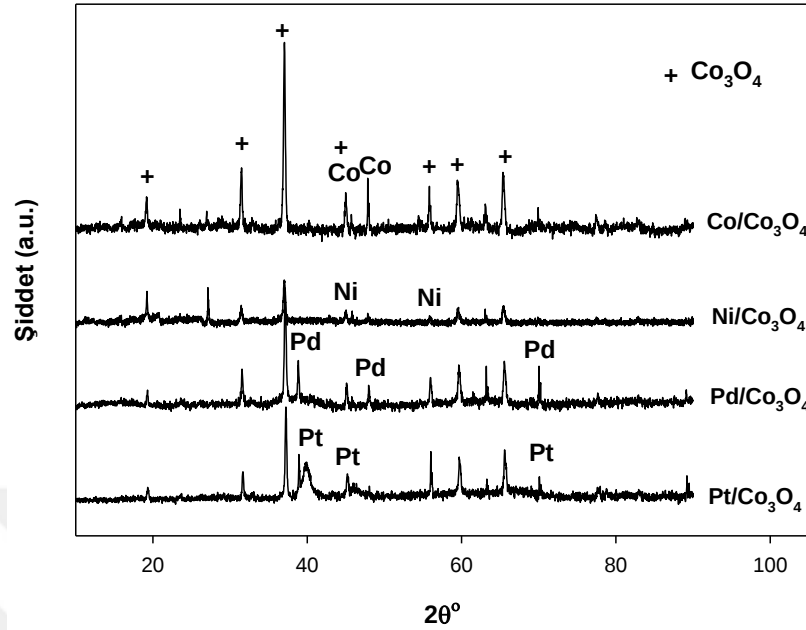
Diğer katalizörlerden elde edilen görüntülerin aksine Pt-Co₃O₄ için alınan TEM görüntülerinde destek malzemesi üzerine yüklenmiş küçük boyutlu partiküller gözlenmiştir. Bu durum katalizörler için XRD pikleri kullanılarak hesaplanan ortalama partikül boyutu sonuçlarını doğrulamıştır.

4.3.2. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları

Bu bölümde saçtırma yöntemi ile hazırlanan Ni, Co, Pd ve Pt katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

4.3.2.a. XRD sonuçları

Şekil 4.27’de hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.27. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait XRD sonuçları

Katalizörler için alınan XRD sonuçlarına göre Co'a ait (002), (101) ve (110) pikleri (Vargas *et al.* 2015), Ni(111) ve Ni(200) düzlemlerine karşılık gelen düşük şiddetteki kırınım pikleri (Geng *et al.* 2007), Pd'a ait (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen (Liu *et al.* 2010) üç difraksiyon piki ve Pt'e ait (111), (200) ve (220) düzlemlerine (Du *et al.* 2013) karşılık gelen difraksiyon pikleri gözlenmiştir.

Alınan XRD sonuçlarına göre katalizörlerin ortalama partikül boyutları, her bir katalizör için Scherrer denklemi kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Scherrer denklemi ile yapılan hesaplama göre katalizörlerin ortalama partikül boyutları

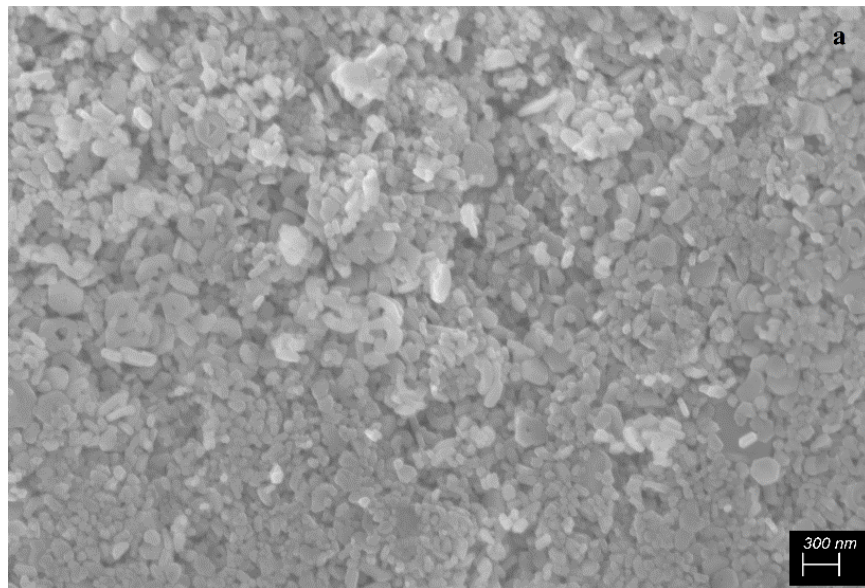
Katalizörün ismi	Ortalama partikül boyutu, nm
Ni	25,0
Co	21,4
Pd	33,9
Pt	9,5

Çizelge 4.3'e göre mikrodalga ısıtma yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi en düşük ortalama partikül boyutu Pt katalizöründe gözlenmiştir. Tüm katalizörler içinde en yüksek partikül boyutuna sahip katalizör, saçtırma yöntemi ile hazırlanan Pd katalizörü olmuştur. Bu durum Pd katalizörü için alınan ara kesit SEM görüntüsüyle de uyum içindedir. Ayrıca mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde destek malzemesi Co_3O_4 'ün ortalama partikül boyutundan (20,9 nm) daha düşük partikül boyutları elde edilmişken, saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde Pt katalizör hariç diğer üç katalizörde daha yüksek ortalama partikül boyutları gözlenmiştir. Bu durum katalizör aktivitelerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur.

4.3.2.b. SEM-EDS sonuçları

Şekil 4.28-4.32 arasında destek malzemesi olan Co_3O_4 peletine ve onun üstüne saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait SEM görüntüleri ve EDS sonuçları verilmiştir. Katalizörlere ait SEM görüntüleri yüzeyden ve kaplamaların gözlenebilmesi için ara kesitlerden alınmıştır.

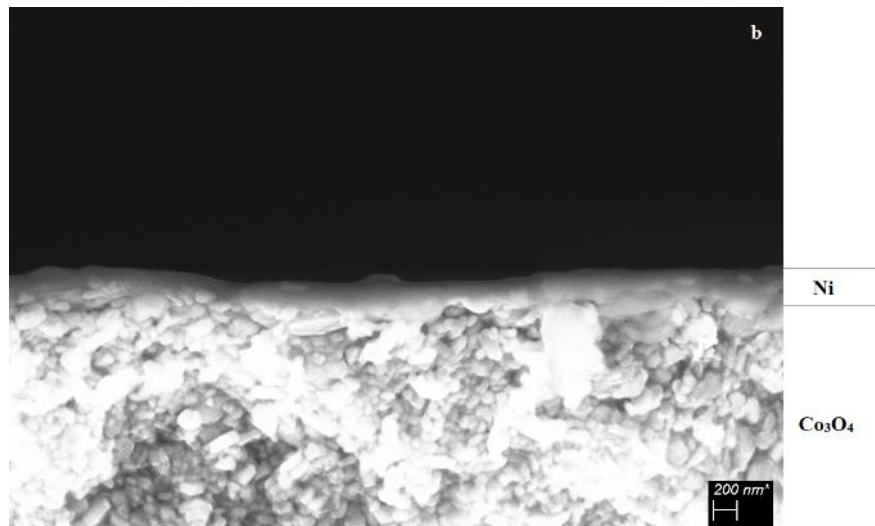
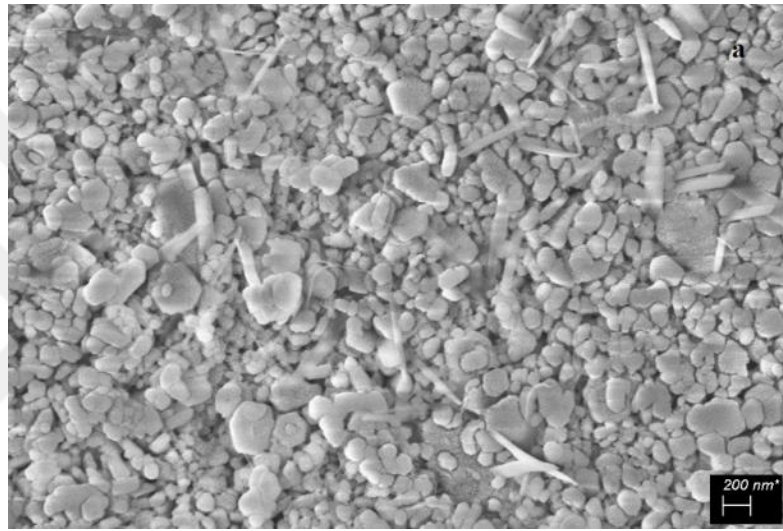
Şekil 4.28'de Co_3O_4 peletine ait SEM görüntüsü verilmiştir.



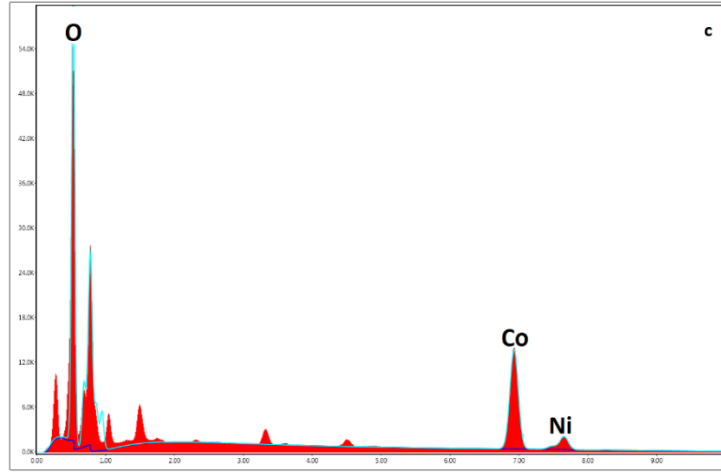
Şekil 4.28. Sade Co_3O_4 peletine ait SEM görüntüsü

Sade Co_3O_4 peleti için alınan SEM görüntüsünde toz haldeki Co_3O_4 'e ait SEM görüntüsüne benzer morfolojik yapı gözlenmiştir. Bu durum pelet haline getirilen Co_3O_4 destek malzemesinin morfolojisinde büyük bir değişim olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.29'da Ni- Co_3O_4 katalizörüne ait yüzey ve ara kesit SEM görüntüleri ile EDS sonucu verilmiştir.



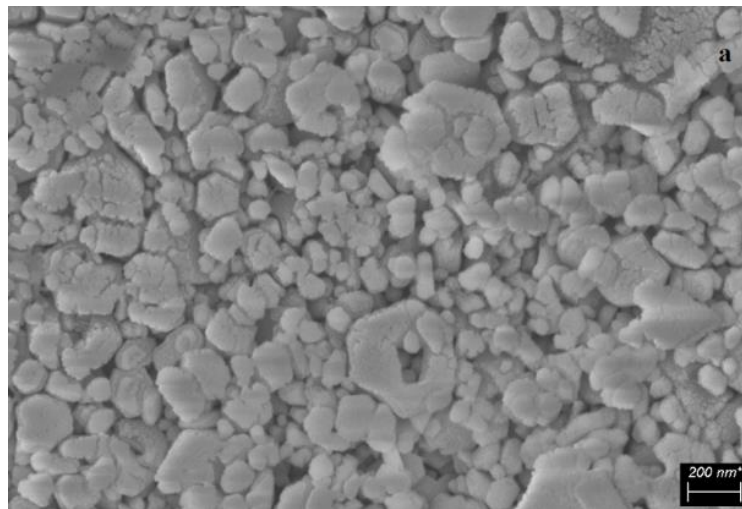
Şekil 4.29. (devam)



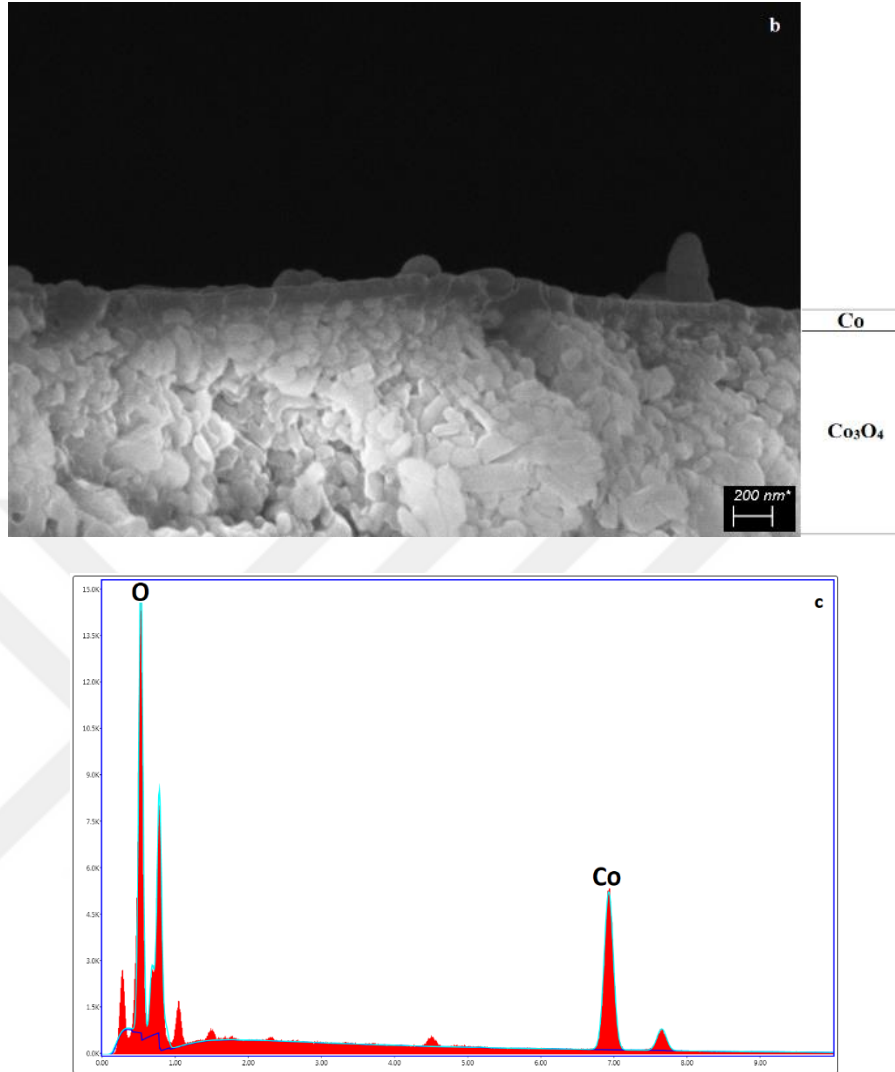
Şekil 4.29. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu

Ni-Co₃O₄ katalizörü için alınan yüzey SEM görüntüsüne göre homojenliği düşük yapılar elde edilmiştir. Şekil 4.29b’de verilen ara kesit görüntüsünde ise Co₃O₄ üstünde Ni kaplama açıkça gözlenmiştir. Kaplama kalınlığı 267,4 nm olarak ölçülmüştür. Ancak EDS spektrumunda Ni piki düşük şiddette gözlenmiştir. Çizelge 4.4’de kütlece % metal miktarı verilmiştir.

Şekil 4.30’da Co-Co₃O₄ katalizörüne ait yüzey ve ara kesit SEM görüntüleri ile EDS sonucu verilmiştir.



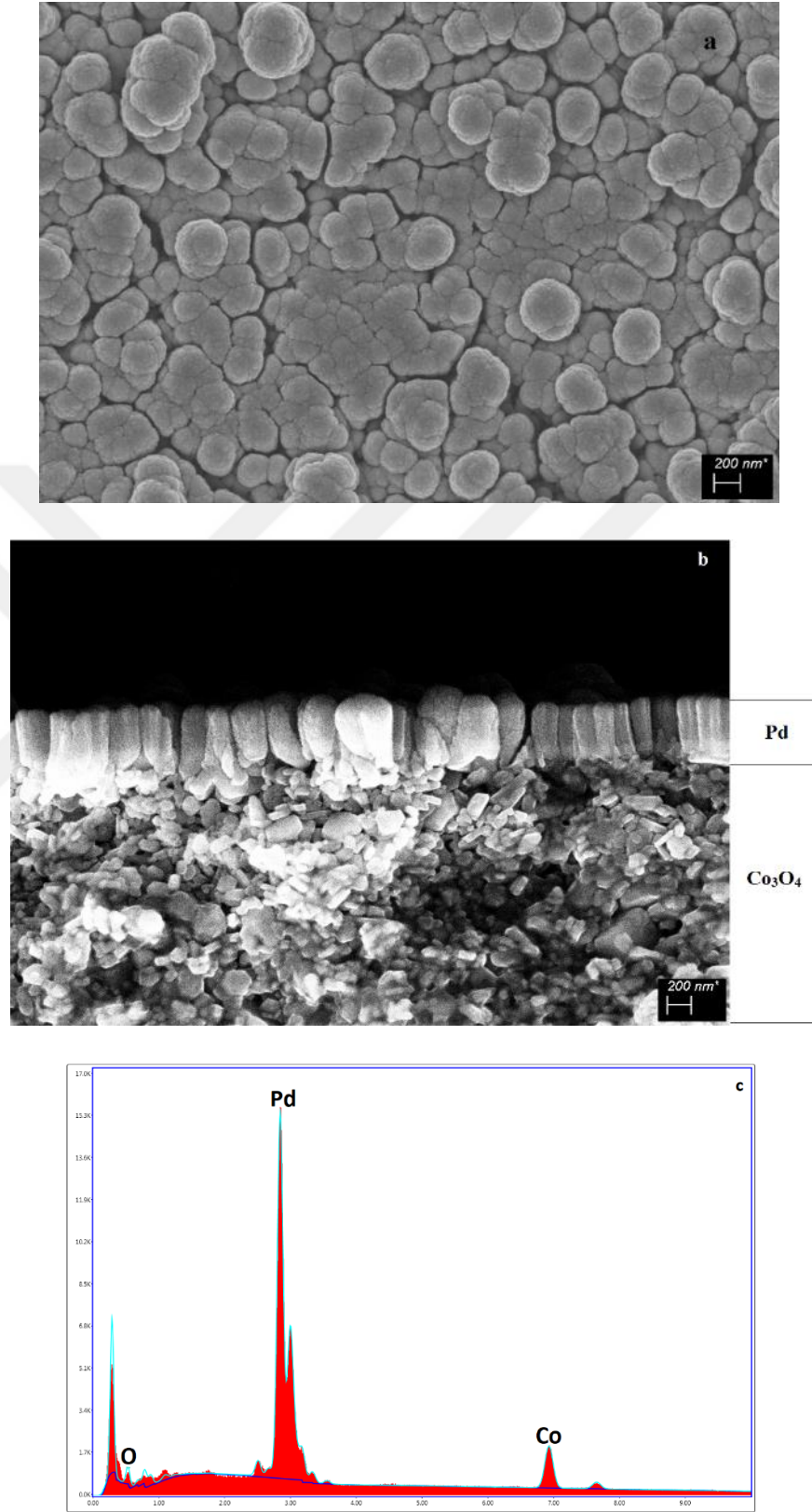
Şekil 4.30. (devam)



Şekil 4.30. Co- Co_3O_4 katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu

Co- Co_3O_4 katalizörü için de Ni- Co_3O_4 katalizöründe olduğu gibi homojen olmayan yapılar elde edilmiştir. Şekil 4.30b’de verilen ara kesit görüntüsüne göre kaplama kalınlığı 115,3 nm olarak ölçülmüştür. EDS sonucuna göre Co piki gözlenmiş ve Çizelge 4.4’de kütlece % metal miktarı verilmiştir.

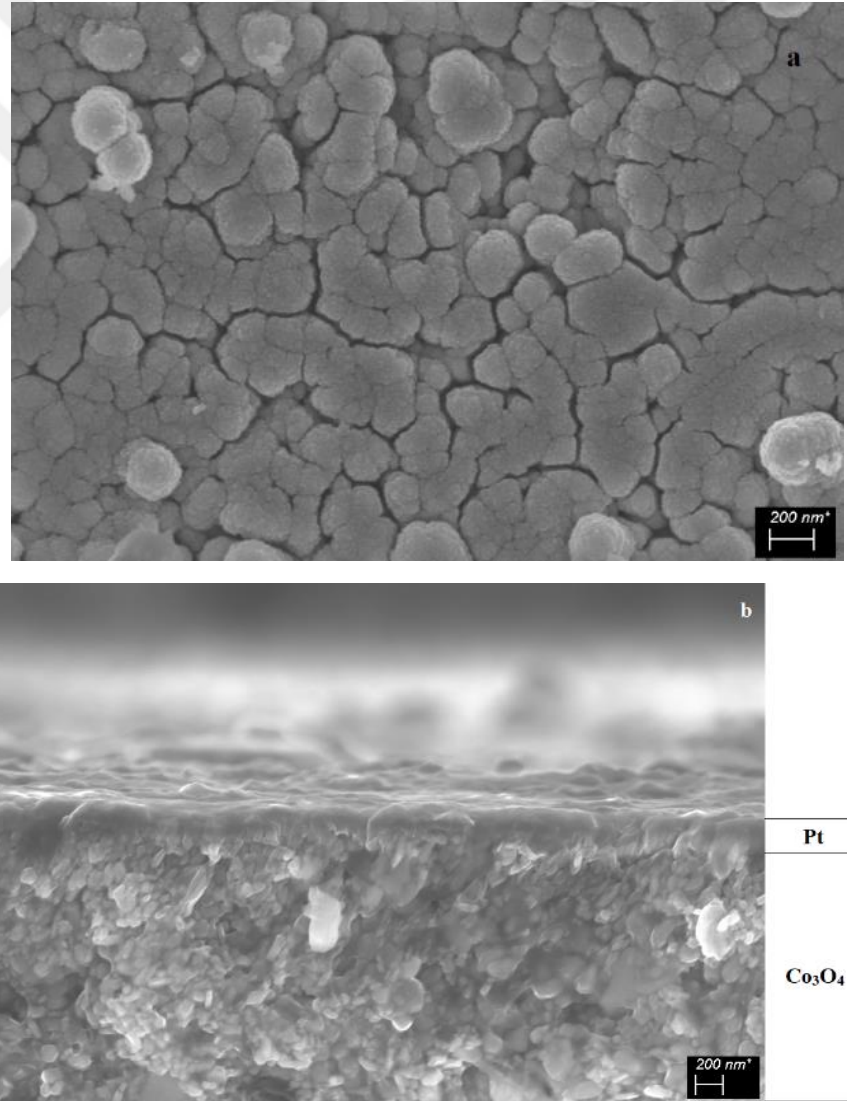
Şekil 4.31’de Pd- Co_3O_4 katalizörüne ait yüzey ve ara kesit SEM görüntüleri ile EDS sonucu verilmiştir.



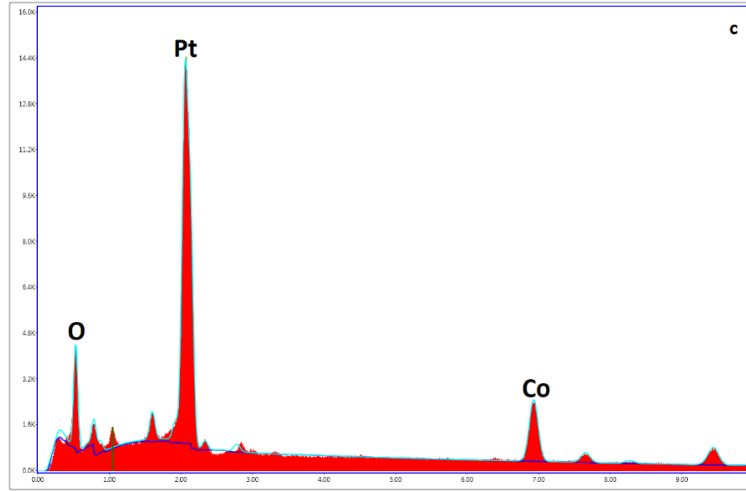
Şekil 4.31. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu

Pd-Co₃O₄ katalizörü için alınan yüzey SEM görüntüsünde homojen yapıda partiküllerin olduğu görülmüştür. Alınan ara kesit görüntüsünde Co₃O₄ destek malzemesi üstünde Pd yapılarının homojen bir şekilde büyüdüğü gözlenmiştir. Kaplama kalınlığı 495,8 nm olarak ölçülmüştür. Pd piki EDS sonucunda açıkça gözlenmiş ve Çizelge 4.4’de kütlece % metal miktarı verilmiştir.

Şekil 4.32’de Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait yüzey ve ara kesit SEM görüntüleri ile EDS sonucu verilmiştir.



Şekil 4.32. (devam)



Şekil 4.32. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait a) yüzey SEM görüntüsü b) ara kesit SEM görüntüsü c) EDS sonucu

Pd-Co₃O₄ katalizörüne benzer şekilde Pt-Co₃O₄ katalizörü için de homojen partikül yapıları oluşmuştur. Kaplama kalınlığı 285,5 nm olarak ölçülmüştür. Alınan EDS sonucuna göre Pt piki açıkça gözlenmiştir. Çizelge 4.4’de Pt’e ait kütlece % metal miktarı verilmiştir.

Çizelge 4.4’de Ni, Co, Pd ve Pt ile kaplanan katalizörlere ait EDS sonuçlarına göre kütlece % madde miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Katalizörler için alınan EDS sonuçlarına göre kütlece % madde miktarları

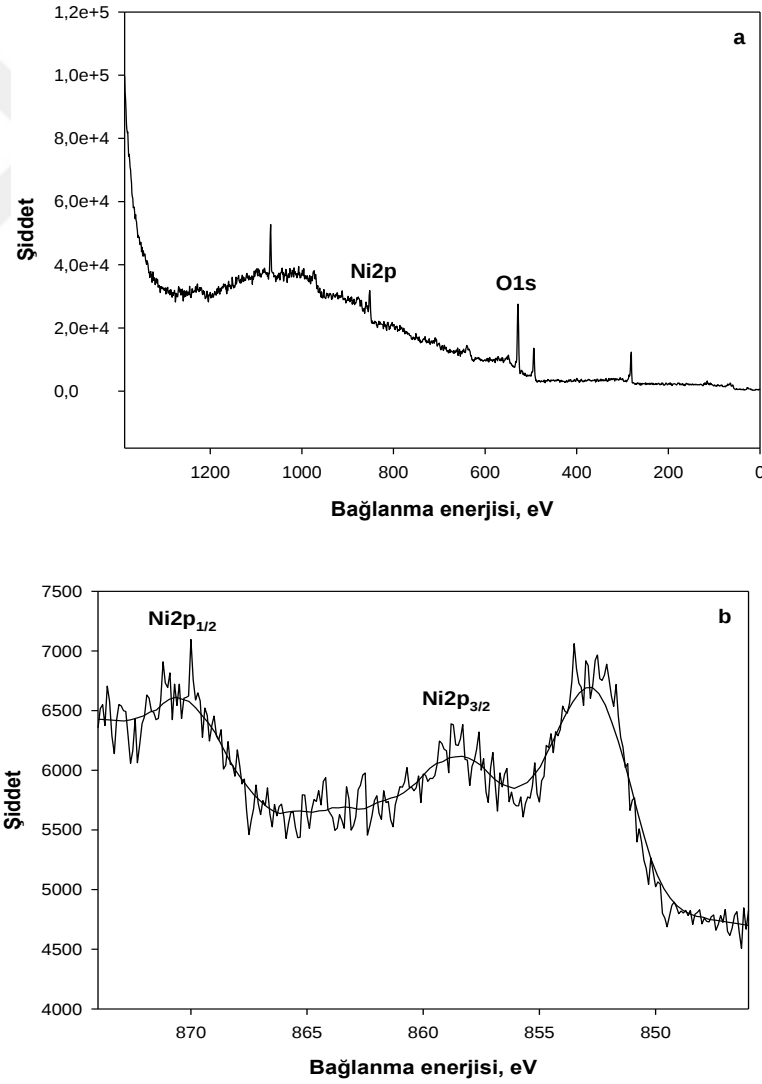
Katalizör	% Kütlece				
	O	Co	Ni	Pd	Pt
Co/Co ₃ O ₄	19,3	80,7			
Ni/Co ₃ O ₄	41,1	56,9	2,1		
Pd/Co ₃ O ₄	3,2	27,2		69,6	
Pt/Co ₃ O ₄	9,0	33,7			57,4

Çizelge 4.4’e göre Co, Pd ve Pt için kütlece % değerleri Ni metaline göre daha yüksektir. Bu durum Ni metali için 20 dk kaplama süresi ve 20 mA kaplama akımının yeterli olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ni metali için daha yüksek yüzdelere elde edilebilmesi için kaplama süresi uzatılabilir veya daha yüksek akım değerlerinde

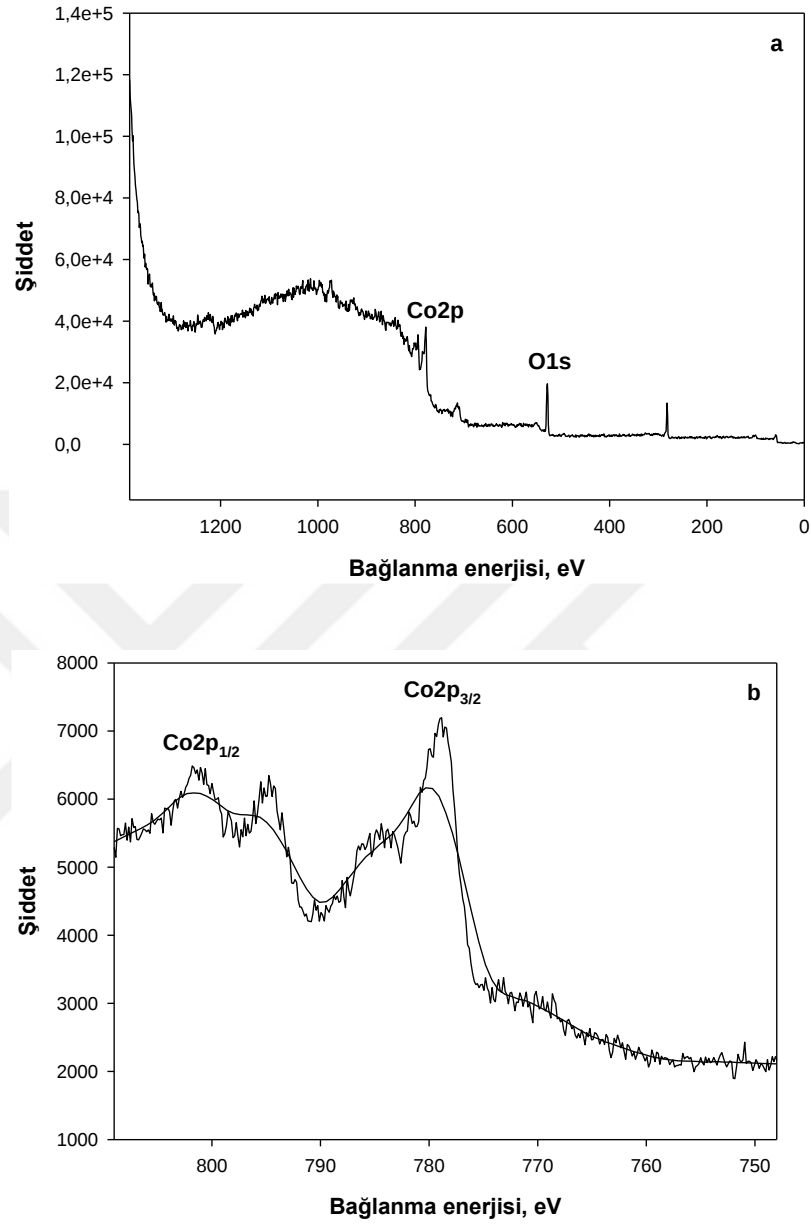
kaplamalar yapılabilir. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi en düşük katalizör %'si Ni metalinde gözlenmiştir. Bunun sonucunda Ni katalizörün diğer katalizörlerden farklı şartlarda hazırlanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

4.3.2.c. XPS sonuçları

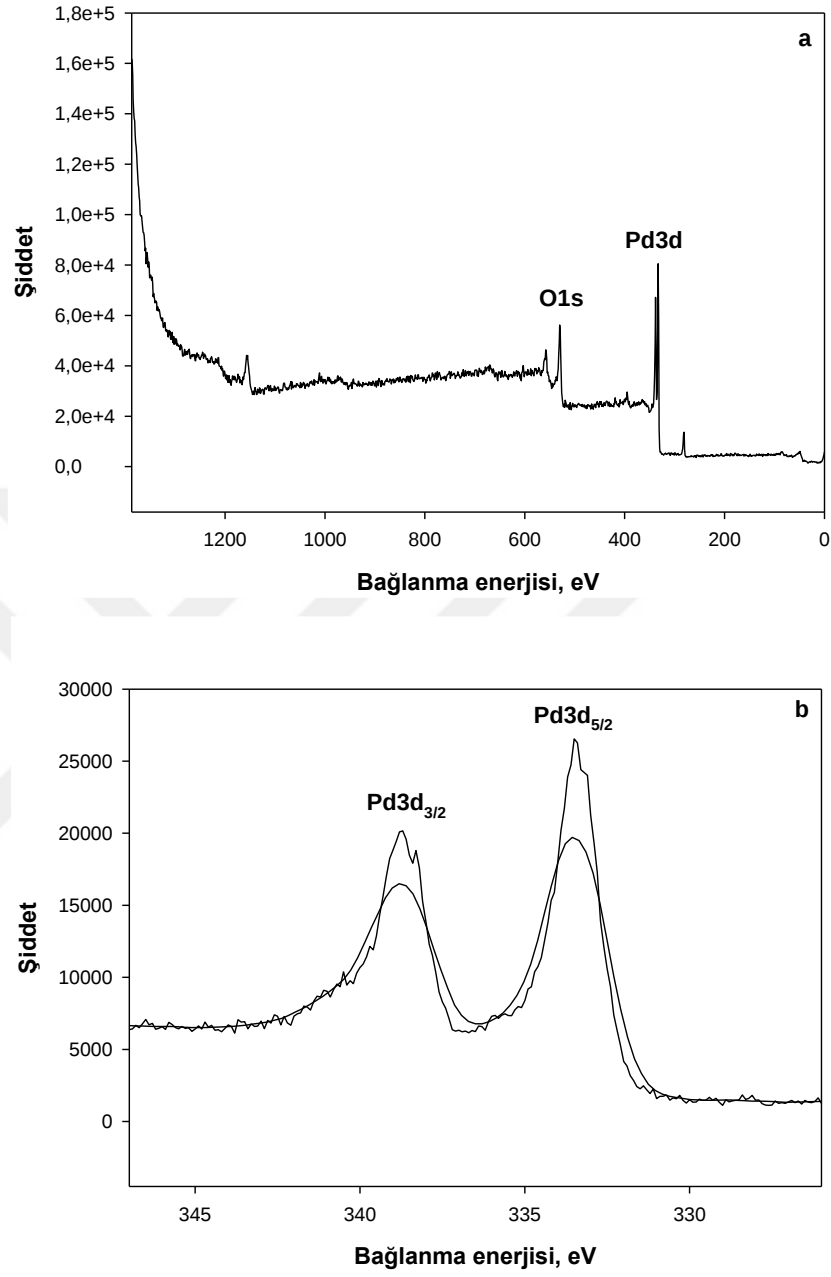
Şekil 4.33-4.36 arasında hazırlanan katalizörlere ait genel ve kısmi XPS spektumları verilmiştir.



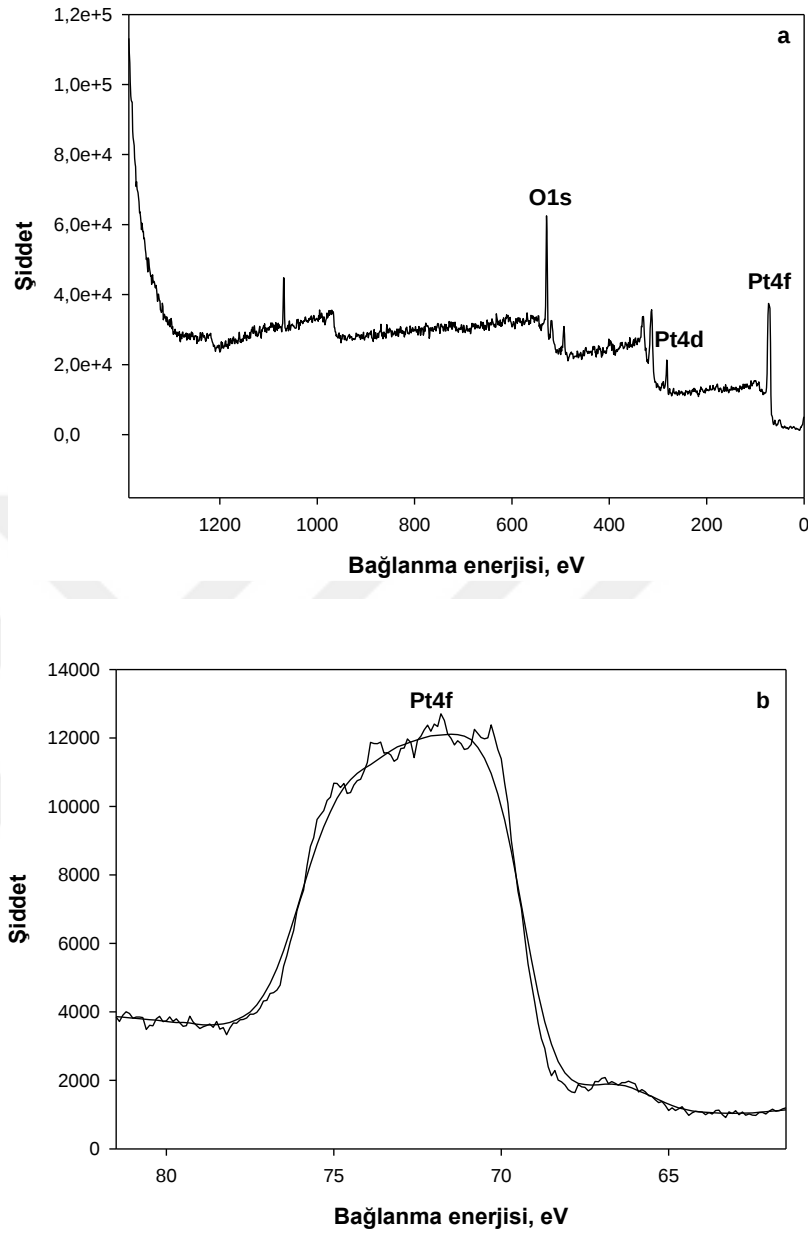
Şekil 4.33. Ni-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Ni 2p spektrumu



Şekil 4.34. Co-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Co 2p spektrumu



Şekil 4.35. Pd-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pd 3d spektrumu



Şekil 4.36. Pt-Co₃O₄ katalizörü için (a) genel XPS spektrumu (b) Pt 4f spektrumu

Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için alınan XPS sonuçlarında mikrodalga-ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, Ni2p_{1/2}, Ni2p_{3/2}, Pd3d_{3/2}, Pd3d_{5/2} ve Pt 4f pikleri gözlenmiştir.

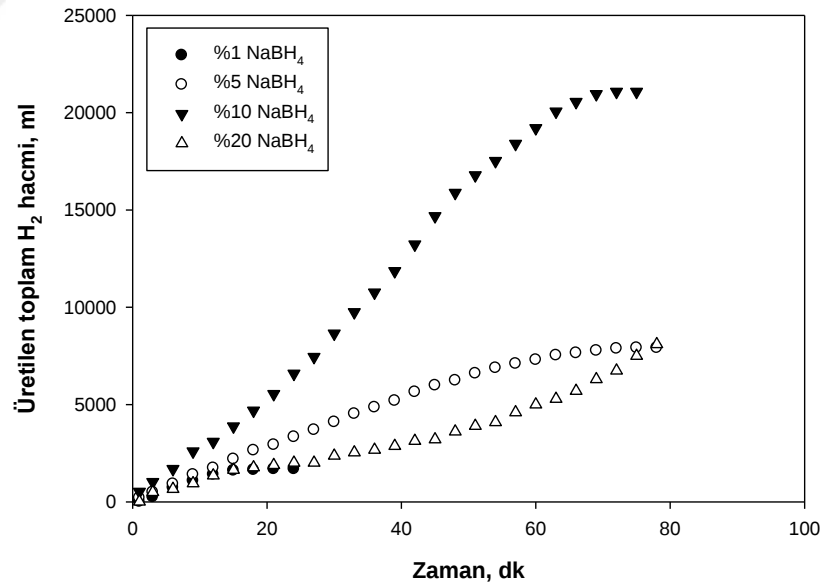
4.3.3. Tüm katalizörler için hidrojen üretim sonuçları

Bu bölümde hazırlanan tüm katalizörlere ait, değişen deney parametrelerine göre zamana karşı üretilen hidrojen miktarı grafikleri ve hidrojen üretim hızları verilmiştir.

4.3.3.a. NaBH₄ başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi

NaBH₄ başlangıç derişiminin etkisi, mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Ru-Co₃O₄ katalizörü kullanılarak ve diğer parametreler sabit tutularak ağırlıkça %1-20 NaBH₄ aralığında incelenmiştir. Katalizör miktarı 0,05 g alınmıştır.

Şekil 4.37’de farklı NaBH₄ derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.37. Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait %1 NaOH ve farklı miktarlarda NaBH₄ içeren çözeltiler için zamana karşı hidrojen üretim miktarları

Şekil 4.37’de verilen sonuçlara göre %10 NaBH₄ başlangıç derişiminde en iyi hidrojen üretim sonucu alınmış ve %20 başlangıç derişiminde hidrojen üretiminin düştüğü ve deney sırasında çözeltilerde köpüklenmenin arttığı gözlenmiştir. Literatürde yapılan bir

çalışmada Ru katalizör için ağırlıkça %1-12-13-31 oranlarında alınan NaBH_4 'ün etkisi incelenmiş ve en düşük hidrojen üretimlerinin %1 ve %31 oranlarında olduğu bildirilmiştir. %12 ve 13 NaBH_4 içeren çözeltiler için alınan sonuçlar birbirine yakın olmakla birlikte en iyi sonuç ağırlıkça %12 NaBH_4 ile elde edilmiştir (Hung *et al.* 2008). Artan NaBH_4 başlangıç derişimiyle çözeltinin viskozite ve alkalitesi artmaktadır. Bu iki faktörden dolayı NaBH_4 'ün katalizör yüzeyine kütle transferi sınırlanır. Ayrıca konsantre çözeltilerin pH değerindeki artış, hidrojen üretimindeki azalmaya neden olan stabiliteyi arttırıcı etki göstermektedir (Özdemir 2015). Bu sebepten %20 NaBH_4 konsantrasyonunda hidrojen üretim hızında düşüş gözlenmiştir.

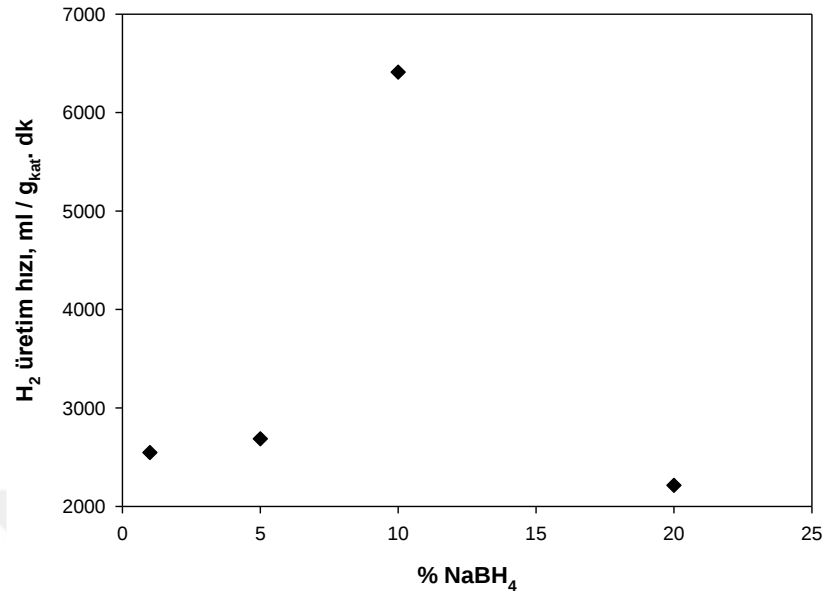
Tez çalışması kapsamında yapılan tüm deneylerde hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafik edilmiş ve grafiklerde hidrojen üretiminin doğrusal olarak değiştiği bölgelerin eğimi alınarak birim katalizör başına hidrojen üretim hızları hesaplanmıştır (EK-2).

Çizelge 4.5'de farklı NaBH_4 başlangıç derişimleri için hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ru- Co_3O_4 katalizörü için farklı NaBH_4 başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değişimi

C_{NaBH_4} (%)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Denklem	r_{H_2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	$y = 127,31x - 116,32$ $R^2 = 1$	2546
5	25	$y = 134,36x - 232,87$ $R^2 = 0,998$	2687
10	25	$y = 325,72x - 634,44$ $R^2 = 0,9893$	6514
20	25	$y = 110,65x - 44,197$ $R^2 = 0,9991$	2213

Şekil 4.38'de ise farklı NaBH_4 başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değişimler grafik edilmiştir.

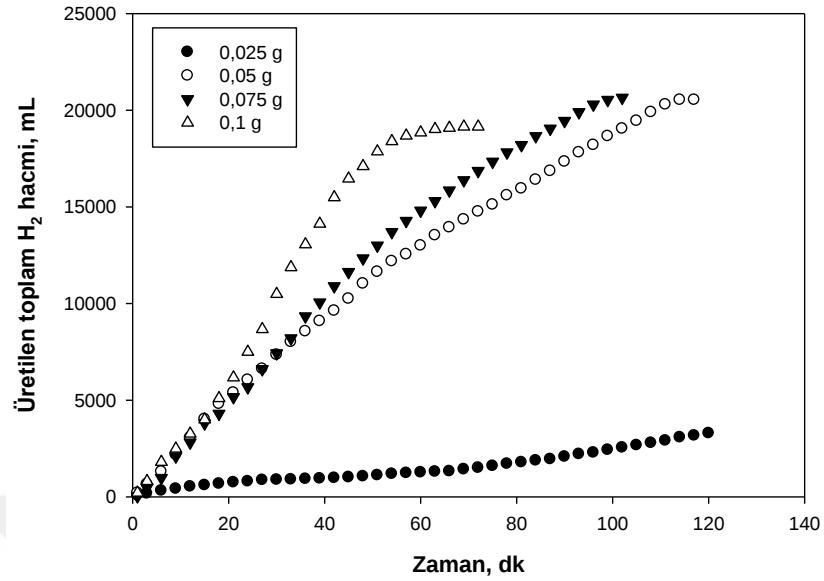


Şekil 4.38. Ru-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaBH₄ başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

En yüksek hidrojen üretim hızı %10 NaBH₄ başlangıç derişiminde elde edilmiştir. Bu sebepten tez çalışması kapsamındaki tüm deneylerde NaBH₄ başlangıç derişimi ağırlıkça %10 değerinde sabit tutulmuştur. Tüm deneyler için çözelti miktarı 100 g olarak alınmıştır. Ağırlıkça %10 NaBH₄ kullanıldığında elde edilmesi gereken teorik hidrojen hacmi ise 23666 ml olarak hesaplanmıştır (EK-3).

4.3.3.b. Katalizör miktarının etkisi

Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Pt-Co₃O₄ katalizörü kullanılarak 0,025-0,05-0,075 ve 0,1 mg olmak üzere 4 farklı oranda katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.39’da her bir katalizör miktarı için zamana karşı alınan hidrojen üretim miktarları verilmiştir.



Şekil 4.39. Farklı miktarlarda Pt-Co₃O₄ katalizörleri için ağırlıkça %1 NaOH içeren çözeltide zamana karşı hidrojen üretim miktarları

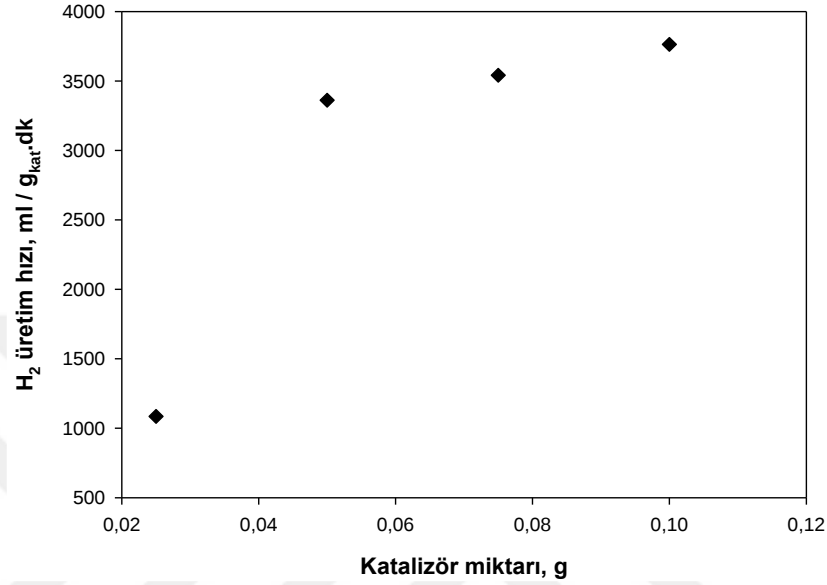
Şekil 4.39'a göre en düşük hidrojen üretim miktarı 0,025 g katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. 0,025 g katalizör kullanıldığında 170 dk'lık reaksiyon süresinde 5390 ml hidrojen üretimi olmuştur. En yüksek hidrojen üretim hacmi 20650 ml ile 0,05 g katalizör kullanıldığında elde edilmiştir.

Çizelge 4.6'da farklı katalizör miktarları için hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.6. Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hızlarının değişimi

Katalizör miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat.} . dk)
0,025	25	y=27,125x+160,19 R ² = 0,9897	1085
0,05	25	y=168,05x+930,14 R ² = 0,9978	3361
0,075	25	y = 265,61x - 400,33 R ² = 0,9985	3541
0,1	25	y = 376,34x - 925,39 R ² = 0,992	3763

Şekil 4.40’da ise farklı katalizör miktarları için hidrojen üretim hızındaki değişimler grafik edilmiştir.



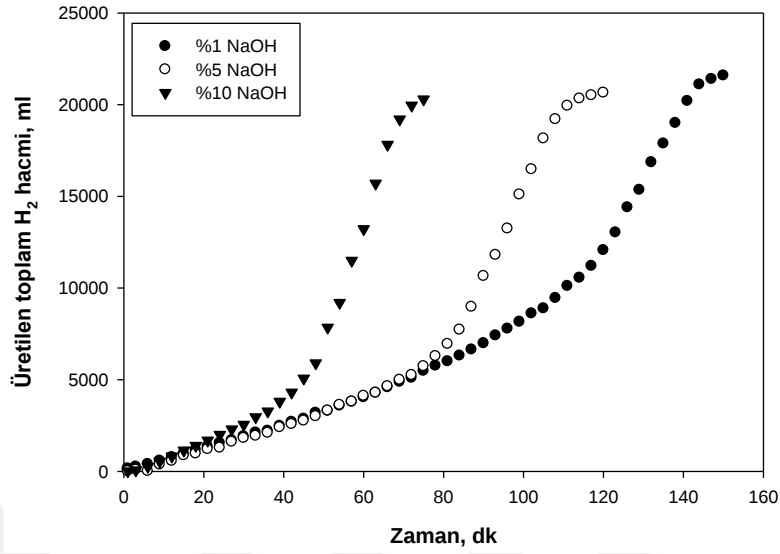
Şekil 4.40. Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı katalizör miktarlarında hidrojen üretim hızları

Kullanılan katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızında artış olmuştur. En yüksek hidrojen üretim hızı 0,1 g katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerle yapılan tüm deneylerde katalizör miktarı 0,05 g olarak sabit tutulmuştur.

4.3.3.c. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için NaOH başlangıç derişiminin etkisi

NaOH başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi için %1, %5 ve %10 olmak üzere üç farklı NaOH başlangıç derişimi belirlenmiştir.

Şekil 4.41’de Ni-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.41. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları

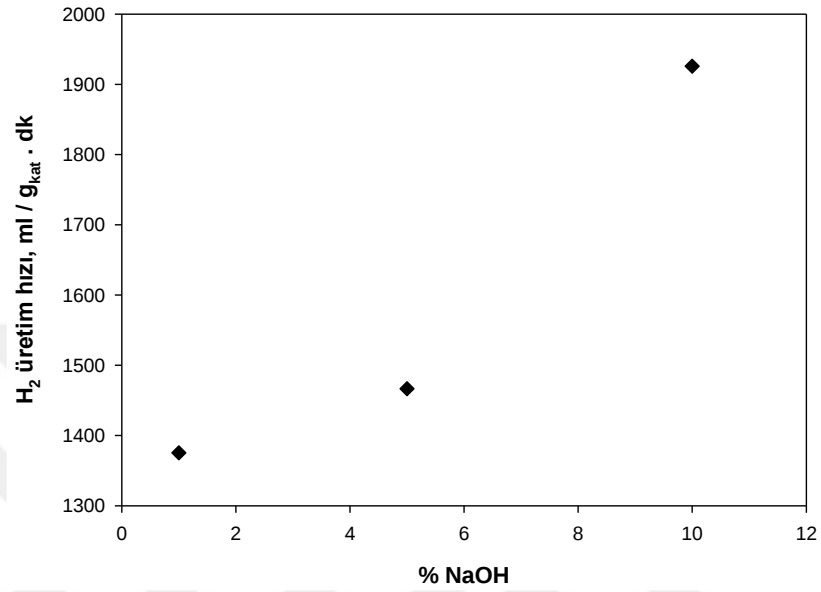
Şekil 4.41’den alınan sonuçlara göre Ni-Co₃O₄ katalizörü için artan NaOH miktarı ile hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir (Şahiner and Yaşar, 2013; Kılınç *et al.* 2017). Literatürde NaOH oranı artışının Ni ve Co bazlı katalizörlerde hidrojen üretim hızını olumlu etkilediği belirtilmektedir. Fakat bu olumlu etkinin sebebi tam olarak bilinmemekle birlikte, bu katalizörlerin hidroksit iyonu üzerine karmaşık bir yüzey reaksiyonu içerdiği düşünülmektedir (Şahin *et al.* 2014).

Çizelge 4.7’de Ni-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.7. Ni-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 68,767x - 79,972 R ² = 0,9947	1375
5	25	y = 73,337x - 319,07 R ² = 0,9928	1466
10	25	y = 96,297x - 271,09 R ² = 0,9959	1925

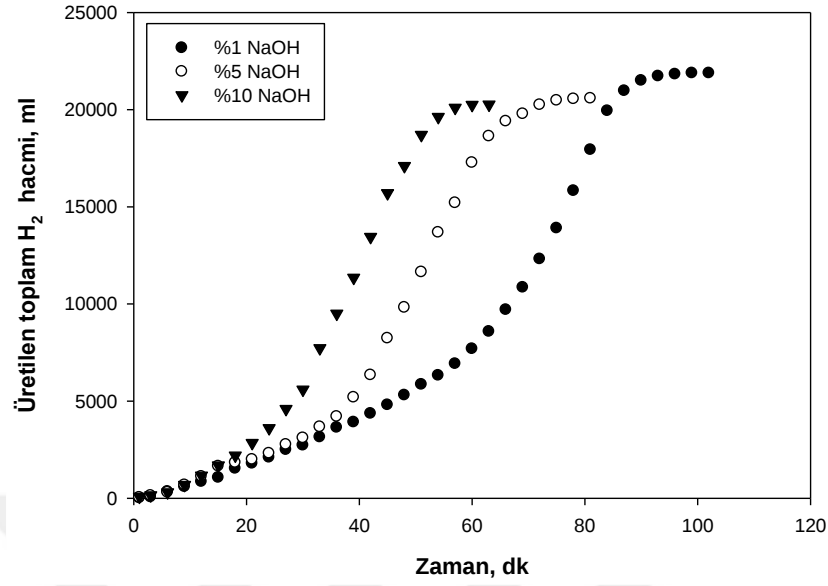
Şekil 4.42’de ise Ni-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.42. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

NaOH başlangıç derişimindeki artış ile birlikte hidrojen üretim hızlarında artış gözlenmiştir. %10 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızı 1925 ml/g_{kat}.dk olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.43’de Co-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.43. Co-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları

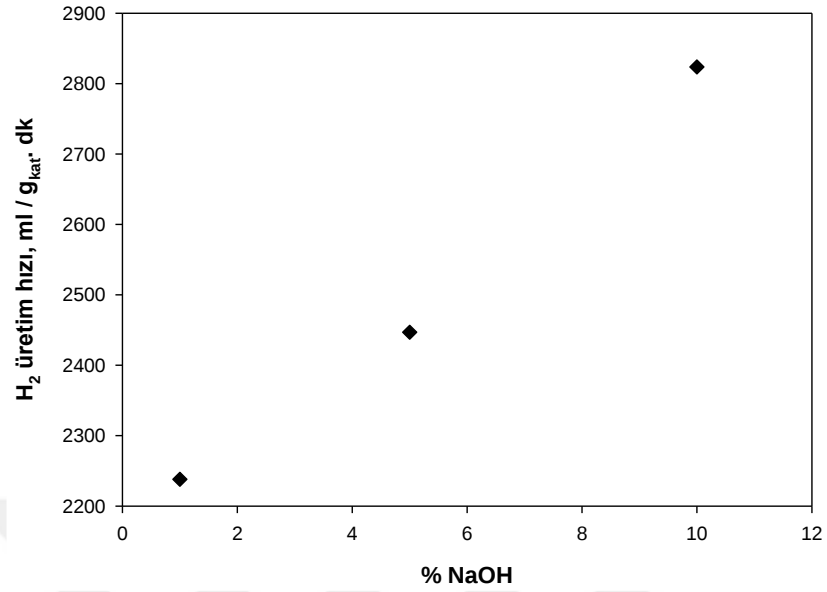
Ni-Co₃O₄ katalizörüne benzer şekilde Co-Co₃O₄ katalizöründe de NaOH başlangıç derişimi artışı reaksiyon hızını olumlu etkilemiştir. Bu durum literatür ile uyum göstermektedir (Li and Him 2012; Seven and Şahiner 2014; Şahin *et al.* 2015).

Çizelge 4.8’de Co-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.8. Co-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 111,9x - 431,53 R ² = 0,9936	2238
5	25	y = 122,34x - 309,68 R ² = 0,9949	2446
10	25	y = 141,18x - 271,6 R ² = 0,994	2823

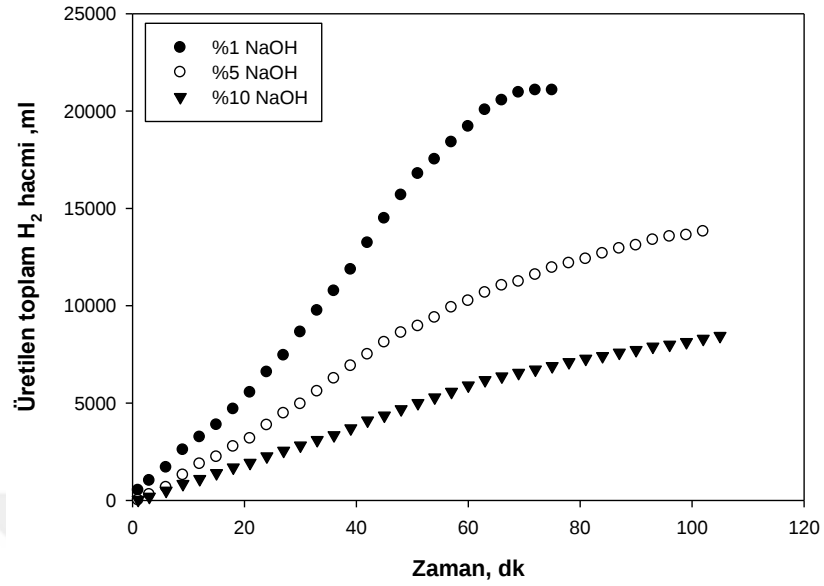
Şekil 4.44’de ise Co-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.44. Co-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

Co-Co₃O₄ katalizöründe %10 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızı 2823 ml/g_{kat}.dk olarak elde edilmiştir. Hidrojen üretim hızlarına göre Co katalizörün Ni katalizörden daha aktif olduğu görülmüştür.

Şekil 4.45’de Ru-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.45. Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları

Ni-Co₃O₄ ve Co-Co₃O₄ katalizörlerinin aksine Ru-Co₃O₄ katalizöründe NaOH başlangıç derişimi arttıkça hidrojen üretim hızında düşüş olmuştur. Hung ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Ru-Al₂O₃ katalizörü için ağırlıkça %1-5-10 NaOH oranlarında alınan sonuçlara göre NaOH oranı arttıkça hidrojen üretim hızı azalmıştır (Hung *et al.* 2008).

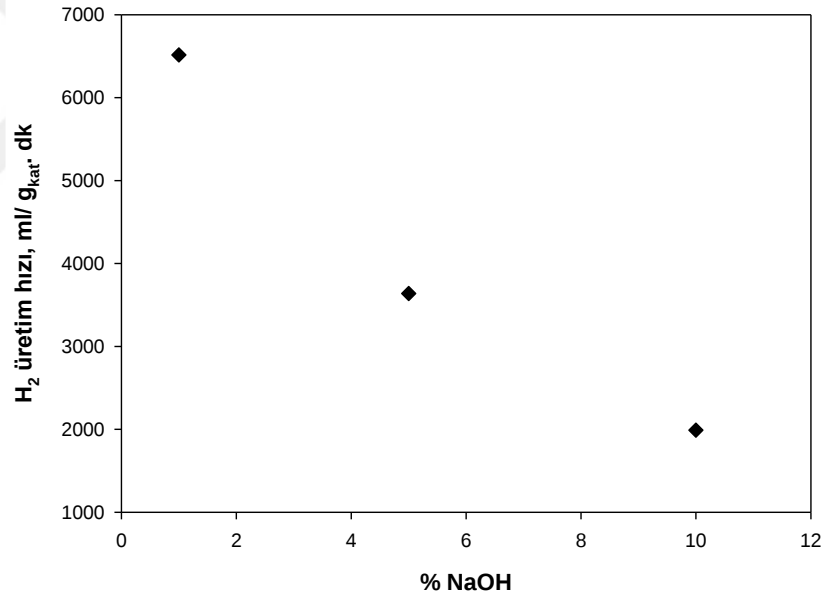
Literatürde yer alan bir diğer çalışmada Pt-LiCoO₂ ve Ru-LiCoO₂ katalizörleri ile yapılan deneylerde ağırlıkça %2-5-10-15-20 NaOH alınmış ve NaOH oranı arttıkça açığa çıkan hidrojen miktarı ve hidrojen üretim hızı düşmüştür. Her iki katalizör için, yüksek NaOH konsantrasyonunda reaksiyon yan ürünü olan NaBO₂'nin düşük çözünürlüğü ve suyun indirgenmiş aktivitesinden ötürü hidrojen üretimi azalmaktadır. Bu durum Ni ve Co bazlı katalizörler kullanıldığında elde edilen sonuçların tersidir.

Çizelge 4.9'da Ru-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ru-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 325,72x - 634,44 R ² = 0,9893	6514
5	25	y = 181,84x - 363,89 R ² = 0,9975	3636
10	25	y = 99,52x - 114,4 R ² = 0,9995	1990

Şekil 4.46'da ise Ru-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.

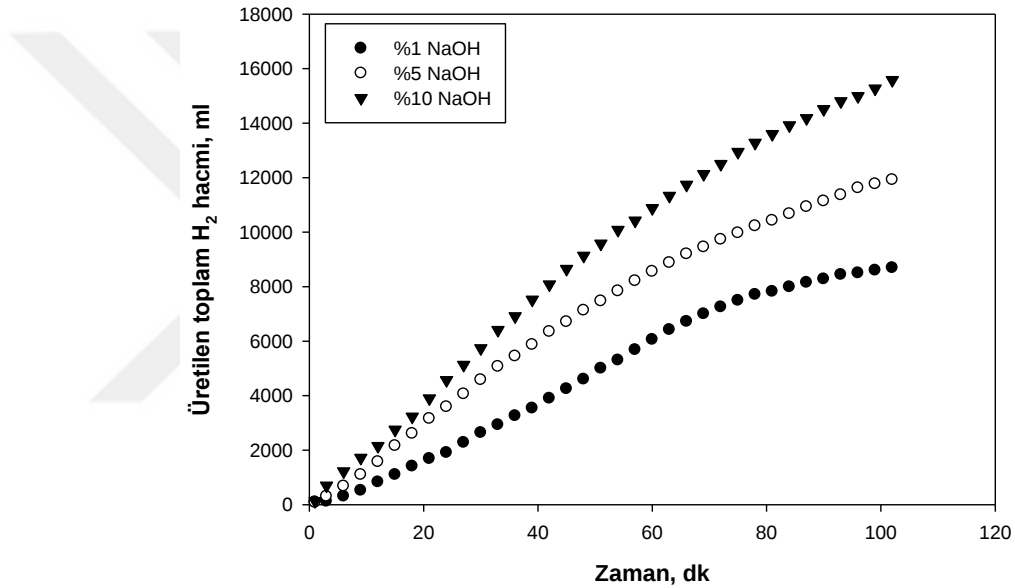


Şekil 4.46. Ru-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

Ru-Co₃O₄ katalizörü ile yapılan deneylerde NaOH başlangıç derişimi arttıkça hidrojen üretim hızı düşmüştür. NaBH₄'ün kendi kendine hidrolizinin, sudan ayrılan protonlar ile borhidrür iyonlarının reaksiyonu sonucu gerçekleştiği iyi bilinmektedir. Alkali çözeltide ise NaBH₄'ün yavaş gerçekleşen kendi kendine hidrolizi, katalizlenmiş BH₄⁻ hidrolizi için bir inhibitör olarak hareket eden proton konsantrasyonu ve hidroksit iyonlarının

indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (Liu *et al.* 2008). Bu sebepten artan NaOH konsantrasyonu hidrojen üretim hızında düşüşe sebep olmaktadır. Ru-Co₃O₄ katalizörü için %1 NaOH konsantrasyonunda tez çalışmasından elde edilen en yüksek hidrojen üretim hızı (6514 ml/g_{kat}.dk) elde edilmiştir.

Şekil 4.47’de Pd-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.47. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları

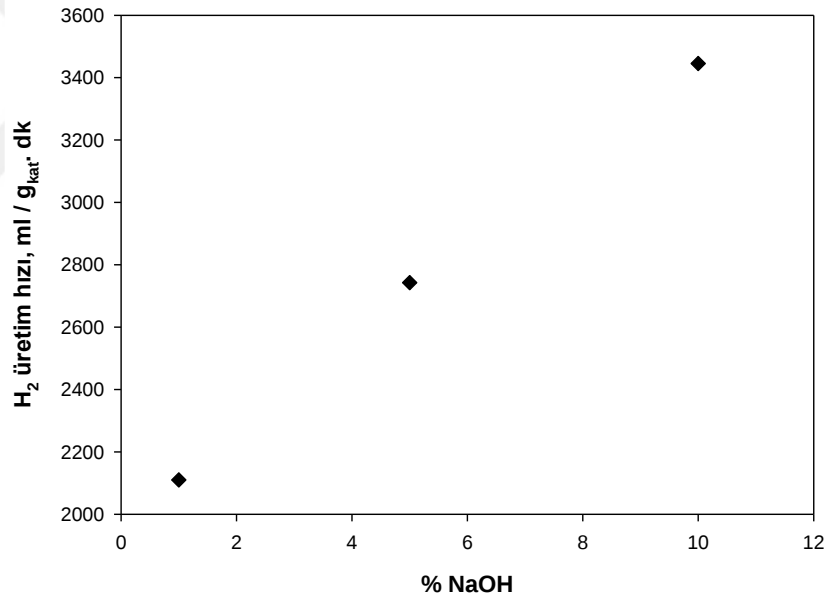
Pd-Co₃O₄ katalizörü için NaOH başlangıç derişimi arttıkça hidrojen üretim miktarı artmıştır.

Çizelge 4.10’da Pd-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.10. Pd-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 105,5x - 411,77 R ² = 0,9966	2109
5	25	y = 137,13x + 202,94 R ² = 0,9915	2742
10	25	y = 172,26x + 389,35 R ² = 0,9936	3445

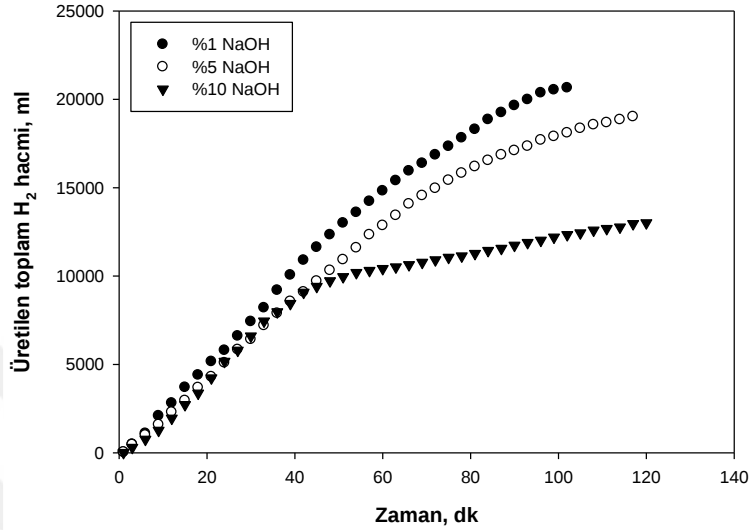
Şekil 4.48’de ise Pd-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.48. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

Şahin ve arkadaşları tarafından Pd metal kompleks katalizörü ile yapılan bir çalışmada %5 NaOH başlangıç derişiminde %1 NaOH başlangıç derişimine oranla daha yüksek hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Bu durumun olası nedeninin hidroksil iyonunun NaBH₄’ün hidrolizinde yer alması rapor edilmiştir (Şahin *et al.* 2016).

Şekil 4.49’da Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.49. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH miktarlarında zamana karşı hidrojen üretim miktarları

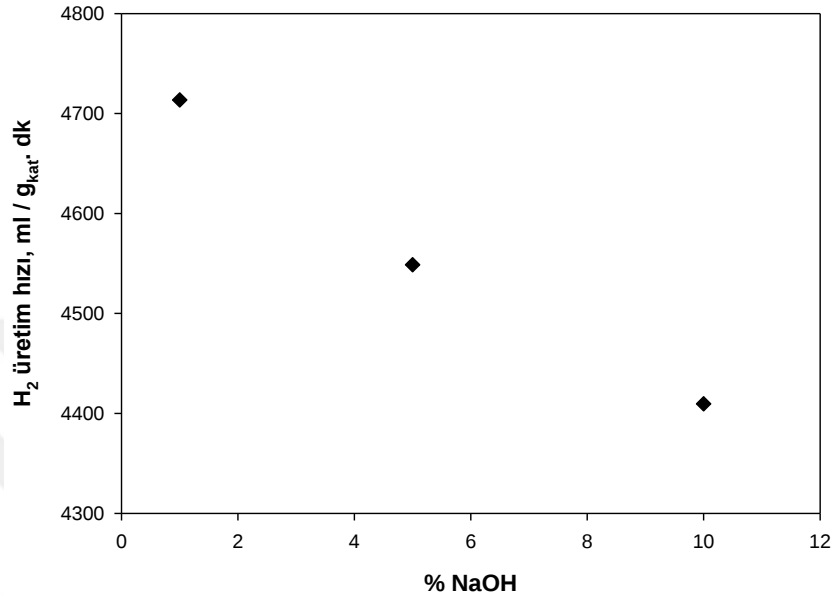
Pt-Co₃O₄ katalizöründe de Ru-Co₃O₄ katalizöründe olduğu gibi NaOH oranı arttıkça hidrojen üretim hızı azalmıştır. Daha yüksek NaOH konsantrasyonları reaksiyon için gerekli olan serbest su miktarını azaltmış ve bu nedenle de hidrojen üretim miktarı düşmüştür (Ersöz *et al.* 2007).

Çizelge 4.11’de Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.11. Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının değışimi

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 235,68x + 265,24 R ² = 0,9924	4713
5	25	y = 227,43x - 493,26 R ² = 0,9988	4548
10	25	y = 220,48x - 240,6 R ² = 0,9992	4409

Şekil 4.50’de ise Pt-Co₃O₄ katalizörü için farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.50. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

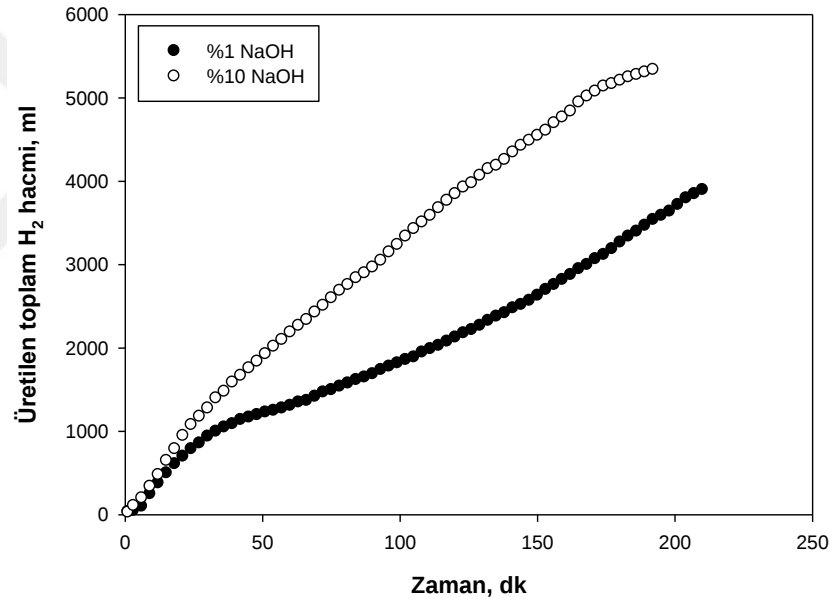
Diğer dört katalizöre kıyasla, Pt-Co₃O₄ katalizöründe değışen NaOH başlangıç derişimleri ile hidrojen üretim hızlarında büyük değışimler gözlenmemiştir. Bu durum Pt katalizörün en kararlı katalizör olduğu şeklinde yorumlanabilir.

%1 NaOH başlangıç derişimi için katalizörlerin hidrojen üretim hızları Ru>Pt>Co>Pd>Ni şeklindedir. NaOH başlangıç derişiminin %10’a artması ile katalizörlerin hidrojen üretim hızları Pt>Co>Pd>Ru>Ni şeklinde olmuştur. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur.

4.3.3.d. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için NaOH başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 4.51-4.58 arasında saçtırma yöntemi ile hazırlanan Ni, Co, Pd ve Pt katalizörlere ait %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı üretilen hidrojen miktarlarını ve hidrojen üretim hızlarını gösteren grafikler verilmiştir.

Şekil 4.51’de Ni-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.51. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları

Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörde olduğu gibi artan NaOH başlangıç derişimi hidrojen üretim hızını olumlu etkilemiştir. Ancak saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörde mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizöre kıyasla oldukça düşük hidrojen üretim hızları elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak, Co₃O₄ destek malzemesinin toz haldeyken daha yüksek yüzey alanına sahip olması ve böylece metal yüklemesinin daha iyi olması ancak pelet haline getirilen destek malzemesinde

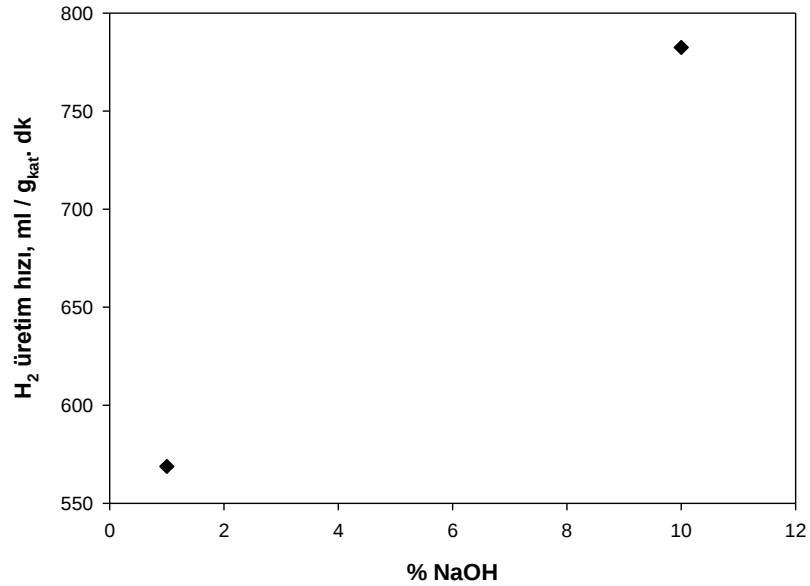
yüzey alanının ve aktif sitelerin azalması ile katalizör aktivitesinin azaldığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.12’de Ni-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.12. Ni-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim hızları

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	$y = 28,439x + 41,342$ $R^2 = 0,9819$	568
10	25	$y = 39,123x + 42,411$ $R^2 = 0,9893$	782

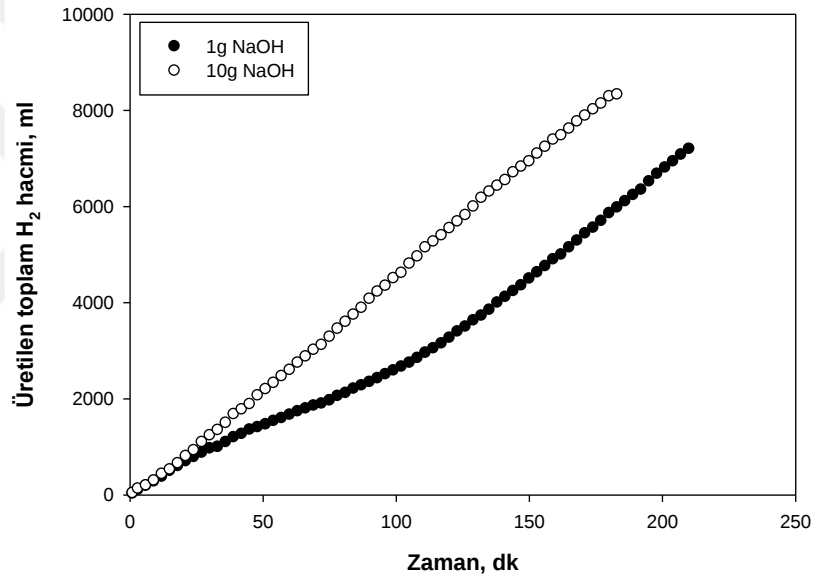
Şekil 4.52’de ise Ni-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değişimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.52. Ni-Co₃O₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları

%1 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızı 568 ml/g_{kat}.dk iken %10 NaOH başlangıç derişiminde 782 ml/g_{kat}.dk'ya yükselmiştir. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde de açıklandığı gibi bu olumlu etkinin sebebi olarak Ni ve Co katalizörlerin hidroksit iyonları ile karmaşık bir yüzey reaksiyonu göstermeleri düşünülmektedir.

Şekil 4.53'de Co-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.53. Co-Co₃O₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları

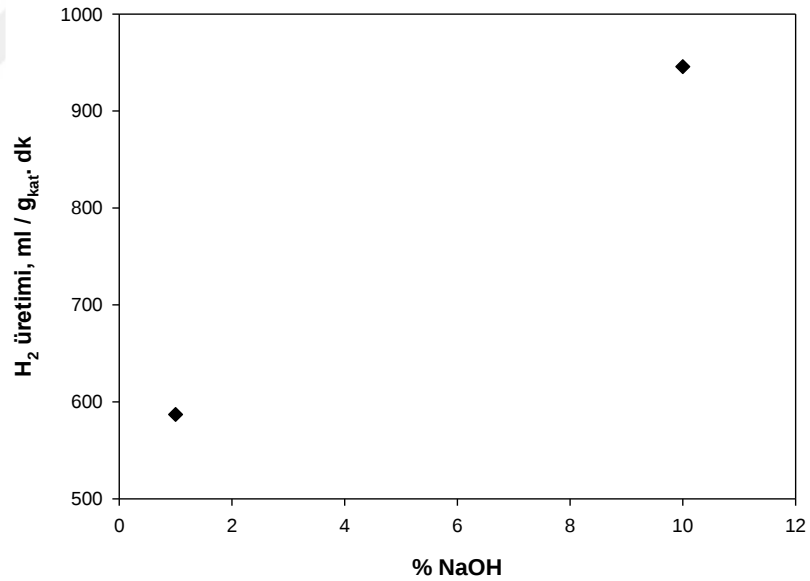
Co-Co₃O₄ katalizöründe de artan NaOH başlangıç derişimi mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörde olduğu gibi olumlu bir etki göstermiştir. Co-Co₃O₄ katalizörünün Ni-Co₃O₄ katalizöründen daha aktif olduğu saçırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için de gözlenmiştir. Ayrıca Co-Co₃O₄ katalizöründe de mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörün saçırma yöntemi ile hazırlanan katalizöre kıyasla çok daha etkin olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.13’de Co-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.13. Co-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim hızları

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	$y = 29,354x + 50,134$ $R^2 = 0,9946$	587
10	25	$y = 47,288x - 171,68$ $R^2 = 0,9994$	945

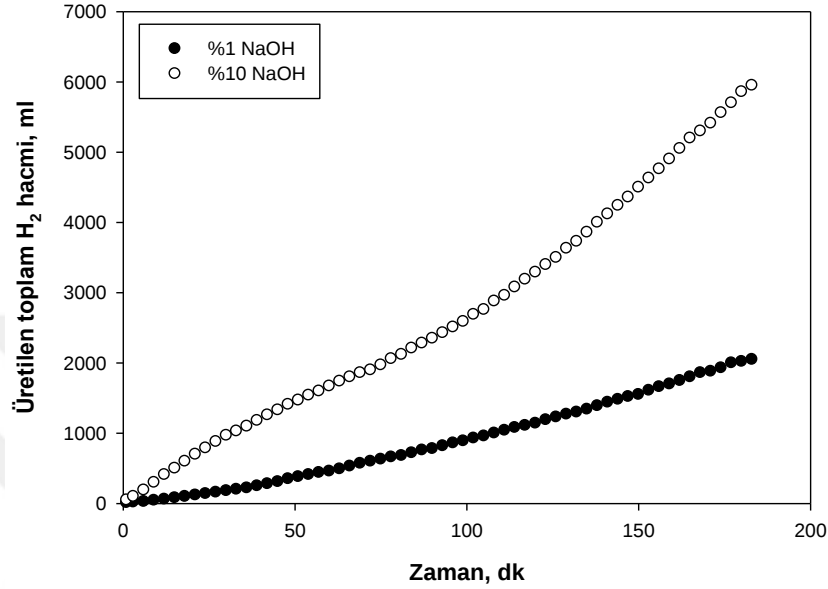
Şekil 4.54’de ise Co-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.54. Co-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

%1 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızı 587 ml/g_{kat}.dk iken %10 NaOH başlangıç derişiminde 945 ml/g_{kat}.dk’ya yükselmiştir. Grafikten de görülebileceği üzere NaOH başlangıç derişimindeki artış hidrojen üretim hızında yaklaşık olarak 1,6 katı bir artışa sebep olmuştur.

Şekil 4.55’de Pd-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.55. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları

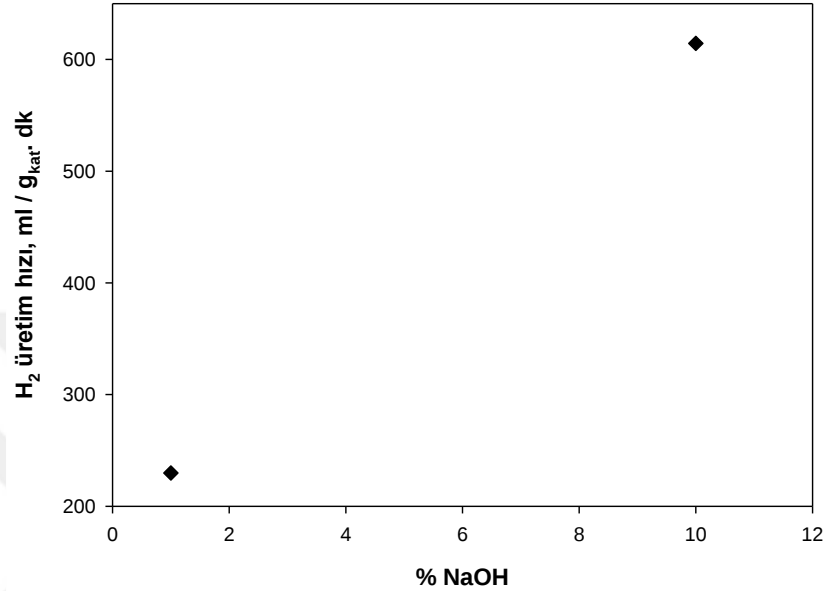
Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde de NaOH başlangıç derişimindeki artış Pd-Co₃O₄ katalizöründe önemli derecede olumlu bir etki göstermiştir. NaOH derişimindeki artış reaksiyon hızında yaklaşık olarak 2,7 kat bir artış meydana getirmiştir.

Çizelge 4.14’de Pd-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.14. Pd-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim hızları

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 11,489x - 173,06 R ² = 0,9871	229
10	25	y = 30,716x - 143,09 R ² = 0,9828	614

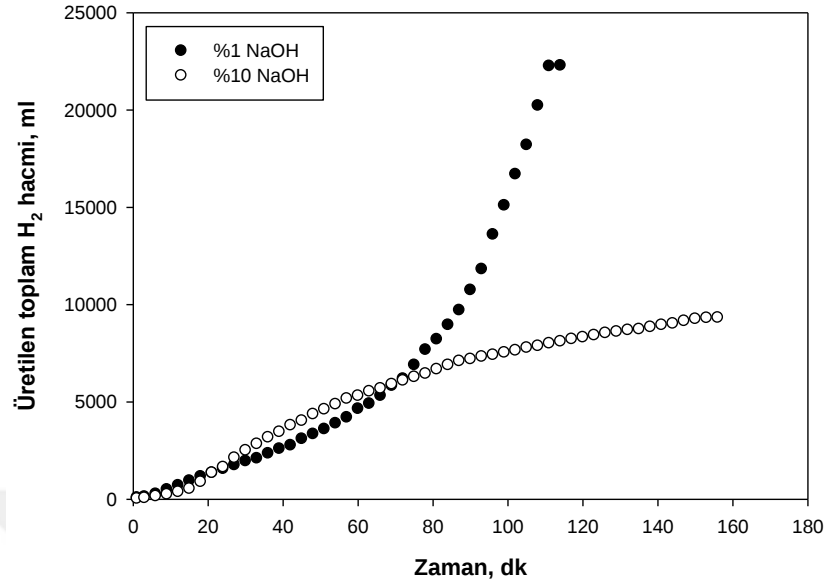
Şekil 4.56’da ise Pd-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.56. Pd-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

NaOH başlangıç derişimindeki artış Ni ve Co katalizörlere kıyasla Pd katalizöründe daha yüksek bir olumlu etki göstermiştir. %1 NaOH derişiminde 229 ml/g_{kat}.dk olan hidrojen üretim hızı %10 NaOH başlangıç derişiminde 614 ml/g_{kat}.dk olmuştur. Bu durum mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörle benzerlik göstermiştir. Ancak tüm katalizörler içinde en düşük hidrojen üretim hızları her iki NaOH başlangıç derişiminde de saçtırma yöntemi ile hazırlanan Pd katalizörden elde edilmiştir. Bu katalizörün tüm katalizörler içinde en yüksek ortalama partikül boyutuna (33,9 nm) ve saçtırma yöntemi ile hazırlanan diğer katalizörlerden daha yüksek kaplama kalınlığına sahip olması hidrojen üretim hızını olumsuz etkilemiştir.

Şekil 4.57’de Pt-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde zamana karşı hidrojen üretim sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.57. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait iki farklı NaOH başlangıç derişiminde zamana karşı hidrojen üretim miktarları

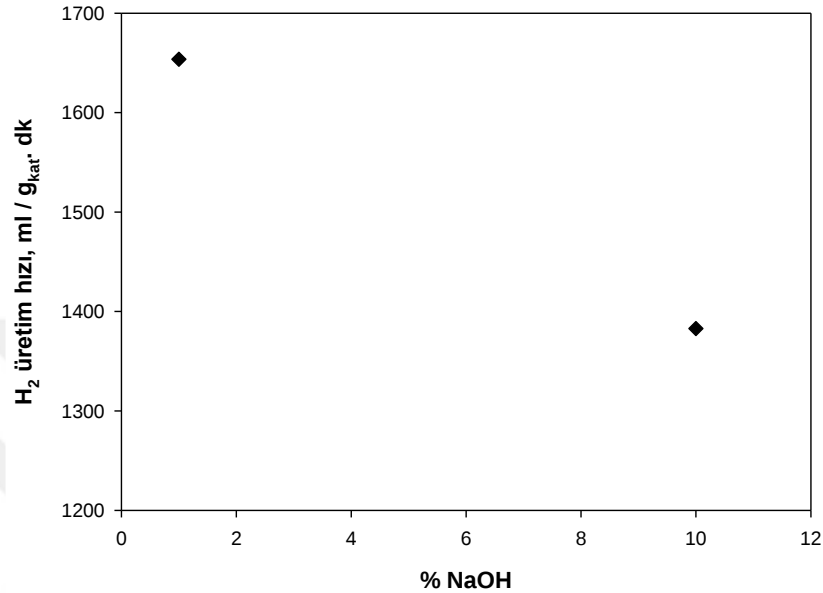
NaOH başlangıç derişimindeki artış Pt-Co₃O₄ katalizörü için üretilen toplam hidrojen miktarında düşüşe sebep olmuştur. Bu durum daha önce mikrodalga ısıtma yöntemiyle hazırlanan katalizörde açıklandığı gibi, daha yüksek NaOH konsantrasyonunda reaksiyon için gerekli olan serbest su miktarı azalmış ve bu nedenle de hidrojen üretim miktarı düşmüştür.

Çizelge 4.15’de Pt-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hesaplanan hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Çizelge 4.15. Pt-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim hızları

C _{NaOH} (%)	Sıcaklık (°C)	Denklem	r _{H2} (ml/g _{kat} . dk)
1	25	y = 82,683x - 367,5 R ² = 0,9926	1653
10	25	y = 69,14x - 245,14 R ² = 0,9812	1382

Şekil 4.58’de ise Pt-Co₃O₄ katalizörü için %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızındaki değışimler grafik edilmiştir.



Şekil 4.58. Pt-Co₃O₄ katalizörüne ait farklı NaOH başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızları

Pt-Co₃O₄ katalizöründe %1 NaOH başlangıç derişiminden %10 NaOH başlangıç derişimine geçildiğinde hidrojen üretim hızı düşmüştür. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için de en aktif katalizör Pt-Co₃O₄ katalizörü olmuştur.

Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde hem %1 NaOH hem de %10 NaOH başlangıç derişimlerinde katalizörlerin hidrojen üretim hızları Pt>Co>Ni>Pd şeklinde olmuştur.

Çizelge 4.16’da %1 NaOH başlangıç derişiminde hem mikrodalga ısıtma hem de saçtırma yöntemleri ile hazırlanan tüm katalizörlere ait hidrojen üretim hızları ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.16. Tüm katalizörler için %1 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları ve miktarları

Katalizör	r_{H_2} (ml/g _{kat} . dk)	V_{H_2} (ml)	H ₂ üretim verimliliği (%)
Mikrodalga ısıtma			
Ni-Co ₃ O ₄	1375	21590	91,2
Co-Co ₃ O ₄	2238	21880	92,5
Ru-Co ₃ O ₄	6514	21070	89
Pd-Co ₃ O ₄	2109	8690	36,7
Pt-Co ₃ O ₄	4713	20650	87,3
Saçtırma			
Ni-Co ₃ O ₄	568	3900	16,5
Co-Co ₃ O ₄	587	7200	26,9
Pd-Co ₃ O ₄	229	2050	8,7
Pt-Co ₃ O ₄	1653	22290	94,2

Çizelge 4.16'ya göre %1 NaOH başlangıç derişiminde en yüksek hidrojen üretim hızı 6514 ml/g_{kat}.dk ile mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Ru-Co₃O₄ katalizöründen elde edilmiştir. EK-3'de verilen, teorik hidrojen hacmi olan 23666 ml'ye en yakın hidrojen üretim hacmi ise 22290 ml ile saçtırma yöntemi ile hazırlanan Pt-Co₃O₄ katalizöründen elde edilmiş ve hidrojen üretim verimliliği %94,2 olmuştur. En düşük hidrojen üretim verimliliği ise saçtırma yöntemi ile hazırlanan Pd-Co₃O₄ katalizöründe gözlenmiştir.

Çizelge 4.17'de ise %10 NaOH başlangıç derişiminde hem mikrodalga ısıtma hem de saçtırma yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörlere ait hidrojen üretim hızları ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.17. Tüm katalizörler için %10 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları ve miktarları

Katalizör	r_{H_2} (ml/g _{kat} . dk)	V_{H_2} (ml)	H ₂ üretim verimliliği (%)
Mikrodalga ısıtma			
Ni-Co ₃ O ₄	1925	20300	85,8
Co-Co ₃ O ₄	2823	20260	85,6
Ru-Co ₃ O ₄	1990	8450	35,7
Pd-Co ₃ O ₄	3445	15580	65,8
Pt-Co ₃ O ₄	4409	13010	54,9
Saçtırma			
Ni-Co ₃ O ₄	782	5340	22,6
Co-Co ₃ O ₄	945	8330	35,2
Pd-Co ₃ O ₄	614	5950	25,1
Pt-Co ₃ O ₄	1382	9330	39,4

Çizelge 4.17'ye göre Pd-Co₃O₄ katalizörü hariç mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörlerde %10 NaOH başlangıç derişiminde %1 NaOH derişimine kıyasla oluşan hidrojen hacminde azalma olmuştur. Yüksek NaOH konsantrasyonunda reaksiyon için gerekli olan serbest su miktarı azalmış ve bu nedenle de hidrojen üretim miktarı düşmüştür. Ancak Ni, Co ve Pd katalizörleri için NaOH konsantrasyonundaki artış hidrojen üretim hızında artışa sebep olmuştur. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde ise Pt-Co₃O₄ katalizörü hariç diğer üç katalizör için artan NaOH konsantrasyonu hem hidrojen üretim miktarında hem de hidrojen üretim hızında artışa sebep olmuştur.

Ayrıca Çizelge 4.18'de %5 NaOH başlangıç derişiminde mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait hidrojen üretim hızları ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.18. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler için %5 NaOH başlangıç derişiminde hidrojen üretim hızları ve miktarları

Katalizör	r_{H_2} (ml/g _{kat} . dk)	V_{H_2} (ml)	H ₂ üretim verimliliği (%)
Ni-Co ₃ O ₄	1466	20650	87,3
Co-Co ₃ O ₄	2446	20580	86,9
Ru-Co ₃ O ₄	3636	13810	58,4
Pd-Co ₃ O ₄	2742	11920	50,4
Pt-Co ₃ O ₄	4548	19020	80,3

Çizelgelerden mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden daha yüksek hidrojen üretim hızlarına sahip olduğu açıkça gözlenmiştir. Bu durum, toz haldeki destek malzemesinin pelet haldeki destek malzemesine kıyasla daha fazla aktif site sağlaması ve peletin daha yığın bir yapı sergilemesinden dolayı katalizörlerin etkin olarak kullanılamamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca artan NaOH başlangıç derişiminin genel olarak hidrojen üretim miktarlarında düşüşe sebep olduğu bunun sonucu olarak verimi düşürdüğü gözlenmiştir. Bu açıdan %10 üzerinde NaOH başlangıç derişiminin hidrojen üretiminde olumsuz etkisi olacağı gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonu Ru ve Pt katalizörler için %1-5 aralığında, Ni, Co ve Pd katalizörler için %5-10 aralığında tutulabilir.

Bunlara ek olarak katalizörlerin en yüksek hidrojen üretim hızı verdikleri şartlarda tekrar kullanım sonrası deaktivasyona uğrayıp uğramadıkları incelenmiş ve en az deaktive olan katalizörün Ru-Co₃O₄ en çok deaktive olan katalizörün ise Co-Co₃O₄ katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Özellikle Ni, Co ve Pd katalizörler için üçüncü kullanım sonrası hidrojen üretim hızının keskin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Ni ve Co ile Pt ve Ru katalizörlerden bimetalik katalizörler yapılarak deaktive olmaları engellenebilir ve sade Pt ve Ru katalizörlere göre daha düşük maliyetli ticari katalizörler elde edilebilir.

Çizelge 4.19’da literatürde yer alan bazı katalizörlerin farklı sıcaklık ve NaBH₄-NaOH konsantrasyonlarında hidrojen üretim hızına etkileri özetlenmiştir.

Çizelge 4.19. NaBH₄ hidrolizi için literatürde yer alan bazı heterojen katalizörler ve hidrojen üretim hızları

Katalizör	Destek Malzemesi	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Çözeltildeki NaBH ₄ /NaOH oranı (ağırlıkça)	Hidrojen Üretim Hızı	Referans
Co	aktif karbon	emdirme ile kimyasal indirgeme	20	%5NaBH ₄ %5 NaOH	55 ml/dk.g	Xu <i>et al.</i> 2008
Co-B (1.5/2.8 molar oran)	Ni köpük	daldırma ile kaplama	40	%20NaBH ₄ %0,2NaOH	15000ml/dk.g	Lee <i>et al.</i> 2007
Co Co-P	Cu	elektrokaplama	30	%20NaBH ₄ %5NaOH	52 ml/dk.g 954 ml/dk.g	Jeong <i>et al.</i> 2007
Co-P	Cu	elektriksiz kaplama	30 45	%5NaBH ₄ %1 NaOH	1846 ml/dk.g 4862 ml/dk.g	Zhang <i>et al.</i> 2010
Co-P	Cu levha	elektriksiz kaplama	30	%5NaBH ₄ %1 NaOH	2275 ml/dk.g	Wang <i>et al.</i> 2016
Co tozu	-----	kimyasal	30	H ₂ O/NaBH ₄ molar oran (%19)	~25 ml/dk.g	Andrieux <i>et al.</i> 2009
Co-B Co-Ni-B Co-Fe-B Co-Cu-B Co-Cr-B Co-Mo-B Co-W-B	-----	kimyasal indirgeme	30	0,025MNaBH ₄ 0,025MNaOH	850 ml/dk.g 1175 ml/dk.g 1300 ml/dk.g 2210 ml/dk.g 3400 ml/dk.g 2875 ml/dk.g 2570 ml/dk.g	Patel <i>et al.</i> 2010
Co	Al ₂ O ₃	emdirmeyle indirgeme	30	%10NaBH ₄ %1NaOH	220 ml/dk.g	Ye <i>et al.</i> 2007
Co/Sn (molar oran 3:1)	grafen	yerinde indirgeme	30	%5NaBH ₄ %5NaOH	11272 ml/dk.g	Cui <i>et al.</i> 2016
Ni kompleks	-----	kimyasal	30	%2 NaBH ₄ %7NaOH	2240 ml/dk.g	Kılınç <i>et al.</i> 2017
Ni-Co	indirgenmiş grafen oksit	elektriksiz kaplama	40	%10NaBH ₄ %5NaOH	1280 ml/dk.g	Chou <i>et al.</i> 2015
Ni-Co-B	-	kimyasal indirgeme	28	0,16 g NaBH ₄ %15NaOH	2608 ml/dk.g	Ingersoll <i>et al.</i> 2007
Ni _x B	-	kimyasal indirgeme		%1,5NaBH ₄ 1M NaOH	70 ml/dk.0,3g	Hua <i>et al.</i> 2003

Çizelge 4.19. (devam)

Ni-Ru	50WX8 (reçine)	kombine kimyasal indirgeme ve elektriksiz kaplama	35	%10NaBH ₄ %5NaOH	400 ml/dk.g	Liu C. <i>et al.</i> 2009
Ni ₃ B Co ₃ B Ru	-	kimyasal indirgeme	60	%5NaBH ₄ %5NaOH	1,3 L/dk.g 6 L/dk.g 18,6 L/dk.g	Walter <i>et al.</i> 2008
Ru	Ni köpük	elektriksiz kaplama	ortam	%20NaBH ₄ %3NaOH	430 ml/dk.g	Huang <i>et al.</i> 2013
Ru	IRA400 reçine	ıslak emdirme	40	%7,5NaBH ₄ %1NaOH	18,3 ml/s.g	Amendola <i>et al.</i> 2000
Ru	polistiren	kimyasal	ortam	%1NaBH ₄ %1NaOH	215,9ml/dk.g	Chen <i>et al.</i> 2009
Pd kompleks	-	kimyasal	30	%5NaBH ₄ %10NaOH	490 ml/dk.g	Şahin <i>et al.</i> 2016
Pt	Vulcan XC-72	emdirme	ortam	%10NaBH ₄ %5NaOH	29,6 L/dk.g	Bai <i>et al.</i> 2006
Pt Ru	LiCoO ₂	poliol	25	%10NaBH ₄ %5NaOH	45 ml/s.g 50 ml/s.g	Liu <i>et al.</i> 2008

Literatürde daldırma ile kaplama, elektrokaplama ve elektriksiz kaplama ile hazırlanan katalizörler hazırlandığı ve bu katalizörlerin bu tez çalışmasında seçilen NaBH₄ konsantrasyonundan ve sıcaklık değerinden daha yüksek değerlerde iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu kapsamda daha önce literatürde denenmeyen saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin NaBH₄'ün hidrolizi ile hidrojen üretiminde umut vadeden katalizör olduğu söylenebilir. Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörler ile hidrojen üretim sistemleri için önemli sorunlardan biri olan katalizörün çözeltiden uzaklaştırılmasının zorluğu aşılmış olacaktır. Kaplama şartlarının değiştirilmesi ile daha yüksek hidrojen üretim hızları ve bu yöntemle üretilmiş daha aktif katalizörler elde edilebilir.

Yine literatürde çok fazla yer almayan mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler ile literatürde verilen birçok katalizörden daha yüksek hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çevre kirliliğindeki artış ve fosil yakıtların gün geçtikçe tükenmesinin bir sonucu olarak tüm dünyayı ilgilendiren bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin, aktif bir şekilde kullanılabilmesi için pratik olarak üretilmesi ve depolanması önemli bir konu haline gelmiştir.

Şu ana kadar hidrojen kaynağı olarak su, doğal gaz, kömür, bitkiler ve kimyasal hidrürler gibi birçok malzeme araştırılmıştır. Kimyasal hidrürlerin gelecekte hidrojen ile çalışan aygıtlarda oldukça yararlı olacağı düşünülmektedir. Bu açıdan, kararlılığı, düşük maliyeti, tutuşmazlığı, toksik olmaması ve yüksek teorik depolama yoğunluğu ile en umut verici hidrürlerden biri olan NaBH_4 'ün hidrolizi için katalizör malzemelerinin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanıdır. Fakat NaBH_4 'ün hidrolizi ekzotermik bir reaksiyon olduğu için hidrojen üretim sistemlerinin tasarlanması oldukça kritik bir konudur. Açığa çıkan ısıyı uzaklaştırma ve birim zamanda üretilen hidrojen hacminin kontrolü sistem tasarımı için önemli parametrelerdir.

Bu çalışmada NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için Co_3O_4 destek malzemesi üzerine mikrodalga ısıtma ve saçtırma yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntemle Ni, Co, Ru, Pd ve Pt katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin test edilmesi için bir sistem tasarımı yapılmıştır. Sistemde elektrikli bir ısıtma sistemi ile reaktör sıcaklığının ayarlanabilmesi ve şebeke suyu ile soğutma yapılabilmesi sağlanmıştır. Ayrıca çıkan hidrojen gazının kurutucuya gönderilmesi ile hidrojenden nem uzaklaştırılmış ve maksimum akış hızı 1,5 slpm olan ve çok düşük hacim değerlerine bile duyarlı olan kütleli akış ölçüm cihazı ile oluşan hidrojen hacmi yüksek hassaslıkta ölçülmüştür.

Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde en düşük metal yükleme oranı Ni katalizörde olmuştur. Alınan TEM sonuçlarına göre Pt nanopartiküllerin diğer katalizörlere kıyasla çok daha belirgin olduğu ve düşük ortalama partikül boyutuna

sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum XRD sonuçlarına göre hesaplanan ortalama partikül boyutları ile doğrulanmıştır. Alınan XPS sonuçlarına göre Ni, Co, Ru, Pd ve Pt elementlerinin varlığı açıkça görülmüştür. SEM görüntülerine göre Pt ile hazırlanan katalizör hariç diğer katalizörlerde destek malzemesinin morfolojik yapısı gözlenmiştir.

Saçtırma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde ise alınan SEM görüntülerinde Pt ve Pd katalizörlerinin Ni ve Co katalizörlere kıyasla daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ara kesit SEM görüntülerinde kaplamalar açıkça görülmüş ve en yüksek kaplama kalınlığı Pd-Co₃O₄ katalizöründe tespit edilmiştir. XRD sonuçlarından yapılan ortalama partikül boyutu hesabında en düşük partikül boyutuna Pt nanoparçacıklarının sahip olduğu tespit edilmiştir. XPS sonuçları mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait sonuçlar ile benzerlik göstermiştir.

NaBH₄ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisinin belirlenmesi için mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Ru-Co₃O₄ katalizörü kullanılarak ağırlıkça %1-5-10-20 NaBH₄ başlangıç derişimlerinde deneyler yapılmış ve en iyi değerin %10 olduğu gözlenmiştir. %20 NaBH₄ konsantrasyonunda çözeltide köpürme ve viskozitede artış gözlenmiş ve bunun bir sonucu olarak hidrojen üretim hızında düşüş görülmüştür.

Katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisinin incelenmesinde mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Pt-Co₃O₄ katalizöründen 0,025-0,05-0,075-0,1 g olmak üzere dört farklı miktar kullanılarak ağırlıkça %10 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren çözeltilerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızında bir artış gözlenmiştir.

NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisinin belirlenmesinde ise mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin her biri için %1-5-10 NaOH başlangıç derişimlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. NaOH konsantrasyonu artışı ile Ni, Co ve Pd katalizörlerin hidrojen üretim hızında artış Ru ve Pt katalizörlerin hidrojen üretim hızında düşüş gözlenmiştir. Ru ve Pt bazlı katalizörlerde yüksek NaOH konsantrasyonunda reaksiyon yan ürünü olan NaBO₂'nin düşük çözünürlüğü ve suyun

indirgenmiş aktivitesinden ötürü hidrojen üretimi azalmakta iken diğer katalizörlerin hidroksit iyonu üzerine karmaşık bir yüzey reaksiyonu içermesinden dolayı hidrojen üretim hızının arttığı düşünülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak saçırtma yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde %1 ve %10 NaOH başlangıç derişimlerinin etkileri incelenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak NaOH konsantrasyonunun artışı ile tüm katalizörlerle yapılan deneylerde üretilen toplam hidrojen hacminde düşüşler gözlenmiş bu yüzden çok yüksek NaOH konsantrasyonlarının hidrojen üretim miktarlarını ve Ru ve Pt katalizörler için hidrojen üretim hızlarını oldukça olumsuz yönde etkileyeceği tespit edilmiştir.

Tüm katalizörler içinde en yüksek hidrojen üretim hızı 6514 ml/g_{kat}.dk ile mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan Ru-Co₃O₄ katalizöründen, en düşük hidrojen üretim hızı ise 229 ml/g_{kat}.dk ile saçırtma yöntemi ile hazırlanan Pd-Co₃O₄ katalizöründen elde edilmiştir. Saçırtma yöntemi ile hazırlanan Pd katalizörün diğer katalizörlerden daha yüksek kaplama kalınlığına sahip olmasının, hidrojen üretim hızına olumsuz bir etki gösterdiği düşünülmektedir. Bu olumsuz etki, bu katalizörün en yüksek ortalama partikül boyutuna (33,9 nm) sahip olmasından ve kaplama kalınlığının yüksek olmasından dolayı yüzey atomları sayısının etkinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanan katalizörler arasında en düşük hidrojen üretim hızı Ni bazlı katalizörden elde edilmiştir. Bunun sebebi Ni yüklemesinin diğer metallere kıyasla daha düşük olmasıdır.

Sentezlenen tüm katalizörler hidrojen üretim hızı açısından incelendiğinde;

%1 NaOH başlangıç derişimi için;

$Ru_{mikrodalga} > Pt_{mikrodalga} > Co_{mikrodalga} > Pd_{mikrodalga} > Pt_{saçırtma} > Ni_{mikrodalga} > Co_{saçırtma} > Ni_{saçırtma} > Pd_{saçırtma}$

%10 NaOH başlangıç derişimi için;

$$Pt_{mikrodalga} > Pd_{mikrodalga} > Co_{mikrodalga} > Ni_{mikrodalga} > Ru_{mikrodalga} > Pt_{saçtırma} > Co_{saçtırma} > Ni_{saçtırma} > Pd_{saçtırma}$$

şeklinde bir sıralama elde edilmiştir.

Sonraki çalışmalar sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkisi, artan NaOH konsantrasyonunun Ni, Co ve Pd bazlı katalizörlerdeki olumlu etkisinin sebebi ve reaksiyonun kinetiğinin detaylı araştırması için önem taşımaktadır. Ayrıca katalizör hazırlama yöntemlerinde, parametrelerde yapılacak olan değişiklikler (örneğin; mikrodalga ısıtma yöntemi için yükleme miktarının ya da mikrodalgada tutma süresinin değiştirilmesi, saçtırma yöntemi için kaplama süresinin ya da kaplama akımının değiştirilmesi gibi) hidrojen üretim hızını artıracak etkilere sahip olabilir.

KAYNAKLAR

- Agilandeswari, K., Kumar, A.R., Synthesis, characterization and optical properties of Co_3O_4 by Precipitation method. 2014. International Journal of ChemTech Research. 6, 3, 2089-2092.
- Alfonso, E., Olaya, J., Cubillos, G. 2012. Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. Chapter 15, Andreeta B., InTech Publishing, Colombia, 397-432.
- Amendola, S.C., Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M. 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 25, 969-975.
- Andrieux, J., Swierczynski, D., Laversenne, L., Garron, A., Bennici, S., Goutaudier, C., Mielea, P., Auroux, A., Bonnetot, B. 2009. A multifactor study of catalyzed hydrolysis of solid NaBH_4 on cobalt nanoparticles: Thermodynamics and kinetics. International Journal of Hydrogen Energy. 34, 938-951.
- Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B. 2006. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH_4 solution. Materials Letters. 60, 2236-2239.
- Barmi, A.A., Aghazadeh, M., Arhami, B., Shiri, H.M., Fazl, A.A., Jangju E., 2012. Porous cobalt hydroxide nanosheets with excellent supercapacitive behavior. Chemical Physics Letters. 541, 65-69.
- Bayrakçeken A., Türker L., Eroğlu İ. 2008. Improvement of carbon dioxide tolerance of PEMFC electrocatalyst by using microwave irradiation technique International Journal of Hydrogen Energy, 33, 7527-7537.
- Benaissi, K.Ç., Johnson, L., Walsh, D.A., Thielemans, W. 2010. Synthesis of platinum nanoparticles using cellulosic reducing agents. Green Chemistry. 12, 220-222.
- Bilen, M., Gürü, M., Çakanyıldırım, Ç. 2013. Role of NaCl in NaBH_4 production and its hydrolysis. Energy Conversion and Management, 72, 134-140.
- Bozkurt, G., Memioğlu, F., Bayrakçeken, A. 2014. Pt nanoparticles over PEDOT/carbon composites prepared by supercritical carbon dioxide deposition. Applied Surface Science. 318, 223-226.
- Brack, P., Dann, S.E., Wijayantha, U. 2015. Heterogeneous and homogeneous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions. Energy science & engineering. 3, 174-188.
- Cafferena, R.V., Capitaneo, J.L., Simao, R.A., Guimaraes, A.P. 2006. Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowires. Materials Research. 9, 2, 205-208.
- Chen, C.H., Hwang, B.J., Do, J.S., Weng, J.H., Venkateswarlu, M., Cheng, M.Y., Santhanam, R., Ragavendran, K., Lee J.F., Chen, J.M., Liu, D.G., 2010. An understanding of anomalous capacity of nano-sized CoO anode materials for advanced Li-ion battery. Electrochemistry Communications. 12, 496-498.
- Chen, C.W., Chen, C.Y., Huang, Y.H. 2009. Method of preparing Ru-immobilized polymer-supported catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 solution. International Journal of Hydrogen Energy. 34, 2164-2173.

- Chou, C.C., Hsieh, C.H., Chen, B.H., 2015. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni-Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts. *Energy*, 90, 1973-1982.
- Chowdhury A.D., Agnihotri N., De A., 2015. Hydrolysis of sodium borohydride using Ru-Co-PEDOT nanocomposites as catalyst, *Chemical Engineering Journal* 264, 531-537.
- Claine, A.W., Breault, R.W., Rolfe, J., Larsen C., Kanduri, R., Miskolczy, G., Becker, F. 2002. *Advances in Hydrogen Energy. Hydrogen Storage Using Slurries of Chemical Hydrides. Part 11.* Padro, C.E.G., Kluwer Academic Publishers, US, 131-133.
- Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O. 2011. *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles. Chapter 2.* Springer-Verlag London Limited, New York, 33-34.
- Cui, Z., Guo, Y, Ma, J. 2016. In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 1592-1599.
- Çam, E., 2012. D.C. Magnetron Sputtering Yöntemiyle Bakır Oksit Filmlerin Büyütülmesi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Davis, B.J. 2010. *Hydrogen Fuel. What is Hydrogen Fuel? Chapter 1.* Gorman J.L., Infobase Publishing, US, 5-8.
- Davis, R.E., Bromels, E., Kibby, C.L. 1962. Boron Hydrides III. Hydrolysis of Sodium Borohydride in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 84, 885-892.
- Demirci, Ü.B., 2015. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2673-2691.
- Demirel, B.Ş. 2006. İyon Demeti Destekli Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle (Ti,Mg)N İnce Filmlerin Üretilmesi, Yapısal ve Biyoaktivite Özelliklerinin Belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ding, S.J., Chen, H.B., Cui, X.M., Chen, S., Sun, Q., Zhou, P., Lu, H.L., Zhang D.W., Shen, C. 2013. Atomic layer deposition of high-density Pt nanodots on Al₂O₃ film using (MeCp)Pt(Me)₃ and O₂ precursors for nonvolatile memory applications. *Nanoscale Research Letters*, 8, 1-7.
- Du, S., Lu, Y., Malladi, S.K., Xu, Q., Wilckens, R.S. 2013. A simple approach for PtNi-MWCNT hybrid nanostructures as high performance electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 692-698.
- Dutta S. 2014. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1148-1156.
- Ersöz, Y., Yıldırım, R., Akın, A.N. 2007. Development of an active platine-based catalyst for the reaction of H₂ production from NaBH₄. *Chemical Engineering Journal*, 134, 282-287.
- Fichtner M., Idrissova F. 2009. *The Hydrogen Economy. Fundamental properties of hydrogen. Chapter 9.* Cambridge University Press, UK, 271-276.
- Geng, J., Jefferson, D.A., Johnson, F.G. 2007. The unusual nanostructure of nickel-boron catalyst. *The Royal Society of Chemistry*. 969-971.

- Ghosh, D., Giri, S., Das, C.K., 2013. Preparation of CTAB-Assisted Hexagonal Platelet Co(OH)2/Graphene Hybrid Composite as Efficient Supercapacitor Electrode Material. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 1, 1135–1142.
- Ghoul, M., Rassy, H., Coradin, T., Mokalled, T., 2010. Reaction–diffusion based co-synthesis of stable α - and β -cobalt hydroxide in bio-organic gels. *Journal of Crystal Growth*. 312, 856–862.
- Gwag, S.J., Sohn, Y. 2012. Interfacial Natures and Controlling Morphology of Co Oxide Nanocrystal Structures by Adding Spectator Ni Ions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 2, 505.
- Hayes B. L., 2002. *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*. Chapter 1, CEM Publishing, US, 11-25.
- Hordeski, M.F., 2008. *Hydrogen & Fuel Cells: Advances in Transportation and Power*, CRC Press,
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C. 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 28, 1095 – 1100.
- Huang, Z.M., Su, A., Liu, Y.C. 2013. Hydrogen generator system using Ru catalyst for PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) applications. *Energy*. 51, 230-236.
- Hung T.F., Kuo H.C., Tsai C.W, 2011. Hao Ming Chen, Ru-Shi Liu, Bing-Jhih Weng, Jyh-Fu Lee, An alternative cobalt oxide-supported platinum catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Material Chemistry*, 21, 11754.
- Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y., Kub, J.R., Chen, Y. H., Yu, C.C. 2008. Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6205 – 6215.
- Ingersoll, J.C., Mani, N., Thenmozhiyal, J.C., Muthaiah, A. 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*. 173, 450–457.
- Jeong, S.U., Cho, E.A., Nam, S.W., Oh, I.H., Jung, U.H., Kim, S.H. 2007. Effect of preparation method on Co–B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 1749 – 1754.
- Kandalkar, S.G., Dhawale, D.S., Kim, C.K., Lokhande, C.D., 2010. Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*. 160, 1299–1302.
- Kappe C.O., 2004. *Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis*, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6250 –6284.
- Kılınç, D., Şahin, Ö., Saka, C. 2017. Investigation on salicylaldehyde-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 20625-20637.
- Köhler, K. 2006. Preparation of Supported Catalysts. *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*. 1-35.
- Krishnan P., Hsueh K.L., Yim S.D., 2007. Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 206–214.

- Lazar, A., Vinod, C.P., Singh, A.P. 2016. A simple, phosphine free, reusable Pd(II)–2,2 dihydroxybenzophenone–SBA-15 catalyst for arylation and hydrogenation reactions of alkenes. *New journal of chemistry*. 40, 2423-2432.
- Lee, J., Kong, K.Y., Jung, C.R., Chao, E., Yoon, S.P., Han, J., Lee, T.G., Nam, S.Q. 2007. A structured Co–B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*. 120, 305–310.
- Leon A., 2008. *Hydrogen Technology Mobile and Portable Applications*. Chapter 1. Leon A. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 11-13.
- Li, Q., Kim, H. 2012. Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 100, 43–48.
- Liu, B.H., Li, Z.P., 2009. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources*. 187, 291–297.
- Liu, C.H., Chen, B.G., Hsueh, C.L., Ku, J.R., Jeng, M.S., Tsau, F. 2009. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, 215 –2163.
- Liu, Y., Huang, J., Wnag, D., Hou, H., You, T. 2010. Electrochemical determination of oxalic acid using palladium nanoparticle loaded carbon nanofiber modified electrode. *Analytical Methods*. 2, 855–859.
- Liu, Z., Guo, B., Chan, S.H., Tang, E.H., Hong, L., 2008. Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*. 176, 306–311.
- Marchionni A, Bevilacqua M, Filippi J, Folliero M.G, Innocenti M, Lavacchi A, Miller A.H, Pagliaro MV, Vizza F. 2015. High volume hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride using a cobalt catalyst supported on a honeycomb matrix. *Journal of Power Sources*, 299:391-397.
- Mbiyu, J., 2004. *Fundamental Process in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered Thin Films*. Chapter 2. Doktor Tezi, Almany.
- Midilli, A., Ay, M., Dinçer, I., Rosen, M.A. 2005. On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 255–271.
- Minkina, V.G., Shabunya, S.I., Kalinin, V.I., Smirnova, A. 2016. Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 9227-9233.
- Morgan, D.J., 2015. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis*. 47, 1072–1079.
- Muir, S.S., Yao, X., 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems, international. *Journal of Hydrogen Energy*. 36, 5983-5997.
- Özdemir E. 2015. Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 14045-14051.
- Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A. 2010. Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. *Journal of Catalysis*. 271, 315–324.
- Patil, V., Joshi, P., Chougule, M., Sen, S., 2012. Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Thin Film. *Soft Nanoscience Letters*. 2, 1-7.

- Regalbuto, J., Catalyst Preparation Science and Engineering. CRC Press Taylor & Francis Group, US, 139-341.
- Retnamma, R., Novais, A.Q., Rangel, C.M. 2011. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 9772-9790.
- Sasaki K. 2016. *Hydrogen Energy Engineering. A Japanese Perspective*. Chapter1-3. Sasaki K. Springer, Japan, 3-5, 15-19.
- Seven, F. Şahiner, N. 2014. Modified macroporous P(2-hydroxyethyl methacrylate) P(HEMA) cryogel composites for H₂ production from hydrolysis of NaBH₄. *Fuel Processing Technology*, 128, 394–401.
- Sherif S.A., Barbir, F., Veziroğlu, T.N. 2014. *Handbook of Hydrogen Energy. Hydrogen Economy*. Chapter 1. Sherif, S.A., CRC Press Taylor & Francis Group, US, 2-3.
- Sousa, T., Fernandes, V.R., Pinto, P.J.R., Slavkov, Y., Bosukov, L., Rangel, C.M. 2012. A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation studies. *Chemical Engineering Science*, 84, 70–79.
- Sönmezoğlu, S. Koç, M., Akın, S. 2012. İnce Film Üretim Teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 28, 5, 389-401.
- Srinivasan, S.S., Sharma, P.C., Stefanakos, E.K., Goswami, D.Y. 2014. *Handbook of Hydrogen Energy. Chemical Hydrogen Storage*. Chapter 23. Sherif, S.A., CRC Press Taylor & Francis Group, US, 703-705.
- Stetson, N.T., Bowman R.C., Olson, G.L. 2014. *Handbook of Hydrogen Energy. Hydrogen Economy. Overview of Hydrogen Storage, Transportation, Handling, and Distribution*. Chapter 15. Sherif, S.A., CRC Press Taylor & Francis Group, US, 580-581.
- Suda S. 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier. The Four States of Hydrogen and Their Characteristics and Properties*. Chapter 4. Züttel A., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 130-131.
- Şahin, Ö., Baytar, O., Hansu, F., Saka, C. 2014. Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride with Ni(0) Catalyst in Dielectric Barrier Discharge Method. *Energy Sources, Part A*, 36, 1886–1894.
- Şahin, Ö., Kılınç, D., Saka, C. 2016. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst. *Journal of the Energy Institute* 89, 182-189.
- Şahin, Ö., Kılınç, D., Saka, C. 2015. Hydrogen Production by Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride with a Bimetallic Solid-State Co-Fe Complex Catalyst. *Separation Science and Technology*, 50, 2051–2059.
- Şahiner, N., Seven, F., 2015. A facile synthesis route to improve the catalytic activity of inherently cationic and magnetic catalyst systems for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *Fuel Processing Technology*. 132, 1–8.
- Şahiner, N., Yaşar, A.O. 2013. Synthesis and modification of p(VI) microgels for in situ metal nanoparticle preparation and their use as catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Fuel Processing Technology*, 111, 14–21.
- Tang, S., Vongehr, S., Wang, Y., Chen, L., Meng, X., 2010. Ethanol-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical properties of coral-like β-Co(OH)₂ nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*. 183, 2166–2173.

- Tierney J.P., Lidström P., 2005. Microwave Assisted Organic Synthesis. CRC Press, UK, 1-21.
- Tuan, T.N., Yia, Y., Lee, J.K., Lee, J. 2013. Fe–B catalyst fabricated by hybrid capacitive adsorption–chemical reduction method and its application for hydrogen production from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 216, 240–245.
- Vargas, E., Melo W., Allende, S., Neumann R.F., Denardin, J.C., Altbir, D., Bahiana, M., 2015. Dipolar-driven formation of cobalt nanoparticle chains in polyethylene films. *Materials Chemistry and Physics*. 162, 229-233.
- Veziroğlu, T.N., Şahin, S. 2008. 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 49, 1820–1831.
- Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revankar, S., 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *Journal of Power Sources*. 179, 335–339.
- Wang, Y. Shen, Y., Qi, K., Cao, Z., Zhang, K., Wu, S., 2016. Nanostructured cobalt-phosphorous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride solution. *Renewable Energy*. 89, 285-294.
- Wasa, K., Hayakawa, S. 2012. Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS. Chapter 2. Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H., Elsevier Inc, US, 42-74.
- Wee, J.H., Lee, K.Y., Kim, S.H. 2006. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Processing Technology*. 87, 811–819.
- Wu, Z., Jiang, H., Efficient palladium and ruthenium nanocatalysts stabilized by phosphine functionalized ionic liquid for selective hydrogenation. 2015. *RSC Advances*, 5, 34622-34629.
- Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q. 2008. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*. 182, 616–620.
- Yao, Y., Xu, C., Miao, S., Sun, H., Wang, S., 2013. One-pot hydrothermal synthesis of Co(OH)₂ nanoflakes on graphene sheets and their fast catalytic oxidation of phenol in liquid phase. *Journal of Colloid and Interface Science*. 402, 230–236.
- Ye, W., Zhang, H., Xua, D., Ma, L., Yi, B., 2007. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*. 164, 544–548.
- Yılmaz, T. 2008. Saçtırma Tekniğiyle Hazırlanan Kobalt İnce Filmlerinin Manyetik Karakterizasyonu. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yu, L., Matthews, M.A., 2014. A reactor model for hydrogen generation from sodium borohydride and water vapor. *International journal of hydrogen energy*. 39, 3830-3836.
- Zahmakıran, M., Ayvalı, T., Akbayrak, S., Çalışkan, S., Çelik, D., Özkar, S. 2011. Zeolite framework stabilized nickel (0) nanoparticles: Active and long-lived catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane and sodium borohydride. *Catalysis Today*. 170, 76–84.
- Zhang, J.Z., Li, J., Li, Y., Zhao, Y. 2014. Hydrogen Generation, Storage, and Utilization. Part 1. John Wiley & Sons, Inc. 1-3.
- Zhang, P. 2016. Adsorption and Desorption Isotherms. Department of Chemistry, Dartmouth University.

- http://www.kererearchgroup.com/uploads/4/8/4/5/48456521/160903_introduction_to_bet_isotherms.pdf. (21.08.2017).
- Zhang, X., Zhao, J., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J. 2010. Electroless-deposited Co–P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. *International journal of hydrogen energy*. 35, 8363–8369.
- Zhang, Z., Li, W., Zou, R., Kang, W., Chui, Y.S., Yuen, M.F., Lee, C.S., Zhang, W. 2015. Layer-stacked cobalt ferrite (CoFe₂O₄) mesoporous platelets for high-performance lithium ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 6990-6997.
- Züttel A. 2008a. Hydrogen as a Future Energy Carrier. *Properties of Hydrogen*. Chapter 4. Züttel A., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 71-72.
- Züttel A., Schlapbach, L., Borgschulte, A. 2008b. Hydrogen as a Future Energy Carrier. *History of Hydrogen*. Chapter 1. Züttel A., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 130-131.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Gamze BOZKURT

Doğum Yeri ve Yılı: Erzurum/1988

E-mail: gamze.bozkurt@erzurum.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Kurum	Yıl
Doktora	Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik	2018
2. Yüksek Lisans	Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2017
1. Yüksek Lisans	Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik	2013
Lisans	Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2010

İŞ DENEYİMİ

Pozisyon	Kuruluş	Yıl
Öğretim Görevlisi	Erzurum Teknik Üniversitesi	2018-
Teknoloji Transfer Ofisi Koordinatörü	Atatürk Üniversitesi, Ata Teknokent	2014-2014
Teknoloji Transfer Ofisi Uzmanı	Atatürk Üniversitesi, Ata Teknokent	2012-2014

YAYINLAR

- Martins, M., Sljukic, B., Sequeira, C.A.C., Soylu, G.S.P., Yurtcan, A.B., **Bozkurt, G.**, Sener, T., Santos, D.M.F. PtNi supported on binary metal oxides: potential bifunctional electrocatalysts for low-temperature fuel cells, Applied Surface Science, 428, (2018), 31–40.
- Martins M., Sljukic B., Sequeira C.A.C., Soylu G.S., Bayrakceken Yurtcan A., **Bozkurt G.**, Sener T., Santos D.M.F., Pt-Ni decorated metal oxide electrodes for borohydride fuel cells, ECS Transactions, 72, (2016), 57-64.

- **Bozkurt G.**, Memioğlu F., Bayrakçeken Yurtcan A., Durability of carbon/conducting polymer composite supported Pt catalysts prepared by supercritical carbon dioxide deposition, Turkish Journal of Chemistry, 40, (2016) 117 – 124.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., SB12 Assisted Synthesis of Nano CuO via Precipitation Method in Different Reaction Environments, Applied Mechanics and Materials, 749, (2015), 164-168.
- **Bozkurt G.**, Memioğlu F., Bayrakçeken Yurtcan A., Pt Nanoparticles Over Carbon/PEDOT Composites Prepared By Supercritical Carbon Dioxide Deposition, Applied Surface Science, 318, (2014), 223-226.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., Synthesis and Characterization of CuO at Nanoscale, Applied Surface Science, 318, (2014), 244-250.

ULUSLARARASI KONGRELERDE SUNULAN BİLDİRİLER

- **Bozkurt G.**, Özer A., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. Catalyst Preparation by Sputtering Technique for Hydrogen Production from NaBH₄, 13. Nano TR Kongresi, Antalya.
- Bozkurt E., **Bozkurt G.**, 2017. Economic Dimension of Nanotechnology. 13. Nano TR Kongresi, Antalya.
- Özçelik N., Öztürk A., **Bozkurt G.**, Çögenli M.S., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017, Utilization of N-Doped Carbon Materials Obtained from ZIF as Catalyst Support for PEM Fuel Cell, 2nd International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2017), 15-18 Mart, Adana.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2016, Development of Various Metal Catalysts on Co₃O₄ Support Material for H₂ Production from NaBH₄, 1st international Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016), 26-28 Ekim, Adana.
- Martins M., Sljukic B., Sequeira C.A.C., Soylu G.S., Bayrakceken Yurtcan A., **Bozkurt G.**, Sener T., Santos D.M.F., 2016, Pt-Ni decorated metal oxide electrodes for borohydride fuel cells, 229th Meeting of The Electrochemical Society, Symposium “Heterogeneous functional materials for energy conversion and storage” 29 Mayıs-2 Haziran, San Diego (CA), USA.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2016, Different Reactant Assisted Synthesis of Nano CuO for H₂O₂ Electrochemical Sensor, 1st International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP2016) 25-27 Şubat, Erzurum.
- **Bozkurt G.**, Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2015, Synthesis of CuO/GO Nanocomposites as Electrode Material for Supercapacitors, 4th Nano Today Conference, 6-10 Aralık, Dubai.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2015, Synthesis and Characterization of CuO Nanostructures with Different Surfactants, International Congress on Natural and Engineering Sciences (ICNES), 9-13 Eylül, Bosna Hersek.

- **Bozkurt G.**, Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2015, CuO/Graphene oxide nanocomposite for supercapacitors, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS2015), 7-9 Eylül, Ankara.
- **Bozkurt G.**, Memioğlu F., Bayrakçeken Yurtcan A., 2015, Durability of carbon/conducting polymer composite supported Pt catalysts prepared by supercritical carbon dioxide deposition, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS2015), 7-9 September, Ankara.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2014, Effect of Different Surfactants on the Structure of Nano CuO, 10. Nano TR Kongresi, İstanbul.
- Bayrakçeken A., **Bozkurt G.**, Memioğlu F., 2013, Conducting Polymer/Carbon Composite Supported Platinum Catalysts Prepared by Supercritical Carbon Dioxide Deposition, 11th European Congress on Catalysis–EuropaCat-XI, September 1st-6th, France, Lyon.
- Bayrakçeken A., Daş E., **Bozkurt G.**, Memioğlu F., 2013, Microwave Irradiation Technique Used for Catalyst Preparation, 11th European Congress on Catalysis– EuropaCat-XI, September 1st-6th, France, Lyon.
- Bayrakçeken A., Daş E., **Bozkurt G.**, Memioğlu F., 2013, Polypyrrole/Carbon Supported Platinum Catalysts For Pem Fuel Cells, The Sixth International Exergy-Energy And Environment Symposium, Rize.
- Daş E., **Bozkurt G.**, Memioğlu F., Bayrakçeken A., 2013, Comparison of Two Different Conducting Polymer/Carbon Composites as Support Material for Pt Nanoparticles, 9. Nano TR Kongresi, Erzurum.
- **Bozkurt G.**, Memioğlu F., Bayrakçeken A., 2013, Pt Nanoparticles over Carbon/PEDOT Composites Prepared by Supercritical Carbondioxide Deposition, 9. Nano TR Kongresi, Erzurum.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken A., Özer A., 2013, Synthesis and Characterization of CuO at Nanoscale, 9. Nano TR Kongresi, Erzurum.

ULUSAL KONGRELERDE SUNULAN BİLDİRİLER

- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A., 2016, Preparation of Ni Catalyst on Co₃O₄ Support Material for H₂ Production, 6th Catalysis Conference (NCC6) 27-30 Nisan, Bursa.
- **Bozkurt G.**, Şener T., Tonti D., Özer A., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016, Oxygen reduction and oxygen evolution reaction performances of PtNi/CuO catalyst for lithium-air batteries, 6th Catalysis Conference (NCC6) 27-30 Nisan, Bursa.
- Öztürk A., Daş E., **Bozkurt G.**, Bayrakçeken Yurtcan A., 2016, PtCu/C Bimetallic Catalysts For Pem Fuel Cells, 2016, 6th Catalysis Conference (NCC6) 27-30 Nisan, Bursa.
- **Bozkurt G.**, Bayrakçeken H., Nakliyok J., Özer A., 2012. Nano CuO Sentezi, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul.

PROJELER

- "Mikrodalga Isıtma Tekniği ile CoO ve NiO Destek Malzemeleri Üzerine Pt, Pd, Ru, Ni, Co Nanoparçacıkların Oluşturulması" BAP, Atatürk Üniversitesi, Araştırmacı.
- "Saçtırma Tekniği ile Katalizör Üretimi ve Karakterizasyonu" BAP, Atatürk Üniversitesi, Araştırmacı.
- "Farklı Reaktantlar İle Nano Boyutlu Bakır Oksit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri" BAP, Atatürk Üniversitesi, Araştırmacı.
- Kuzey Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı (KUDAKA) "Ata Teknokentin Bölgesel Kalkınmada İşbirliğini Geliştirme Projesi", Proje Asistanı.
- TÜBİTAK, "PEM Yakıt Pilleri için Süperkritik Karbondioksit Depozisyon Yöntemi ile İletken Polimer Destekli Katot Katalizörü Hazırlanması", Bursiyer.