

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT DESTEKLİ BİMETALİK KOBALT
KATALİZÖRLERİ İLE SODYUM BORHİDRÜRÜN
HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

HATİCE ÖNER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT DESTEKLİ BİMETALİK
KOBALT KATALİZÖRLERİ İLE SODYUM
BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN
HİDROJEN ÜRETİMİ

HATİCE ÖNER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**HYDROGEN GENERATION FROM
HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE
ON METAL OXIDE SUPPORTED
BIMETALLIC COBALT CATALYSTS**

HATİCE ÖNER

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR**

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/07/2023 tarih ve 2023/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hatice ÖNER'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ÜYE

: PROF. DR. GÜLHAYAT NASÜN SAYGILI

ÜYE

: DOÇ. DR. İREM FIRTINA ERTİŞ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Hidrojen enerjisinin günlük hayata uyarlanabilmesi, hidrojenin üretimi ve depolanması ile ilgili sorunlara etkili çözümler geliştirilmesine bağlıdır. Sodyum borhidrür (NaBH_4), ağırlıkça %10,8 hidrojen (H_2) içeriği ile katı formda hidrojen depolama için umut verici bir malzemedir. NaBH_4 'ten H_2 üretimi için kullanılan düşük maliyetli ve yüksek katalitik aktiviteye sahip kobalt borür (Co-B) katalizörlerinde, katalizörün aktif yüzey alanını azaltan aglomerasyon sorunu vardır. Bu sorun katalizörün yapısına ikinci bir katkı metali ilavesi veya katalizörün gözenekli bir destek materyali üzerine dağıtılması ile çözülebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, NaBH_4 'ün hidrolizinden H_2 üretimi için zirkonyum dioksit (ZrO_2) destekli Co-Mn-B ve mangan dioksit (MnO_2) destekli Co-Cr-B katalizörleri geliştirilmiştir. Metal oksit destekli ve bimetalik yapıya sahip olan bu iki katalizör için optimum kobalt ve katkı metali yüklemeleri ile optimum NaOH ve NaBH_4 konsantrasyonları araştırılmıştır. Co-Mn-B katalizörü için ZrO_2 'ye ek olarak silisyum dioksit, seryum dioksit ve titanyum dioksit destek malzemelerinin etkileri de incelenmiştir. En yüksek katalitik aktivite değerleri, ZrO_2 destekli Co-Mn-B katalizörü için 10,40 L/g_{metal}·dk ve MnO_2 destekli Co-Cr-B katalizörü için 12,07 L/g_{metal}·dk olarak bulunmuştur. Katalizlenen reaksiyonların görünür aktivasyon enerjileri belirlenen optimum koşullar altında 20 – 40 °C aralığındaki sıcaklıklar için Arrhenius denklemi kullanılarak ZrO_2 destekli Co-Mn-B katalizörü için 43,68 kJ/mol ve MnO_2 destekli Co-Cr-B katalizörü için 46,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik oranı birbirini takip eden beş kullanım için belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve azot adsorpsiyon/desorpsiyonu tekniklerini içeren fizikokimyasal karakterizasyonlar ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidroliz, bimetalik katalizör, Co-B, metal oksit.

SUMMARY

The adaptation of hydrogen energy to daily life depends on the development of effective solutions to the problems related to the production and storage of hydrogen. Sodium borohydride (NaBH_4) is a promising material for solid-state hydrogen storage with 10.8 wt.% hydrogen (H_2) content. Cobalt boride (Co-B) catalysts with low cost and high catalytic activity used for H_2 production from NaBH_4 have an agglomeration problem that reduces the active surface area of the catalyst. This problem can be solved by the addition of a second dopant metal to the catalyst structure or by dispersing the catalyst on a porous support material.

In this study, zirconium dioxide (ZrO_2) supported Co-Mn-B and manganese dioxide (MnO_2) supported Co-Cr-B catalysts were developed for H_2 production from hydrolysis of NaBH_4 . Optimum cobalt loading, dopant metal loading, NaOH and NaBH_4 concentration were investigated for both two metal oxide supported bimetallic catalysts. The effects of support materials (silicon dioxide, cerium dioxide and titanium dioxide) in addition to ZrO_2 on the Co-Mn-B catalyst were also investigated. The highest catalytic activity values were found to be $10.40 \text{ L/g}_{\text{metal}}\cdot\text{min}$ for ZrO_2 supported Co-Mn-B catalyst and $12.07 \text{ L/g}_{\text{metal}}\cdot\text{min}$ for MnO_2 supported Co-Cr-B catalyst. The apparent activation energy values of the catalyzed reactions were calculated as 43.68 kJ/mol for Co-Mn-B/ ZrO_2 and 46.51 kJ/mol for Co-Cr-B/ MnO_2 using Arrhenius equation for temperatures in the range of $20 - 40^\circ\text{C}$ under the determined optimum conditions. The reusability ratio of the catalysts was determined for five consecutive uses. The experimental results were supported by physicochemical characterization methods including scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption/desorption.

Keywords: Sodium borohydride, hydrolysis, bimetallic catalyst, Co-B, metal oxide.

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım Prof. Dr. Ercan Özdemir’e ilk tanıştığımız günden bu yana bana olan sonsuz desteği, inancı ve benden esirgemediği tüm bilgi ve tecrübeleri için en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Onun araştırmaya olan tutkusu ve profesyonel çalışma tarzı bana hayatımın her döneminde bir motivasyon ve yol gösterici rehber olacaktır.

Ekip arkadaşım ve akademik kardeşim olan yüksek lisans öğrencisi Selina Küçükhasanoğlu’na pozitif enerjisi ve her türlü desteği için,

Tez çalışmamın karakterizasyon sürecindeki yardımlarından dolayı Ar. Gör. Ahmet Musap Mert, Ar. Gör. Mehmet Emre Aköz, Öğr. Gör. Ahmet Nazım ve Öğr. Gör. Adem Şen’e,

Yüksek lisans sürecim boyunca bilimsel katkıları ve manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Ar. Gör. Emrullah Ertürk, Ar. Gör. Seray Pehlivan, Dr. Mehbare Doğrusöz, Dr. Adayı Burcu Ünal, Ar. Gör. Gamze Şeker ve Dr. Osman Yağız Akduman’a,

Son olarak her zaman yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kardeşim Büşra Öner ve annem Birnur Öner’e tüm içtenliğim ve sevgimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	3
2.1. Hidrojen Enerjisinin Uygulama Alanları	4
2.2. Hidrojen Üretim Teknolojileri	8
2.2.1. Fosil Kaynaklar ile Hidrojen Üretimi	8
2.2.1.1. Buhar Metan Reformasyonu	9
2.2.1.2. Kısmi Oksidasyon	10
2.2.1.3. Kömürün Gazlaştırılması	11
2.2.2. Yenilenebilir Enerjiler ile Hidrojen Üretimi	12
2.2.2.1. Biyokütleden Hidrojen Üretimi	13
2.2.2.2. Sudan Hidrojen Üretimi	14
2.3. Hidrojen Depolama Teknolojileri	15
2.3.1. Gaz Formda Hidrojen Depolama	16
2.3.2. Sıvı Formda Hidrojen Depolama	16
2.3.3. Katı Formda Hidrojen Depolama	17
3. SODYUM BORHİDRÜR	21
3.1. Sodyum Borhidrür Üretimi	21
3.2. Sodyum Borhidrür ile Hidrojen Üretimi	22
4. KATALİZÖRLER	24
4.1. Katalizörlerin Çalışma Prensibi	25
4.2. Katalizörlerin Aktivasyon Enerjisi	26
4.3. Katalizör Sentez Yöntemleri	27

4.4. Sodyum Borhidrürün Katalitik Hidrolizi	28
4.4.1. Soy Metal Katalizörler	28
4.4.2. Soy Olmayan Metal Katalizörler	29
5. DENEYSEL	31
5.1. Kimyasallar	31
5.2. Ekipmanlar	32
5.3. Yöntem	33
5.3.1. Desteksiz Katalizörlerin Sentezi	33
5.3.2. Co-Mn-B/Destek Katalizörünün Sentezi	33
5.3.3. MnO ₂ Destek Malzemesinin Sentezi	34
5.3.4. Co-Cr-B/MnO ₂ Katalizörünün Sentezi	34
5.4. Karakterizasyon	35
5.5. Katalitik Aktivite Test Düzenegi	35
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
6.1. Katalitik Aktivite Testleri	37
6.1.1. Co-Mn-B/ZrO ₂ Katalizörü	37
6.1.1.1. Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Testleri	37
6.1.1.2. Destek Malzemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	39
6.1.1.3. Kobalt Yüklemeşinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	40
6.1.1.4. Mangan Yüklemeşinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	41
6.1.1.5. Sodyum Hidroksit Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	43
6.1.1.6. Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	45
6.1.1.7. Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	47
6.1.1.8. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	48
6.1.1.9. Optimum Koşullarda Destekli ve Desteksiz Katalizörlerin Katalitik Aktivite Testleri	49
6.1.1.10. Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi	50
6.1.2. Co-Cr-B/MnO ₂ Katalizörü	52
6.1.2.1. Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Testleri	52

6.1.2.2. Kobalt Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	53
6.1.2.3. Krom Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	54
6.1.2.4. Sodyum Hidroksit Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	56
6.1.2.5. Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	58
6.1.2.6. Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi	59
6.1.2.7. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	60
6.1.2.8. Optimum Koşullarda Destekli ve Desteksiz Katalizörlerin Katalitik Aktivite Testleri	61
6.1.2.9. Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi	63
6.2. Karakterizasyon	64
6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri	64
6.2.2. Katalizörlerin TEM-EDS Analizleri	67
6.2.3. Katalizörlerin BET Analizleri	69
6.2.4. Katalizörlerin XRD Analizleri	70
6.2.5. Katalizörlerin XPS Analizleri	72
6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri	75
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
β	: Beta
λ	: Lamda
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
θ	: Teta
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
PSA	: Basınç Salımlı Adsorpsiyon
B-PEMFC	: Borhidrür Beslemeli Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
BET	: Brunauer Emmett Teller Yöntemi
SMR	: Buhar Metan Reformasyonu
DBFC	: Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Hücresi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
MCFC	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
HSH	: Hidrojen Salınım Hızı
SOEC	: Katı Oksit Elektroliz Hücresi
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
FWHM	: Maksimum Yüksekliğin Yarısındaki Genişlik
PEG	: Polietilen Glikol
PEMEC	: Proton Değişim Membranlı Elektroliz Hücresi
PEMFC	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
JCPDS	: Toz Kırınımı Standartları Ortak Komitesi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
HAADF	: Yüksek Açılı Açısal Karanlık Alan Haritası

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi.	6
2.2: Hidrojen depolama malzemelerinin ağırlıkça ve hacimsel hidrojen yoğunlukları.	20
4.1: Heterojen katalizörlerin çalışma prensibi.	26
5.1: Katalitik aktivite test düzeneği.	36
6.1: Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	38
6.2: Co-Mn-B katalizörü için destek malzemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	39
6.3: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	41
6.4: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için mangan yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	43
6.5: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	44
6.6: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	46
6.7: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.	47
6.8: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.	49
6.9: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Mn-B, Co-B/ZrO ₂ ve Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	50
6.10: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzdece tekrar kullanılabilirlik verimi.	51
6.11: Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	52
6.12: Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	54

6.13:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için krom yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	55
6.14:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	57
6.15:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	58
6.16:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.	60
6.17:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.	61
6.18:	Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Cr-B, Co-B/MnO ₂ ve Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.	62
6.19:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzdece tekrar kullanılabilirlik verimi.	63
6.20:	a) Co-B, b) Co-B/ZrO ₂ , c) Co-Mn-B, d) Co-Mn-B/ZrO ₂ , e) Co-Mn-B/SiO ₂ , f) Co-Mn-B/CeO ₂ , g) Co-Mn-B/TiO ₂ , h) Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.	65
6.21:	a) MnO ₂ destek malzemesi ve b) Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.	66
6.22:	Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörünün a) 500 nm, b) 100 nm, c) 10 nm ölçekteki TEM görüntüleri, d) EDS-HAADF haritası, içeriğindeki e) Co, f) Mn, g) B, h) Zr, i) O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri ve j) EDS spektrumu.	67
6.23:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörünün a) 100 nm, b) 20 nm, c) 10 nm ölçekteki TEM görüntüleri, d) EDS-HAADF haritası, içeriğindeki e) Co, f) Cr, g) B, h) Mn, i) O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri ve j) EDS spektrumu.	68
6.24:	ZrO ₂ destek malzemesi, Co-B/ZrO ₂ ve Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.	69
6.25:	ZrO ₂ destek malzemesi ve Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörünün XRD desenleri.	71
6.26:	MnO ₂ destek malzemesi ve Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörünün XRD desenleri.	72

6.27:	Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörüne ait a) tarama, b) Co 2p, c) Mn 2p ve d) B 1s XPS spektrumları.	74
6.28:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörüne ait a) Mn 2p, b) Cr 2p, c) Co 2p ve d) B 1s XPS spektrumları.	75



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	4
2.2: Hidrojen ve bazı diğer yakıtların kütleli enerji yoğunluğu ve karbon emisyonu kıyaslaması.	5
2.3: Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması.	7
2.4: Bazı hidrür malzemeler ve hidrojen depolama kapasiteleri.	19
3.1: Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	21
5.1: Deneyli çalışmalarda kullanılan kimyasallar.	31
5.2: Deneyli çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.	32
6.1: Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B katalizörlerinin hidrojen salınım hızlarının karşılaştırılması.	38
6.2: Co-Mn-B katalizörü için destek malzemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	40
6.3: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	41
6.4: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için mangan yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	43
6.5: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	45
6.6: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	46
6.7: Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.	48
6.8: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Mn-B, Co-B/ZrO ₂ ve Co-Mn-B/ZrO ₂ katalizörlerinin hidrojen salınım hızları ile hidrojen salınım verimlerinin karşılaştırılması.	50
6.9: Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B katalizörlerinin hidrojen salınım hızlarının karşılaştırılması.	53
6.10: Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	54

6.11:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için krom yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.	56
6.12:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	57
6.13:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.	59
6.14:	Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.	60
6.15:	Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Cr-B, Co-B/MnO ₂ ve Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörlerinin hidrojen salınım hızları ile hidrojen salınım verimlerinin karşılaştırılması.	62
6.16:	Malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları.	70
6.17:	Co-Mn-B/ZrO ₂ ve Co-Cr-B/MnO ₂ katalizörlerinin literatürdeki yeri.	76

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki enerji talebinin büyük çoğunluğu halen fosil kaynaklar tarafından karşılanmaktadır. Enerji kullanımının günden güne artması ve fosil kaynakların hızla tükeniyor oluşu, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda hidrojen, evrende bol miktarda bulunması, yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahip olması ve neredeyse sıfır karbon emisyonu oluşturması nedeniyle dikkate değer bir enerji taşıyıcısıdır [1], [2]. Hidrojen, fosil yakıtlarla karıştırılarak kullanıldığında bu yakıtların ömrünü uzatmak için ya da yenilenebilir kaynakların kesintili enerji üretimi sorununda işe yarayacak alternatif bir çözüm olabilir [3]. Son birkaç yıldır hidrojen enerjisi birçok ülkenin enerji politikalarında gündeme gelmekte ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri doğrultusunda hidrojen ekonomisi stratejileri küresel çapta tartışılmaktadır [4]. Ancak öngörülen hedeflere ulaşılabilmesi ve ticarileşmede başarı beklentilerinin karşılanabilmesi için hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması konularında hala çözülmemiş problemler bulunmaktadır. Bu nedenle bilim insanları hidrojen enerjisinin endüstriyel ve günlük hayata güvenli, verimli ve uygun maliyetli adaptasyonu için araştırmalar yürütmektedir [5], [6]. Hidrojen doğada bileşikler halinde bulunur ve çoğunlukla buhar metan reformasyonu ve kömürün gazlaştırılması gibi yöntemlerle elde edilir [7]. Bu yöntemler iyi bilinen ve verimli yöntemlerdir, ancak sınırlı fosil yakıtlar yakın gelecekte bu yöntemlerin kullanımını etkisiz hale getirecektir. Bu nedenle, yoğun üretim talebini uygun maliyetle karşılamak için su ve biyokütle gibi uzun vadeli hidrojen kaynaklarından yüksek performanslı üretim teknikleri araştırılmaktadır [1], [8]. Öte yandan, pratik uygulamalar için tüm işletme, taşıma, güvenlik ve maliyet kriterlerini karşılayan etkin bir hidrojen depolama sistemi henüz geliştirilememiştir. Aslında depolama sorunlarının arkasındaki temel neden, hidrojenin en hafif ve en düşük yoğunluklu element olmasıdır. Bu durum teknik olarak depolama ünitelerinin hacimsel enerji kapasitesinin oldukça düşük olmasına yol açarken, güvenlik açısından da sızıntı ve patlama endişelerini gündeme getirmektedir. Hidrojenin depolanması, maddenin hallerine göre kategorize edildiğinde üç başlık altında değerlendirilebilir: gaz, sıvı ve katı halde depolama. Gaz ve sıvı halde depolama yöntemleri, ilgili tank malzemeleri ve ekstrem sıcaklık – basınç uygulamaları nedeniyle maliyetlidir. Büyük ve devasa depolama tankları nedeniyle,

hafiflik ve sınırlı alan gerektiren uygulamalar için uygun değildirler. Mobil uygulamaların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kompakt boyutlarda çalışabilen katı hal depolama önerilmiştir [9], [10]. Sodyum borhidrür, bir hidrojen enerjisi taşıyıcısından beklenen özellikleri karşılayan yüksek potansiyele sahip metal borhidrürlerden biridir [11]. Alkali sulu çözeltisi güvenli, pratik ve kararlıdır. Sodyum borhidrür ayrıca mobil uygulamalarda elektrik üreten proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin (PEMFC) ihtiyaç duyduğu yüksek saflıkta H_2 sağlayabilir. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ile etkin bir şekilde hidrojen üretebilmek için reaksiyonu hızlandıracak, aktivasyon enerjisini düşürecek, uygun koşullar altında işlevini yerine getirecek ve uzun çevrim sürelerinde kullanılabilecek katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır [12]–[14]. Katalizörler arasında kobalt borür ve kobalt oksit (CoO_x) katalizörleri, soy metallere kıyasla nispeten düşük maliyetli olmalarının yanı sıra yüksek hidrojen üretim hızlarıyla da dikkat çekicidirler [15], [16]. Ancak kobalt katalizörlerinde katalizörün aktif bölgelerinin azalmasına sebep olan bir kobalt aglomerasyonu sorunu vardır [17]. Bu sorun destek malzemelerinin ve katkı metallerinin katalizör sentezinde kullanımı ile çözülebilir. Katalizörün aktif bileşenleri gözenekli bir destek malzemesi üzerine adsorbe edilir ve aktif metallerin birbirine bağlanarak topaklaşması önlenir. Destek malzemeleri katalizörün dayanıklılığını ve kararlılığını artırırken katalizörde kullanılan metal oranını ve dolayısıyla maliyeti düşürmektedir [18]–[20]. İkinci yol ise katalizör sentezinde nikel (Ni) [21], bakır (Cu) [22], demir (Fe) [23], çinko (Zn) [24], molibden (Mo) [25], tungsten (W) [26] gibi geçiş metallerinin yapıya eklenmesi ile aglomerasyonun önlenmesidir. Bu katkı metalleri kobalt atomları arasına bağlanır ve atomik difüzyon bariyeri görevi görerek aglomerasyonu önler. Metal alaşımının yarattığı bu sinerjik etki katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri ve katalitik etkileri artırmaktadır [15], [23].

Bu tez çalışmasında, $NaBH_4$ 'ün hidroliz reaksiyonunu katalizlemek üzere metal oksit destekli, mangan (Mn) ve krom (Cr) geçiş metali ilaveli Co-Mn-B/ ZrO_2 ve Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörleri geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı, geliştirilen katalizörler ile hızlı, çevre dostu ve ekonomik bir şekilde hidrojen üretmektir. Bu yolla üretilen hidrojen PEM tipi ya da doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücreleri (DBFC) ile çalışan mobil uygulamalarda etkin ve verimli bir elektrik üretimi sağlanması için yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca $NaBH_4$ 'ün enerji üretiminde kullanımının yaygınlaşması, zengin bor rezervleri dikkate alındığında ülkemizin ekonomisine katkı sağlayacaktır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kaynaklar, dünyanın enerji ihtiyacının %80'inden fazlasını karşılamaktadır [15]. Enerji tüketimindeki hız düşünüldüğünde, fosil yakıtların tükenmeseler dahi yakın gelecekte çok yüksek fiyatlı olacakları aşıkardır. Bu durum enerji güvenliği için ciddi bir risk oluşturmaktadır. Sınırlı rezerv sorunlarının yanı sıra, enerji üretiminde fosil kaynakların kullanıldığı süreçlerde sera gazı emisyonları, hava ve çevre kirlilikleri meydana gelmektedir [27]. Mevcut enerji sorunu çözülmediği takdirde, küresel olarak ekonomik krizler ve sağlık sorunları kaçınılmaz olacaktır.

Hidrojen enerjisi, fosil kaynakların yerini alacak ve enerji arz güvenliğini sağlayabilecek sürdürülebilir, temiz ve gelecekte yüksek potansiyele sahip bir enerji sistemi olarak düşünülmektedir. Hidrojen ulaşım, endüstriyel prosesler, enerji üretimi ve ısıtma dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde kullanılabilir ve bu da onu çok yönlü bir enerji taşıyıcısı haline getirir [1], [28]. Bununla birlikte, üretim maliyetleri, altyapı geliştirme, güvenlik hususları ve teknolojik ilerlemeler de dahil olmak üzere hidrojen enerjisiyle ilgili bazı zorluklar vardır [5]. Hidrojen teknolojilerine yönelik devam eden araştırma, geliştirme çalışmaları ve yatırımlar, bu zorlukların üstesinden gelmeyi ve temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak hidrojenin tüm potansiyelini ortaya çıkarmayı amaçlamaktadır.

Evrende en çok bulunan ve en basit element hidrojendir. Diğer elementlerle kolayca bağ kurar, bu nedenle asla tek başına bulunmaz. Su, organik moleküller veya biyokütle gibi diğer bileşiklerin bir parçası olarak bulunur. Hidrojen bir enerji kaynağı değil, diğer kaynaklardan gelen enerjiyi depolamanın ve taşımının bir yoludur [29]. Tablo 2.1 hidrojenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini göstermektedir [30].

Hidrojen, nükleer, doğal gaz, kömür, biyokütle, güneş, rüzgar, su gibi kaynaklardan üretilir [31]. Hidrojen üretiminin sürdürülebilirliğinin ve çevresel etkisinin hidrojen kaynağına bağlı olduğunu belirtmek önemlidir. Yenilenebilir kaynaklardan karbon emisyonuz olarak elde edilen hidrojen yeşil hidrojen olarak kabul edilir [32]. Doğal gaz veya kömür gibi fosil yakıtlardan üretilen hidrojen, karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılmadığı sürece sera gazı emisyonlarına katkıda bulunur. Asıl mesele, özellikle ulaşım için fosil yakıt kullanmadan hidrojen üretmenin yollarını bulmaktır. Bu yöntemlerin sadece çevresel etkilerini göz önünde

bulundurmak yeterli değildir. Örneğin, fotoliz çevre dostudur ancak endüstriyel kullanım için çok verimli değildir [33]. Bu nedenle, kullanılan süreçlerin ekonomik olarak da uygulanabilir olması gerekir.

Tablo 2.1: Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	2,0159 mol/g
Özgül Isı	14,9 kJ/kg·K
Kritik Sıcaklık	-240 °C
Kritik Basınç	12,8 atm
Kritik Yoğunluk	31,2 kg/m ³
Sıvı Hal Yoğunluğu	70,8 kg/m ³
Gaz Hal Yoğunluğu	0,084 kg/m ³
Kaynama Noktası	-253 °C
Erime Noktası	-259 °C
Buharlaştırma Isısı	447 kJ/kg
Erime Isısı	58 kJ/kg
Havada Tutuşma Sınırı	% 4-75 (hacimsel)
Kütleli Isıl Değer	141,9-120,0 MJ/kg
Hacimsel Isıl Değer	11,9-10,05 MJ/m ³

2.1. Hidrojen Enerjisinin Uygulama Alanları

Hidrojenin uygulanması konusu üretim, taşıma, depolama ve tüketim başlıklarını içerir. Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Yoğunlukla boru hatlarıyla veya tankerlerle taşınır. Tanklarda gaz ya da sıvı formda veya katı formdaki hidrürlerde depolanabilir. Neredeyse tüm enerji tüketen sektörlerde uygulama alanına sahiptir [34]. Hidrojenin yakarak veya yakıt hücresi ile kullanımında açığa çıkan tek yan ürün sudur [35].

Hidrojenin yakılarak kullanımı, kimyasal enerjinin içten yanmalı motorlarda mekanik enerjiye dönüştürülmesidir. Hidrojen, benzinden yaklaşık 3 kat daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve karbon emisyonu oluşturmaz. Ayrıca, hidrojen

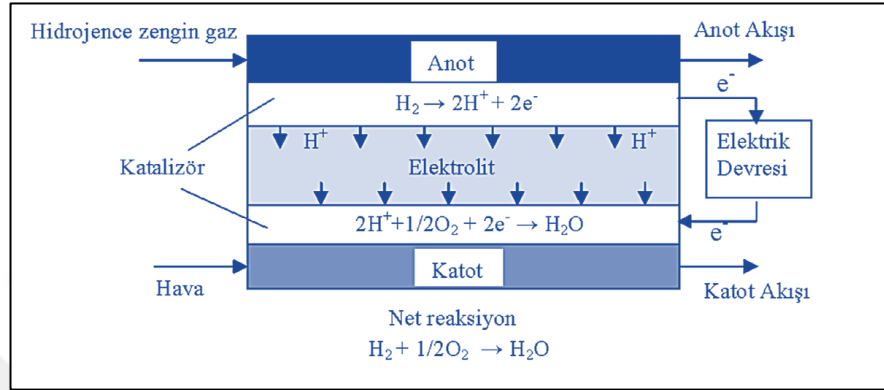
benzine göre daha düşük bir tutuşma sıcaklığına sahiptir ve hava ile daha iyi karışarak tam yanma ve daha yüksek verimlilik sağlar. Tablo 2.2 hidrojen ve bazı yakıtların kütleli olarak enerji yoğunluklarının ve karbon salınımlarının kıyaslamasını göstermektedir. Hidrojen bilinen yakıtlar içerisinde kütleli olarak en yüksek ısı değere sahiptir [28].

Tablo 2.2: Hidrojen ve bazı yakıtların kütleli enerji yoğunluğu ve karbon emisyonu kıyaslaması.

Yakıt	Isıl değer (MJ/kg)		Karbon Emisyonu (kg C/kg Yakıt)
	En düşük ısı değeri	En yüksek ısı değeri	
Gaz formda hidrojen	119,96	141,90	0,00
Sıvı formda hidrojen	120,04	141,77	0,00
Doğal gaz	47,13	52,21	0,46
Sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG)	48,62	55,19	-
Ham petrol	42,68	45,53	0,84
Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)	46,60	50,14	-
Benzin	43,44	46,52	0,86
Dizel	42,78	45,76	-
Düşük sülfürlü dizel	42,60	45,56	-
Kömür	22,73	23,96	0,50
Kok kömürü	28,60	29,86	0,50
Metanol	20,09	22,88	0,50
Etanol	26,95	29,84	0,50

Hidrojen enerjisi yakıt hücrelerinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 2.1’de gösterilmektedir [36]. Hidrojen yakıt hücresine girdiğinde, anotta bulunan katalizör onu hidrojen iyonlarına ve elektronlara ayırır. Elektronlar elektrik devresinden geçer ve katotta oksijen (O_2) ile birleşir. Hidrojen iyonları elektrolit membranından geçer ve katotta O_2 ile reaksiyona girerek su oluşturur. Yakıt hücrelerinin temel avantajı enerji dönüşümündeki yüksek verimlilikleridir. Yakıt hücresi tarafından üretilen ısı da

kullanıldığında, enerji dönüşüm verimliliği %80'e ulaşabilir. Ancak yakıt hücrelerinin kullanım ömürleri elektrotlarının, elektrolitlerinin ve katalizörlerinin bozunma ve zehirlenme durumlarından kaynaklı olarak kısadır ve geliştirilmelidir [36], [37]. Elektrotlar, elektrokatalizörler ve elektrolit membranlar için birçok çalışma yapılmıştır.



Şekil 2.1: Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi.

Yakıt hücreleri genellikle elektrolit tiplerine göre değişiklik gösterir. Bazı yakıt hücrelerinin performansları, uygulamalardaki avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3'te karşılaştırılmaktadır [38].

Yakıt hücrelerinde hidrojen depolayıcı katı malzeme olan sodyum borhidrürün kullanımı için ise iki ana sistem vardır [39]. Bunlar anotta sulu sodyum borhidrür çözeltisinin kullanıldığı doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücreleri ve sodyum borhidrürün hidrolizinden elde edilen hidrojen gazının kullanıldığı PEM tipi yakıt hücreleridir (B-PEMFC). DBFC'nin avantajı, yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahip yakıt çözeltisi kullanımı ve çözeltiyi yakıt olarak kullanmasından dolayı sistemde yakıt işlemcisine ihtiyaç duyulmamasıdır. Buna ek olarak, elektrokatalizörler için platin dışındaki ucuz ve soy metal olmayan malzemeler kullanılabilir. DBFC'nin dezavantajı ise hidrojen oluşumunu ve katalizör deaktivasyonunu önleyebilecek etkili anot katalizörlerine ihtiyaç duyulması ve her iki elektrotta oluşan NaOH birikimidir. B-PEMFC'de ise, rezervuar NaBH₄ çözeltisi ile doldurulur ve hızlı bir şekilde yakıt ikmali yapılabilir. Hidrolizden gelen su buharı, PEMFC membranlarını nemlendirmek için kullanılabilir ve PEMFC'de üretilen su, daha fazla hidrojen üretimi için NaBH₄ çözeltisine geri döndürülebilir. Bununla birlikte B-PEMFC sistemlerinin dezavantajları, hızlı hidroliz reaksiyonu için düşük maliyetli, etkili katalizörlere

duyulan ihtiyaçtır. Katalizör deaktivasyona karşı dayanıklı olmalıdır. Hidroliz reaktörünün tasarımı H_2 üretimi için uygun olmalıdır. Taze $NaBH_4$ çözeltisinin yeniden doldurulması için basit bir sistem gereklidir. Ayrıca, PEMFC ve hidroliz reaktörü arasındaki su geri dönüşüm sistemi, sistemin ağırlığı açısından dikkatli bir şekilde yönetilmelidir ve verimli bir sistem oluşturmak için $NaBH_4$ reaktörünün PEMFC'ye bağlanması için kompakt bir tasarıma ihtiyaç vardır [39].

Tablo 2.3: Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması.

Yakıt Hücresi	Çıkış Gücü		Avantaj	Dezavantaj
	Çalışma Sıcaklığı	Verim		
Alkali (AFC)	1-100 kW 80-200 °C %60-70		Yüksek Kararlılık, Yüksek Katot Reaksiyon Performansı, Düşük Sıcaklık	Yakıt ve Hava Akımlarının Saflaştırma Maliyeti, Pahalı Katalizörler, Elektrolit Yönetimi ve İletkenliği
Ergimiş Karbonat (MCFC)	300-3000 kW 600-1000 °C %50-60		Yakıt ve Katalizör Çeşitliliği	Yüksek Çalışma Sıcaklığı, Korozyon
Fosforik Asit (PAFC)	5-400 kW 150-220 °C %40-50		Saf Olmayan Yakıt Kullanılabilirliği	Sülfür Hassasiyeti, Pahalı Katalizörler, Ağırlık ve Hacim Sorunları
Proton Değişim Membranlı (PEMFC)	1-100 kW 60-200 °C %40-60		Düşük Korozyon, Düşük Sıcaklık, Hızlı Başlama	Pahalı Katalizör, Yüksek Safılıkta Yakıt Beslemesi Gereksinimi
Katı Oksit (SOFC)	1-2000 kW 600-1000 °C %60-80		Yakıt ve Katalizör Çeşitliliği, Yüksek Verim	Yüksek Çalışma Sıcaklığı, Malzeme Bozunması

Mobil yakıt hücresi sistemleri için yaygın olarak araştırılan bir başka yöntem de metanol veya etanolü hidrojene dönüştürmektir. Bu yöntem çok aktif katalizörler, karmaşık bir reaktör tasarımı ve iyi bir süreç kontrolü gerektirir. Ayrıca çok etkili bir

yakıt arıtma ünitesine de ihtiyaç duyar, çünkü dönüştürme işlemi PEM yakıt hücresi katalizörü için çok zararlı olan karbon dioksit üretir. Ayrıca, taşınabilir bir sistem için dönüşüm sıcaklığı oldukça yüksektir (>300 °C). Daha düşük sıcaklıklarda yüksek verimle çalışabilen katalizörler geliştirilirse, bu yöntem taşınabilir sistemler için daha uygulanabilir olacaktır [35], [40].

2.2. Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidrojen enerjisi ikincil bir enerjidir; bu nedenle hidrojen bir enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Doğada hidrojen barındıran su, hidrokarbonlar, biyokütleler, kömür ve doğalgaz gibi kaynaklardan elde edilmesi, yani üretilmesi gerekir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının yanı sıra nükleer ve jeotermal enerjiler, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi hidrojen üretiminde kullanılabilir. Endüstride ise hidrojen, çoğunlukla doğalgazın buhar reformasyonu ve kömürün gazlaştırılması yöntemleriyle elde edilmektedir. Bu yöntemler iyi bilinen ve verimli yöntemlerdir, ancak sınırlı fosil yakıtlar yakın gelecekte bunların kullanımını etkisiz hale getirmektedir. Bu nedenle, yoğun üretim talebini uygun maliyetle karşılamak için uzun vadeli ve yenilenebilir enerji kaynakları ile yüksek performanslı üretim teknikleri araştırılmaktadır [1], [8]. Suyun elektrolizi 2021 yılında küresel hidrojen üretiminin yaklaşık %4'ünü oluşturmuştur. Asıl mesele, özellikle ulaşım için fosil yakıt kullanmadan hidrojen üretmenin yollarını bulmaktır. Bu, yenilenebilir kaynaklar ve biyokütle gazlaştırma veya piroliz, elektroliz, fotoliz ve suyun termal olarak parçalanması gibi yöntemler kullanılarak yapılabilir. Ancak bu yöntemlerin sadece çevresel etkilerini göz önünde bulundurmak yeterli değildir. Örneğin, fotoliz çevre dostudur ancak endüstriyel kullanım için çok verimli değildir [33]. Bu nedenle, kullanılan süreçlerin ekonomik olarak da uygulanabilir olması gerekir.

2.2.1. Fosil Kaynaklar ile Hidrojen Üretimi

Fosil kaynaklardan hidrojen üretim teknolojilerinde genellikle benzin, hidrokarbonlar, metanol, etanol gibi hidrojen içeren maddeler hidrojen gazına dönüştürülür. Endüstriyel olarak en yaygın hidrojen üretim teknolojisi buhar metan reformasyonudur. Fosil kaynaklardan hidrojen üretimi esnasında gaz içeriğinde sülfür

ve sülfür bileşikleri meydana gelir ve bunların giderilmesi gerekir. Hidrojen gazı hidrokarbonlu yakıtlardan buhar reformasyonu, kısmi oksidasyon, ototermal reformasyon, kömürün gazlaştırılması, plazma reformasyonu gibi yöntemlerle elde edilir. Fosil kaynaklardan hidrojen üretiminin ilk aşamalarında karbon monoksit (CO) oluşur, daha sonra bu karbon monoksit büyük ölçüde karbondioksit'e dönüştürülür [41]. Tüm bu yöntemlerin enerji kaynağının bulunabilirliği ve maliyeti, üretim ölçeği, çevresel etkisi açısından avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

2.2.1.1. Buhar Metan Reformasyonu

Buhar metan reformasyonu (SMR), metandan (CH₄) büyük ölçekte H₂ üretimi için endüstride en yaygın kullanılan prosestir. Bu prosesin hammaddesi doğalgaz, hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Doğalgaz şu anda kolay ulaşılabilir ve düşük maliyetli bir fosil kaynaktır [42]. Reformasyon esnasında metan genellikle nikel bazlı bir katalizör eşliğinde su buharı ile reaksiyona girer (Denklem 2.1).



Reaksiyon endotermik olduğundan dışarıdan bir ısı beslemesi gerektirir. Gereken ısı, beslenen metanın ya da doğalgazın bir kısmının yakılması veya çeşitli diğer ısı kaynakları ile karşılanabilir. Genellikle sabit veya akışkan yataklı bir reaktör sisteminde yaklaşık 700 – 900 °C sıcaklık ve 20 – 30 bar basınç aralığında reformasyon reaksiyonu gerçekleşir. İlk aşamada ürün olarak gaz formunda 3 mol H₂ ve 1 mol CO açığa çıkar. Ürünler kısmında ayrıca buhar ve başka yan ürünler de bulunur. Hidrojen konsantrasyonunu arttırmak için reformasyon reaksiyonunun ürünleri su-gaz dönüşümü reaksiyonuna tabi tutulur (Denklem 2.2). İlk reaksiyondaki CO ve buhar, karbondioksit (CO₂) ve ilave H₂'ye dönüştürülür.



Bu proseste nihai ürünün safsızlıklarını gidermek saflaştırma operasyonları gereklidir. Basınç salınlı adsorpsiyon (PSA), membran ayırma gibi saflaştırma yöntemleri doğalgazın buhar reformasyonundan sonra karbondioksit ve diğer safsızlıkları hidrojenden seçici olarak ayırmak için kullanılabilir. Ayrıca prosesin

hammadelerinden katalizörü zehirleyen sülfürlü ürünleri ayırmak için başlangıçta bir desülfürizasyon ünitesine ihtiyaç vardır [10], [43].

Buhar metan reformasyonu, endüstride yerleşmiş olan olgun, yüksek verimli ve ucuz bir teknolojidir. Karbon emisyonu ve tükenmek üzere olan fosil kaynaklar bu prosesin sınırlayıcı dezavantajlarıdır. Metana ek olarak diğer hafif hidrokarbonların ve oksijenli hidrokarbonların buhar reformasyonu süreçlerinde, süreci yönlendiren parametre hammaddedeki H:C atom oranıdır. Bu oran ne kadar yüksek olursa o kadar düşük karbon emisyonu oluşur. Hidrojen üretimi için buhar reformasyonu kullanıldığı takdirde, karbon yakalama ve depolama teknolojilerinin uygulanması çevresel sorumluluklar açısından önem taşımaktadır [10], [43].

2.2.1.2. Kısmi Oksidasyon

Kısmi oksidasyon, çoğunlukla doğalgaz ve metanın oksijenle yakılması ile hidrojen bakımından zengin sentez gazı eldesi için kullanılan yöntemdir. Hidrojen içeren hammadde, oksijen ile yüksek sıcaklık ve basınçlarda yakılarak H_2 ve CO içeren sentez gazına dönüştürülür. Buhar reformasyonu ile karşılaştırıldığında, daha fazla CO üretilir. Üretilen CO su-gaz dönüşümü ile H_2 ve CO_2 'ye dönüştürülür. Kısmi oksidasyon yoluyla oluşan gaz karışımı CO, CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , H_2S bileşiklerini içerir. Gazın bir kısmı endotermik süreçlerde gereken ısıyı karşılamak üzere yakılır. Reaksiyon ve reaktör süreçleri buhar reformasyonundan daha ucuzdur, ancak sonraki dönüşüm bu teknolojiyi daha pahalı hale getirir. Katalizör gerektirmeyen kısmi oksidasyon, kükürtten etkilenmediği için desülfürizasyon ünitesine ihtiyaç duyulmaz. Çalışma sıcaklığını düşürmek için kısmi oksidasyon sistemine katalizörler eklenebilir. Katalizörlü kısmi oksidasyon süreci dekan, heksadekan ve dizel yakıtlar için daha uygundur. Kısmi oksidasyonda oksijen kullanılırken, buhar reformasyonunda su buharı kullanılır. Kısmi oksidasyon genellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilirken, buhar reformasyonu için yüksek sıcaklık ve basınç gereklidir. Buhar reformasyonu, genellikle daha yüksek verimlilikle ve daha büyük ölçekte hidrojen üretimi için tercih edilirken, kısmi oksidasyon daha küçük ölçekte veya özel uygulamalarda kullanılabilir. Kısmi oksidasyon prosesinin yüksek çalışma sıcaklıkları ve yanmadan kaynaklı güvenlik endişeleri, kompakt mobil cihazlardaki kullanımını kısıtlayabilir [44], [45].

2.2.1.3. Kömürün Gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması ile hidrojen üretimi, ilk aşamada kömürün H_2 ve CO içeren sentez gazına dönüştürülmesi (gazlaştırma), daha sonra hidrojenin ayrılması ve saflaştırılması süreçlerini içerir. Gazlaştırıcı reaktör sabit yataklı, akışkan yataklı veya sirkülasyon akışlı bir reaktör olabilir. Genellikle $700 - 1000\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta, reaksiyon için gereken kontrollü miktardaki oksijen ve buhar, kömür ile birlikte reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucunda yüksek oranda CO ve H_2 içeren bir sentez gazı karışımı oluşur. Kömürün gazlaştırılması reaksiyonları aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.



Farklı tekniklerle sentez gazı üretilebilir ve sentez gazının içeriği kömürün tipine, üretim tekniğine, gazlaştırma koşullarına bağlı olarak değişebilir. Fakat yaygın olarak karbonun gazlaştırılması ile elde edilen bir sentez gazının içeriğinde CO , H_2 , N_2 , CH_4 , sülfür içeren gazlar ve kömürden kalan uçucu partiküller bulunur. Sentez gazının kalitesini artırmak amacıyla ihtiyaca göre gazlaştırıcıdan çıkan ürüne fırçalama, kükürt giderme, gaz filtreleme gibi gaz temizleme süreçleri uygulanır. Hidrojen konsantrasyonunu arttırmak için doğalgazın buhar reformasyonunda olduğu gibi, gazlaştırma ürünleri su-gaz dönüşümü reaksiyonuna tabi tutulur. Bu aşamadan sonra hidrojeni karışımdan ayırmak ve yüksek saflıkta hidrojen elde etmek amacıyla PSA, membran ayırma ve kriyojenik damıtma gibi yöntemler kullanılır. Fosil kaynaklardan hidrojenin üretildiği her proste çevresel etkiyi azaltmak için karbon yakalama ve depolama teknolojileri, süreçlere entegre edilmelidir. Kömürün gazlaştırılması ile hidrojen üretimi, geleneksel kömür yakmaya kıyasla karbon emisyonlarını azaltmanın yanı sıra, birçok kömür rezervini de kullanabilme avantajı sunmaktadır [45]–[49].

Kömür yerine tarımsal atıklar, orman kalıntıları veya enerji bitkileri gibi biyokütleler de hidrojen içeren bir sentez gazı üretmek için gazlaştırılabilir. İşlem sonunda hidrojen, saflaştırma işlemleri ile benzer şekilde sentez gazından ayrılabilir. Biyokütlenin yakın gelecekte petrole en olası yenilenebilir organik alternatif olması beklenmektedir. Ancak bu teknolojinin gelişmesinin önündeki engellerden biri, yüksek miktarlarda biyokütlenin toplanması ve merkezi işleme tesisine taşınması için çok fazla kaynak gerektirmesidir. Şu anda, biyokütle gazlaştırma tesislerinin yüksek lojistik maliyetleri ve katranların saf hidrojen üretimi için kabul edilebilir seviyelere çıkarılması, biyokütle bazlı hidrojen üretiminin ticarileştirilmesini sınırlamaktadır [47], [49].

Enerji sektörü daha temiz ve sürdürülebilir alternatiflere doğru ilerledikçe, hidrojen üretimi için yenilenebilir enerjiyle çalışan diğer yöntemler de önem kazanmaktadır.

2.2.2. Yenilenebilir Enerjiler ile Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretiminin fosil yakıtlardan daha temiz ve sürdürülebilir yolları da vardır. Bunlar basit olarak biyokütle ve su kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütle kaynaklı yöntemler karbonsuz biyokütle gazlaştırılması, sulu fazda biyokütle reformasyonu ve biyokütle pirolizi olarak sıralanabilir. Su kaynaklı yöntemler ise suyun elektrolizi, fotoelektrolizi ve termokimyasal su ayrıştırmasıdır. Hidrojen üretiminin çevresel etkisinin sadece üretim yöntemine değil, aynı zamanda kullanılan enerji kaynağına da bağlı olduğunu belirtmek gerekir. En yaygın kullanılan suyun elektrolizi veya diğer temiz üretim yöntemlerinde gereken elektrik enerjisi için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması, hidrojenin minimum karbon ayak izi ve çevresel etki ile üretilmesini sağlar. Hidrojen güneş, rüzgar, hidroelektrik veya jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik kullanılarak üretilir. Bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili yapısı, sermaye maliyetleri ve kapsamlı bir hidrojen altyapısı ihtiyacı gibi yenilenebilir hidrojen üretimiyle ilgili bazı zorlukları göz önünde bulundurmak önemlidir. Dünyada fosil yakıtlardan kaynaklı enerji sorunları ve çevresel etkiler düşünüldüğünde, her koşulda temiz ve yenilenebilir teknolojilerle enerji üretimi için yapılan çalışmalar

artırılmalı ve desteklenmelidir. Genel hatlarıyla yenilenebilir kaynaklar ile hidrojen üretim yöntemleri aşağıda maddeler halinde listelenmektedir [42].

2.2.2.1. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Biyokütle hayvan ve bitki kalıntıları, katı belediye çamurları, atık kağıtlar gibi birçok kaynaktan enerji elde etmek için geri dönüştürülür. Biyokütlenin gazlaştırılması ile hidrojen üretilebilir. Bu işlemde hammadde gazlaştırılır ve H_2 , CH_4 ve diğer hidrokarbonlar, CO, CO_2 ve NO_x gazları içeren sentez gazına dönüştürülür. Bundan sonraki işlemler kömürün gazlaştırılması ile benzerdir. Biyokütle yenilenebilir bir kaynaktır fakat gazlaştırma işleminin temiz sayılabilmesi için muhakkak karbon emisyonları önlenmeli ve karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılmalıdır. Biyokütle gazlaştırmasında termal verim düşüktür çünkü biyokütle içeriğinde yüksek nem bulunur, enerji eldesi için içerikteki nem uzaklaştırılmalıdır [10], [36].

Sulu faz biyokütle reformasyonu, biyokütle kaynaklarından hidrojen üretmek için oksijenli hidrokarbonları veya karbonhidratları işlemek üzere çalışılan bir teknolojidir. Sulu faz reaksiyonları, buhar metan reformasyonundan $220 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Böylece karbonhidratların yüksek sıcaklıklardaki istenmeyen ayrışma reaksiyonları önlenmiş olur. Ayrıca, düşük sıcaklıkta hem reformasyon hem su-gaz dönüşümü reaksiyonları tek bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu proseste suyu buharlaştırmaya ihtiyaç duyulmaması, geleneksel reformasyon ve gazlaştırma yöntemleri göre büyük oranda enerji tasarrufu sağlar. Bu teknolojiyi sürdürülebilirlik, uzun ömürlülük, verimlilik ve seçicilik açısından geliştirmenin en iyi yolu prosese uygun katalizörler geliştirmektir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda en yüksek katalitik aktivite platin (Pt) bazlı katalizörle elde edilmiş, Ni bazlı katalizörler de araştırılmaya değer görülmüştür [7], [10], [36].

Hidrojen üretimi için umut vaat eden bir diğer yöntem de biyokütle pirolizdir. Biyokütle $500 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında ve $0,1 - 0,5\text{ MPa}$ basınçta ısıtılarak gaza dönüştürülür. İşlem oksijen veya hava kullanmaz, bu nedenle CO ve CO_2 emisyonu oluşmaz ve su-gaz dönüşümü reaksiyonu ile ikinci bir reaktör gerektirmez. Bu sürecin faydalarından bazıları yakıt esnekliği, nispeten basit ve kompakt olması ile temiz karbon yan ürünü üretimidir. CO_x emisyonlarını azaltabildiği ve depolanması kolay

olan çok miktarda katı karbonu geri kazanabildiği için piroliz geleceğin teknolojilerinden biri olabilir. Atık sorununun azaltılmasına ve yönetilmesine yardımcı olabileceğinden, son zamanlarda organik atıklarla kömür karışımının ko-pirolizi de sanayi ülkelerinde ilgi görmektedir ve bu iki prosesin endüstriyel potansiyeli gelecek için oldukça yüksektir [4], [7], [33], [50], [51].

2.2.2.2. Sudan Hidrojen Üretimi

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi, elektrik akımıyla su moleküllerini hidrojen ve oksijen moleküllerine ayırmak için kullanılan eski bir yöntemdir. Elektrik yenilenebilir kaynaklardan üretilerek kullanıldığında, elektroliz işlemi sıfır sera gazı emisyonu ile yeşil hidrojen sağlar. Ancak bu yöntem diğer yöntemlere kıyasla çok fazla enerji kullanır ve maliyeti yüksektir. Birçok türde elektroliz hücresi bulunur, en yaygın elektroliz teknolojisi ise alkali elektrolizdir. Bu yöntemde suyun hidrojen ve oksijene ayrılmasını kolaylaştırmak için alkali bir elektrolit (genellikle potasyum hidroksit) kullanılır. Alkali elektroliz sistemleri en gelişmiş ve en ucuz olanlardır fakat en düşük verime sahiptirler, bu nedenle diğerlerine göre en yüksek oranda elektrik enerjisi kullanırlar. Katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) elektriği daha verimli kullanırlar ancak çok gelişmiş değildir. SOEC teknolojinin korozyon, conta, sıcaklık değişimleri ve krom göçü ile ilgili sorunları vardır. Proton değişim membranlı elektrolizör hücreleri (PEMEC) ise alkali olanlara göre daha verimlidir ve SOEC gibi korozyon ve conta sorunları yoktur; fakat alkali sistemlerden daha pahalıdır [51], [52].

Fotoelektroliz su moleküllerini hidrojen ve oksijene ayırmak için güneş enerjisinin kullanıldığı elektroliz çeşididir. Fotoelektrot ise, suyun ayrışması için gereken voltajı güneşten sağlayabilen malzemelerdir. Fotoelektrot fotovoltaiik, katalitik ve koruyucu olarak üç katmana sahiptir. Fotovoltaiik katman, ışığı emen yarı iletken malzemelerden yapılmıştır. Katalitik kısımda ise reaksiyona uygun fotokatalizörler bulunur. Koruyucu katman, yarı iletkenin suda paslanmasını önleyen fotoelektrodun bir diğer önemli parçasıdır. Bu katman çok şeffaf olmalıdır, böylece mümkün olduğunca çok güneş ışığının fotovoltaiik yarı iletken katmana ulaşmasına izin verebilir. Fotoelektrot önce bir elektrolit ile suya batırılır, güneş ışığına maruz bırakılır ve elektrik enerjisi üretir. Hidrojen üretimi reaksiyonunda elektronlar suya

geçerken, oksijen üretimi için serbest elektronlara ihtiyaç duyulur. Reaksiyon, fotoelektrot için kullanılan malzemenin türüne ve güneş ışığının yoğunluğuna bağlıdır. Elektroliz için gereken voltaj yaklaşık 1,35 V'tur [33], [42], [51].

Termoliz olarak da bilinen termokimyasal su ayrıştırmada, su ısı ile H₂ ve O₂ ye parçalanır. Suyun ayrışması 2500 °C'de gerçekleşir, ancak bu sıcaklıkta kararlı malzemeler ve sürdürülebilir ısı kaynakları bulmak zordur. Suyun termolizi için yoğunlaştırılmış güneş enerjisi veya nükleer güç gibi yüksek sıcaklıklı ısı kaynakları kullanılabilir. Ayrıca, sıcaklığı düşürmek için birçok kimyasal önerilmiş ve çok sayıda su ayrıştırma döngüsü geliştirilmiştir. Bu döngüler arasında sülfür-iyot döngüsü ve hibrit sülfür döngüleri öne çıkmaktadır. %50 ve daha az verimliliğe sahip bu döngülerin hepsi çalışma sıcaklığını 2500 °C'nin altına düşürmüştür, ancak genellikle daha yüksek basınçlara ihtiyaç duyarlar [7], [33], [49], [53] .

Bunlar haricinde yosunlar, algler ve bakteriler gibi bazı mikroorganizmalar fermantasyon ya da fotosentez gibi biyolojik süreçler yoluyla belirli koşullar altında yan ürün olarak hidrojen üretebilir. Biyolojik hidrojen üretim yöntemlerinin verimliliğini ve ölçeklenebilirliğini artırmak için araştırmalar devam etmektedir. Nükleer enerji kullanarak hidrojen üretimine dünya çapında büyük ilgi vardır. Hidrojen, nükleer reaktörler kullanılarak elektroliz veya termoliz yoluyla karbondioksit emisyonuna yol açmadan üretilir. Bir başka ilgi gören yöntem ise hidrojenin çeşitli hidrür bileşiklerinden kimyasal işlemlerle elde edilmesidir. Hidrojen içeren bu bileşiklerden en yüksek potansiyelli ve umut verici olanı ise sodyum borhidrürdür [41], [54].

2.3. Hidrojen Depolama Teknolojileri

Pratik uygulamalar için tüm işletme, taşıma, güvenlik ve maliyet kriterlerini karşılayan etkin bir hidrojen depolama sistemi henüz geliştirilememiştir. Depolama sorunlarının arkasındaki temel neden, hidrojenin en hafif ve en düşük yoğunluklu element olmasıdır. Bu durum teknik olarak depolama ünitelerinin hacimsel enerji kapasitesinin oldukça düşük olmasına neden olurken, güvenlik açısından da sızıntı ve patlama endişelerini gündeme getirmektedir. Hidrojenin depolanması, maddenin hallerine göre kategorize edildiğinde gaz, sıvı ve katı hal depolama olarak üç başlık altında değerlendirilebilir.

2.3.1. Gaz Formda Hidrojen Depolama

Hidrojen gazı, 45 – 70 MPa gibi yüksek basınçlar altında sızıntı risklerini en aza indirmek amacıyla kompozit malzemelerle tasarlanan tanklarda sıkıştırılarak depolanmaktadır. Hidrojen gazı, özel kompresörler ile sıkıştırılır. Sıkıştırma işlemi hidrojenin yoğunluğunu artırarak belirli bir hacimde daha fazla gaz depolanmasını sağlar. Sıkıştırma yoğun enerji gerektiren bir süreçtir ve uygun ekipman ve güvenlik önlemleri gerektirir. Depolanan gazın yüksek basıncı, kompozit malzemelerle üretilen tankın yırtılması veya sızıntı riski gibi potansiyel tehlikeleri beraberinde getirir. Hidrojenin gaz formda depolanmasındaki zorluklardan biri, diğer yakıtlara kıyasla düşük enerji yoğunluğudur. İstenen enerji yoğunluğu, sıvı veya katı hal hidrojen depolama yöntemlerine kıyasla daha büyük depolama hacimleri gerektirir. Tüm sistemin ağırlığı göz önüne alındığında, yüksek basınçlı gaz tanklarında kütlece yüzde 3,5 ila 4,5 oranında hidrojen bulunmaktadır. Bu denli ağır ve büyük alan kaplayan tanklar kamyon, otobüs gibi büyük araçlar için uygun olsa da otomobiller ve daha küçük taşınabilir cihazlar için elverişli değildir. Ayrıca, gelecekte kurulması planlanan hidrojen dolum istasyonlarında yakıt ikmali sırasında gazın basınçlandırılarak araca beslenmesi, sıvı yakıtlar kadar kolay ve pratik olmayacaktır [28], [55], [56].

2.3.2. Sıvı Formda Hidrojen Depolama

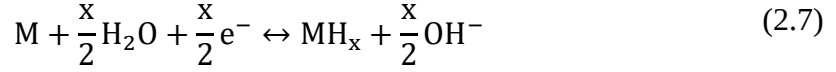
Hidrojeni sıvılaştırmak için – 253 °C gibi kriyojenik sıcaklıklara inmek gerekir. Sıvı hidrojen, bu denli düşük sıcaklıkları korumak için tasarlanmış, iyi yalıtılmış, kriyojenik depolama tanklarında depolanır. Kriyojenik tanklar genellikle ısı transferini en aza indirmek ve depolanan hidrojenin buharlaşmasını azaltmak için bir vakum yalıtım katmanı ile çift cidarlıdır. Sıvı hidrojen, mevcut seçenekler arasında belirli bir hacim için en fazla hidrojene sahip olanıdır. Sıkıştırılmış gaz depolamaya kıyasla çok daha yüksek enerji yoğunluğu sunar ve bu da onu kısa sürede yüksek güç gerektiren uzay araçları için uygun hale getirir. Bununla birlikte hidrojenin kriyojenik sıcaklıklarda depolanması, yalıtım ve buharlaşma kaybı potansiyeli nedeniyle zorluklara yol açmaktadır. Ayrıca hidrojeni sıvı hale getirmek, yüksek basınçlı hale getirmekten daha fazla enerji gerektirir ve bu da kriyojenik soğutma sürecinin genel

enerji verimliliğini düşürür. Katı hal hidrojen depolama, bu gibi zorlukların üstesinden gelmek için umut verici bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır [57]–[59].

2.3.3. Katı Formda Hidrojen Depolama

Mobil uygulamaların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kompakt boyutlarda çalışabilen katı hal depolama önerilmiştir. Hidrojen gözenekli ve yüksek yüzey alanlı adsorban malzemelerin yapısına fizisorpsiyon işlemi ile adsorplanır. Eğer hidrojen bir metal, alaşım veya kimyasallar ile kemisorpsiyon yoluyla birleşirse, hidrür formunda bir enerji depolama malzemesine dönüşür. Enerji gereksinimi sırasında, enerji taşıyıcısından H_2 üretmek mümkündür [60]. Hidrürlere olan ilgi araştırmacılar tarafından katlanarak artmakta ve bu malzemelerin reaksiyonları enerji teknolojilerinin yanı sıra kimya, malzeme bilimi, biyotıp ve farmakoloji gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır [61]. Hidrür enerji taşıyıcı malzemenin ucuz olması, ağırlıkça yüksek miktarda H_2 depolaması, oda sıcaklığında kararlı olması ve gerektiğinde H_2 'nin hidrür yapısından kolayca ayrılabilmesi gibi bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir [62]. Katı hal depolama yöntemleri güvenlik, enerji yoğunluğu ve kararlılık açısından potansiyel avantajlar sunmaktadır. Hidrojenin katı hal depolanması genel olarak karbon bazlı malzemelerde, zeolitlerde, organik çerçevelerde fizisorpsiyon yolu ile depolanması ve metal hidrürler, metal-borhidrürler, alanatlar gibi kimyasal veya kompleks hidrürlerde depolanması başlıklarını içerir. Her malzemenin kendine özgü özellikleri ve hidrojen depolama kapasiteleri vardır. Depolanmış hidrojen daha sonra ısıtma, basınç uygulama veya desorpsiyonu tetiklemek için katalizörler yoluyla serbest bırakılabilir.

Metal hidrürler hidrojenin bazı metallerle tepkimeye girmesi ile oluşan bileşiklerdir ve hidrojeni fiziksel hidrojen depolama yöntemlerine göre daha düşük basınç ve sıcaklıklarda depolayabilme avantajı sunarlar. Metal hidrürler sadece bir metal içeren iyonik hidrürlerden oluştuğu gibi AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 , A_2B , A_2B_7 , A_6B_{23} tiplerinde intermetalik yapılardan da oluşabilirler. "A" ifadesi genellikle bir lantanit elementini, "B" ise kararsız bir geçiş metalini temsil eder [63]. Metal hidrür oluşum denklemleri Denklem 2.6 ve 2.7'de verilmektedir.



Metal ve H₂ arasındaki reaksiyon, H₂'nin metal yüzeyine yapışarak atomlarına ayrılmasıyla gerçekleşir. H atomları çok küçük olduğundan atomlar arasındaki boşluklara kolayca girebilir ve metal hidrür oluştururlar. Hidrür oluşumunda sistemden ısı açığa çıkar. Metal hidrürler hızlı reaksiyon hızları, uzun ömür, yeniden kullanılabilirlik ve yüksek hidrojen hacim yoğunluğu gibi bazı avantajlara sahiptir. Fakat genellikle düşük gravimetrik yoğunlukları nedeniyle mobil uygulamalar için ağırdırlar [63]–[65].

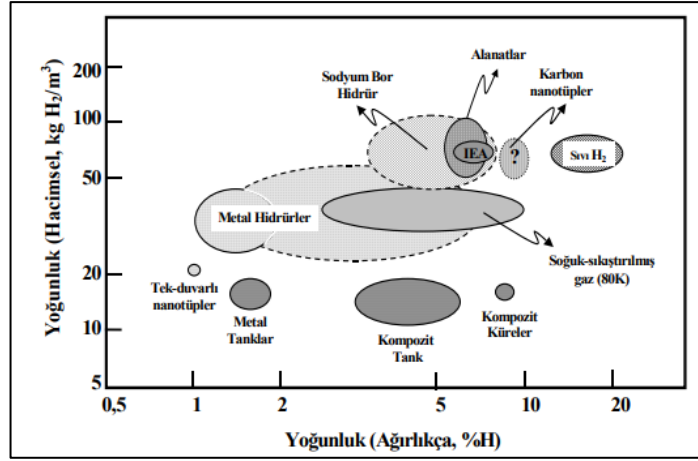
Farklı bağlar farklı türde metal hidrürleri meydana getirebilir. Na, Mg, Li, Ca gibi bazı metaller NaH, MgH₂, CaH₂, LiH gibi iyonik hidrürler oluşturur. Bu hidrürler çok kararlı olduklarından dolayı hidrojenin desorpsiyonu kolay gerçekleşmez. La gibi bazı metallerden tersinir hidrürler elde etmek için ise bu metallerin diğer metallerle karıştırılması gerekir. Bazı metal alaşım hidrür örnekleri LaNi₅H₆, TiFeH₂, ZrV₂H_{5.5} ve Mg₂NiH₄'tür. Metal alaşım hidrür sistemleri birçok kez şarj ve deşarj edilebilir. Örneğin, MH-Ni(OH)₂ pilleri, şarj edilebilir lityum pillere göre daha düşük gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluklarına sahip olsa da güvenlik ve fiyat açısından daha avantajlıdırlar [9], [63–66].

Yakıt pilleri için hidrojen kaynağı olabilecek diğer hidrür türleri karmaşık hidrürler ve kimyasal hidrürlerdir. Bu hidrürler, metal hidrürlere göre daha yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesine sahiptirler. Su gibi başka bir maddeyle reaksiyona girerek hidrojen üretebilirler ve çoğu kararlıdır. Bu, çok fazla hidrojeni kaybetmeden uzun süre depolayabilecekleri anlamına gelir. Bu bileşiklerin ana dezavantajı, hidrojen üreten reaksiyon tersinir olmadığı için kolayca geri dönüştürülememeleridir. Reaksiyonun sonucu hidrojen dışındaki ürün, endüstriyel işlemlerle hidrojenlenerek orijinal bileşiğe geri dönüştürülmelidir [63], [64]. Metanol (CH₃OH), metilsiklohekzan (CH₃C₆H₁₂), amonyak (NH₃) gibi organik hidrürler, sodyum borhidrür, amonyak boran (NH₃BH₃) ve lityum borhidrür (LiBH₄) gibi borhidrürler sıklıkla kullanılan hidrürlerdir. Tablo 2.4 bazı hidrürleri ve bunların hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir [64].

Tablo 2.4: Bazı hidrür malzemeler ve hidrojen depolama kapasiteleri.

Hidrür	Gravimetrik H ₂ yoğunluğu	Volumetrik H ₂ yoğunluğu
LiH	12,7	4,95
NaH	4,20	2,92
MgH ₂	7,66	5,55
CaH ₂	4,79	4,07
LiBH ₄	18,5	6,11
NaBH ₄	10,8	5,72
KBH ₄	7,47	4,15
Mg(BH ₄) ₂	14,8	5,77
LiNH ₂	8,78	5,18
Mh(NH ₂) ₂	7,15	4,97
LiAlH ₄	10,6	4,86
NaAlH ₄	7,47	4,63
Mg(AlH ₄) ₂	9,34	4,90
AlH ₃	10,1	7,42
NH ₃ BH ₃	19,6	7,64
LaNi ₅ H ₆	1,40	5,50
TiFeH ₂	1,50	4,40

Şekil 2.2 ise genel perspektiften hidrojen depolama malzemelerinin ağırlıkça ve hacimsel hidrojen yoğunluklarını göstermektedir. Sodyum borhidrür, potansiyel bir hidrojen taşıyıcısı olarak en çok çalışılan kimyasal hidrürlerden biridir [63]. Sodyum borhidrür ve su arasındaki kimyasal reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir ve bir katalizör kullanılarak hidrojen üretimi hızlandırılabilir. NaBH₄ ile çalışmanın güvenli olduğu düşünülmektedir. Katı hal hidrojen depolama aktif bir araştırma ve geliştirme alanıdır. Katı hal malzemelerinin hidrojen depolama kapasiteleri ve adsorpsiyon/desorpsiyon kinetikleri geliştirilerek yaygın ticari kullanım için sisteme entegrasyonları sağlanmalıdır.



Şekil 2.2: Hidrojen depolama malzemelerinin ağırlıkça ve hacimsel hidrojen yoğunlukları.

3. SODYUM BORHİDRÜR

Sodyum borhidrür ya da sodyum tetrahidroborat (NaBH_4) hidrojen depolama malzemesi, indirgeyici ajan ve bazı reaksiyonlar için öncü hammadde olarak kullanılan borlu bir bileşiktir. Genellikle toz formunda, beyaz renkli ve kokusuzdur. Sodyum borhidrürün su ile verdiği hidroliz tepkimesi, endüstri ve laboratuvar ölçekli çok sayıda amaca hizmet eden yaygın bir tepkimedir. Hidrojen üretimi, yakıt hücresi uygulamaları ve kimyasal indirgeme işlemleri dahil olmak üzere çeşitli kimyasal reaksiyonlarda büyük önem taşımaktadır. Aldehitlerin ve ketonların indirgenmesi için kullanılır ve bunları birincil veya ikincil alkollere dönüştürür. Yüksek hidrür içeriği, onu birçok uygulamada verimli ve seçici bir indirgeyici ajan haline getirir. Hidrojenasyon katalizi alanında katalizör olarak etkinliğe sahiptir. Ayrıca kağıt yapımı ve boya endüstrilerinde de indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır [67]. Tablo 3.1’de sodyum borhidrüre ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir [68], [69].

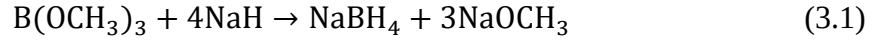
Tablo 3.1: Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	37,83 g/mol
Yoğunluk (25 °C)	1,074 g/cm ³
Kaynama Noktası	505 °C
Bozunma Noktası	400 °C
Oluşum entalpisi (25 °C)	-188,6 kJ/mol
Gibbs oluşum entalpisi (25 °C)	-123,9 kJ/mol

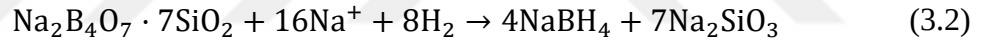
3.1. Sodyum Borhidrür Üretimi

Endüstride sodyum borhidrürün üretimi için yaygın olarak iki proses kullanılmaktadır. Bunlar Brown – Schlesinger prosesi ile Bayer yöntemleridir. Sodyum borhidrürün endüstriyel üretimi farklı üreticiler tarafından üretim ölçeklerine, saflık gereksinimlerine ve kalite kontrol uygulamalarına göre ek adımlar ve varasyonlar içerebilir. Sodyum borhidrürün üretimi için 1953 yılında Herbert Charles

Brown ve Hermann Irwing Schlesinger tarafından Brown – Schlesinger prosesi önerilmiştir. Bu proses trimetil borat ($B(OCH_3)_3$) ve sodyum hidrürün (NaH) 250 – 280 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyonunu içerir. Reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden saf sodyum borhidrür eldesi için filtasyon, kristalizasyon ve buharlaştırma işlemlerini içeren kompleks bir ayırma prosedürü uygulanır. Brown – Schlesinger prosesinin toplam verimi %90'ın üzerindedir. Bayer prosesinde ise borosilikat ($Na_2B_4O_7 \cdot 7SiO_2$), boraks ($Na_2B_4O_7$) ve kuvars kumundan (SiO_2) füzyon yoluyla üretilir. Daha sonra borosilikat soğutulur, öğütülür ve 300 kPa basınç ve 400 – 500°C gibi yüksek sıcaklıklarda hidrojen varlığında sodyum ile reaksiyona sokulur. Üretilen sodyum borhidrür, çözeltiden basınç altında sıvı amonyak ile ekstrakte edilir ve Brown – Schlesinger prosesinde olduğu gibi %90'ın üzerinde verim elde edilir. Bayer prosesinin reaksiyonu Denklem 3.2'de verilmektedir.

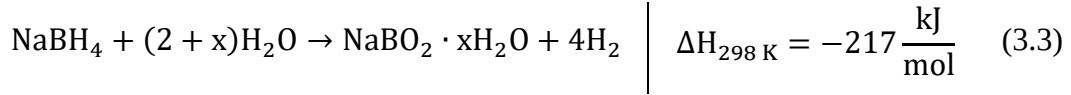


Bu iki yöntem dışında $NaBH_4$ üretimi için laboratuvar ölçekli birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar diborandan, borhalojenürlerden, alkoksi bor bileşiklerinden, bor trimetil esterlerden, bor oksitten ve çeşitli bor minerallerinden $NaBH_4$ üretimi olarak sıralanabilir. Ayrıca, mekanik öğütücüler ve elektrokimyasal yöntemlerle de $NaBH_4$ sentezi mümkündür [61], [70].

3.2. Sodyum Borhidrür ile Hidrojen Üretimi

Sodyum borhidrür, benzersiz özellikleriyle bir hidrojen enerjisi taşıyıcısından beklentileri karşılayan yüksek potansiyelli metal borhidrürlerden biridir [11]. Sodyum borhidrür ağırlıkça %10,8 oranında hidrojen içeriğine sahiptir. Bir mol $NaBH_4$ 'ün hidroliz reaksiyonu dört mol H_2 üretir. Dört mol H_2 'nin yarısı reaktan olan sudan gelir ve bu yakıt tasarrufu açısından büyük bir avantajdır [15], [71]. Reaksiyonun yan ürünü olan sodyum metaborat ($NaBO_2$) toksik değildir ve çevresel herhangi bir sıkıntı

oluşturmamaktadır. Ayrıca, geri dönüşüm prosesinin yüksek maliyet ve verim sorunu çözüldüğü takdirde NaBO₂'den tekrar NaBH₄ elde etmek de mümkündür. NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu Denklem 3.3'te verilmektedir.



Reaksiyon oda koşullarında dahi kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleşir. NaBH₄ katı halde neme karşı hassas ve su ile reaktif olduğundan, genellikle düşük sıcaklıkta ve sodyum hidroksit (NaOH) ya da potasyum hidroksit (KOH) ilaveleri ile sulu alkali çözelti şeklinde depolanır. Bu şekilde hazırlanan çözelti toksik değildir, yanıcı olmadığından dolayı güvenlidir, pratik ve kararlıdır [12]–[14]. Sodyum borhidrür ayrıca mobil uygulamalarda elektrik üreten PEM yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu yüksek saflıkta H₂ sağlayabilir [72]. Ayrıca, bazı sodyum borhidrürlü PEM yakıt hücrelerinde üretilen suyun bir miktarı, geri döndürülerek NaBH₄ hidrolizi için kullanılabilir. Son zamanlarda, ağırlıkça yüksek hidrojen içeriği, güvenli olması ve toksik olmaması gibi nedenlerle sodyum borhidrürün bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımına olan ilgi artmaktadır.

NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda hidrojen üretim hızını artırmak için uygun katalizörler geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. Reaksiyon birden fazla adım içeren ve çeşitli faktörlerden etkilenen karmaşık bir süreçtir. Sodyum borhidrürün hidrolizi alanındaki çalışmaların çoğu metal bazlı kataliz ve katalitik performans ile ilgilidir. Hidrolizin hızı esas olarak çözeltinin pH'ına ve sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan sıcaklık artırılarak hızlandırılabilir. Bununla birlikte, reaksiyon hızı sodyum borhidrürün dekompozisyonu nedeniyle belli bir sıcaklıktan sonra azalır. Reaktan konsantrasyonları ve reaksiyonun stokiyometrik oranları da sodyum borhidrür hidrolizinde önemli bir rol oynamaktadır. Sodyum borhidrür konsantrasyonu hidroliz reaksiyonunun hızını etkiler ve optimize edilmesi istenen reaksiyon hızına ulaşmak için gereklidir. Katalizörlerin ve bazı stabilizörlerin ya da çözücülerin kullanımı sodyum borhidrürün hidrolizini doğrudan etkiler. Sodyum hidroksit, sodyum borhidrürün kendiliğinden hidrolizini engellediği için çözeltide en yaygın stabilizör olarak kullanılmaktadır [61].

4. KATALİZÖRLER

Katalizörler alternatif bir kimyasal reaksiyon yolu üreterek reaksiyonların daha düşük enerji bariyerlerinde gerçekleşmesini sağlar, mekanizmayı değiştirerek reaksiyonun hızlarını artırır. Reaksiyondan girdikleri gibi çıkarlar ve uzun döngüler boyunca kullanılabilirler. Katalizörlerin mekanizmaları ilgili reaksiyonlara ve kullanılan katalizör içeriğine göre değişebilir. Kataliz alanı çok geniştir ve belirli uygulamalar için etkili katalizörler tasarlamada noktasında yüzey kimyası, reaksiyon kinetiği, kuantum kimyası dahil olmak üzere birçok disiplinin bilgisine ihtiyaç duyulur. Katalizörler, reaksiyon hızlarını, seçiciliği ve genel proses verimliliğini artırmak için kimyasal sentez, kirlilik kontrolü, enerji dönüşümü ve daha fazlası dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır.

Katalizörlerin başarı performansları sırasıyla seçicilik, kararlılık ve aktivite özelliklerini ne kadar iyi karşılayabildikleri ile değerlendirilir. Seçicilik özelliği, katalizörün spesifik bir reaksiyonu katalizlemesi olarak tanımlanır. Katalizörün seçicilik özelliği kapsamındaki amacı reaksiyon sonucunda maksimum miktarda ürün ve minimum miktarda yan ürün oluşumunu teşvik etmesidir. Kararlılık özelliği, katalizörün katalitik aktivitesini koruyabilme süresidir. Katalizör reaksiyona bağlı olarak koklaşma ve zehirlenme gibi durumlarda aktivitesini yitirebilir. Aktivite özelliği ise birim zamanda katalizörün reaktanları ürünlere dönüştürme hızı olarak ifade edilebilir. Katalizörün kimyasal ve elektronik yapısı, kimyasal bileşimi, aktif yüzey alanı gibi birçok parametre katalitik aktiviteyi etkiler. Esas olan bu üç özelliğin yanı sıra, mekanik ve ısı dayanıklılık, reaksiyona uygun morfolojik özellikler, yenilenebilirlik ve endüstriyel proseslere ölçeklendirilebilirlik katalizörlerde aranan diğer kriterlerdir [73].

Bir katalizörün yapısı temel olarak üç bileşenden oluşur. Bunlar aktif bileşen, katkı bileşeni ve destek bileşenidir. Katalizörlerde katalitik aktivite özelliğinden sorumlu olan bileşen aktif bileşendir. İnorganik katalizörlerde aktif bileşenler genellikle soy ya da soy olmayan geçiş metalleri ve bunların oksit formları olabilir. Katkı bileşeni, katalizör yapısına az miktarda eklendiğinde katalizörün yukarıda sıralanan üç özellik açısından performansını artıran maddelere denir. Destek bileşeni ise genellikle yüksek yüzey alanlı katalitik olarak inert olan malzemelerdir. Katalizörün aktif bileşenlerinin yüzeydeki dağılımından ve aktif yüzey alanını

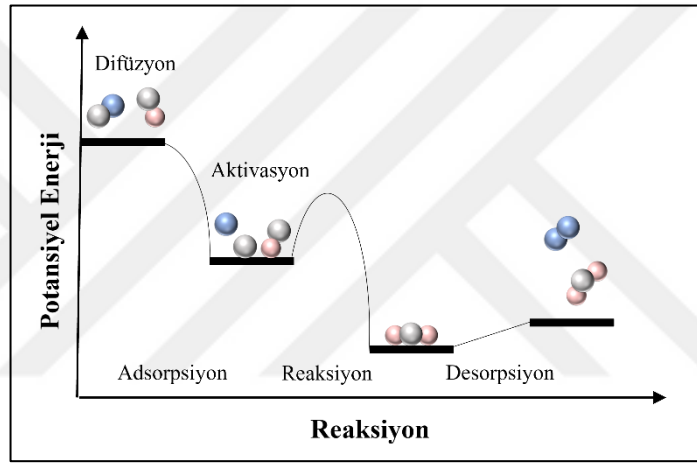
arttırmaktan sorumludurlar. Destek malzemesi kullanımı ile katalizörlerin genellikle pahalı olan aktif bileşen miktarı azaltılır. Destek malzemesi ayrıca katalizör yapısına mekanik/ısı dayanaklılık, kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik gibi özellikler sağlar [69].

Katalizörler homojen katalizörler, heterojen katalizörler, enzimler ve inhibitörler olarak sınıflandırılır. Tepkimenin girenleri ve ürünleri ile aynı fazda olan katalizörlere homojen, farklı fazda olan katalizörlere heterojen katalizör denir. Homojen katalizörlerin tüm atomları aktif bölge olarak kullanılırken, heterojen katalizörlerde sadece yüzeydeki atomlar reaksiyonda işlev görür. Homojen katalizörlerde daha yüksek aktiviteler elde edilmesine rağmen, kullanım sonrası reaksiyon ortamından ayrılmaları oldukça zor ve maliyetli olduğundan heterojen katalizörlerin endüstride kullanımları daha pratik ve maliyet açısından daha avantajlıdır. Enzimler genellikle gıda endüstrisinde kullanılan protein yapıdaki katalizörlerdir. İnhibitörler ise reaksiyonun hızını azaltan ya da durduran katalizörlere denir. Endüstride devam eden bir reaksiyonu sonlandırmak için bu katalizörler kullanılır [69].

4.1. Katalizörlerin Çalışma Prensibi

Heterojen bir katalizörün çalışması sırasıyla difüzyon, adsorpsiyon, aktivasyon, reaksiyon ve desorpsiyon adımları ile gerçekleşir. Reaksiyona giren hammaddeler ilk olarak katalizör yüzeyine doğru difüze ve ardından yüzeye adsorbe olurlar. Bu noktada iki tür adsorpsiyon işlemi vardır. Reaktanlar ve katalizör arasında geri dönülemez kimyasal bağlar ile güçlü bir etkileşim oluşuyorsa buna kemisorpsiyon adı verilir. Van der Waals gibi daha zayıf bağları içeren adsorpsiyon işlemine ise fizisorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı reaktanlar ile katalizörün aktif yüzeylerini birbirine yaklaştırır ve aktivasyon işlemine zemin hazırlar. Aktivasyon aşaması reaktanlar arasındaki kimyasal bağların kırılması ya da adsorpsiyona uğrayan hammaddelerin elektronik yapısında düzenlemeleri içeren aşamadır. Bu aşamada reaksiyonun mekanizması değişir, diğer bir deyişle reaksiyon daha az enerji gerektiren bir yol izler. Katalizör yüzeyinde aktifleşen reaksiyonların kimyasal dönüşüme uğradığı aşama reaksiyon aşamasıdır. Yüksek enerjiye sahip yan ürünler katalizör tarafından stabilize edilir ve istenen ürünlerin oluşumu desteklenir. Katalizörün ilgili reaksiyona seçici olması bu noktada büyük önem taşır. Seçicilik özelliğini ise katalizörü aktif bileşenleri, yüzey

özellikleri ve elektronik yapısı etkiler. Reaksiyonun ve reaktanların katalizör ile uyumu da göz ardı edilemez bir diğer etkidir. Reaksiyon gerçekleşip reaktanların ürüne dönüşümü tamamlandıktan sonra desorpsiyon işlemi başlar. Desorpsiyon aşamasını reaksiyon ortamının sıcaklığı, basıncı ve adsorpsiyon olayında oluşan bağların kuvvetliliği gibi parametreler etkiler. Katalizörün tekrar kullanılabilir olması, desorpsiyon başarısıyla yakından ilgilidir. Aksi durumda katalizör yüzeyinde biriken ürünler ve yan ürünler katalitik aktivitede düşümlere ve katalizör deformasyonlarına yol açar. Bu gibi durumlarda katalizör rejenere edilerek aktivitesi geri kazandırılır. Desorpsiyondan sonra, oluşan ürünler katalizör yüzeyinden ayrılarak toplanır [69], [73], [74]. Şekil 4.1 bir heterojen katalizörün çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 4.1: Heterojen katalizörlerin çalışma prensibi.

4.2. Katalizörlerin Aktivasyon Enerjisi

Katalizörlerin aktivasyon enerjileri, 19. yüzyılın sonlarında İsveçli kimyager Svante Arrhenius tarafından geliştirilen matematiksel bir denklem kullanılarak belirlenir. Reaktan molekülleri, enerji bariyerini aşmak ve reaksiyona girebilmek için en az aktivasyon enerjisi değeri kadar enerjiye sahip olmalıdırlar [75].

Arrhenius denklemi kimyasal bir reaksiyonun hız sabiti, sıcaklığı ve aktivasyon enerjisinin birbiriyle ilişkilerini tanımlamak için kullanılır. Katalizörler, daha düşük aktivasyon enerjisine sahip alternatif bir reaksiyon yolu sağlayarak kimyasal reaksiyonların hızını artıran maddelerdir. Bu düşük aktivasyon enerjisi, daha fazla reaktanın enerji bariyerini aşmak ve ürün oluşturmak için yeterli enerjiye sahip

olmasını sağlar. Böylelikle reaksiyonun hızı da artmış olur [69]. Arrhenius denklemi Denklem 4.1’de verilmektedir. Arrhenius denkleminde reaksiyonun hız sabiti (k), katalizörle ilişkili aktivasyon enerjisinin (E_A) azalması nedeniyle artar. Ön-eksponansiyel faktör ya da frekans faktörü (k_0), reaktan molekülleri arasında başarılı bir çarpışmanın doğal olasılığını temsil eden sabit bir katsayıdır. Denklemin diğer terimleri ise, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/(mol·K)) ve T reaksiyon sıcaklığıdır (K).

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.1)$$

Kısaca, Arrhenius denklemi sıcaklık, aktivasyon enerjisi ve bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti arasındaki ilişkiyi ölçen matematiksel bir ifadedir. Katalizörlere uygulandığında, katalizörlerin aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hızı üzerindeki etkilerinin nasıl gerçekleştiğini açıklar.

4.3. Katalizör Sentez Yöntemleri

Literatürde, katalizörlerin istenen amaçları karşılaması için geliştirilmiş birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en bilinenleri emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleridir. Emdirme yönteminde aktif bileşen tuzu ile destek malzemesi karıştırılır ve aktif bileşenin destek malzemesinin gözeneklerine adsorpsiyonu sağlanır. Daha sonra metalik aktif bileşenin bir indirgeyici ajan yardımıyla indirgenmesi gerekmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi iki ya da daha fazla sayıda metalik bileşen olduğu koşullarda kullanılır. Hazırlanan metal çözeltisi ile alkali çöktürme ajanı bir araya getirilir. İşlem sonunda genellikle metal hidroksitler ya da metal karbonatlar çöker ve çözeltiden ayrılır. Çökelek ısıtılarak maruz bırakılarak metal oksit formuna getirilir. Amaca yönelik kalsinasyon işlemi uygulanabilir. Sol-jel yöntemi ise aktif bileşen tuz çözeltisinin uygun pH ortamında kontrollü bir şekilde önce sol (kolloidal partiküller), daha sonra yaşlandırma ile jel formuna getirilmesidir. Jel, kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra yüksek yüzey alanlı katı katalizörler elde edilir [69], [73]. Bunların dışında son zamanlarda elektrodpozisyon, elektro-olmayan depozisyon, mikrodalga ilaveli yöntemler, hidrotermal ve solvotermal yöntemler de katalizör sentezlerinde kullanılmaktadır [61].

4.4. Sodyum Borhidrürün Katalitik Hidrolizi

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu önceki bölümlerde belirtildiği gibi kendiliğinden ve yavaş hızlarda gerçekleşir. NaBH_4 'ten etkin bir şekilde H_2 elde edebilmek için reaksiyonu hızlandıracak, aktivasyon enerjisini düşürecek, düşük sıcaklık ve basınç koşulları altında işlevini yerine getirecek ve uzun süre aktivitesini kaybetmeden çalışabilecek bir katalizöre ihtiyaç vardır. Soy metaller, soy olmayan metaller, bunların çoklu metal türevleri ve kompleksleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

4.4.1. Soy Metal Katalizörler

Sodyum borhidrürün hidrolizinde en yüksek katalitik performans, seçicilik ve kararlılığa sahip soy metaller platin (Pt) [76], paladyum (Pd) [77], rutenyum (Ru) [78] ve rodyum (Rh) [61] olarak sıralanabilir. Bunlar arasında Ru bazlı olanlar, en çok çalışılan ve en yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. Soy metal katalizörler, katalitik performanslarını artırmak için nanopartiküller veya desteklenmiş katalizörler gibi çok çeşitli formlarda kullanılabilir. Grafen, grafit, aktif karbon, karbon siyahı, karbon nanotüp gibi karbon destek malzemeleri, metal oksitler ve iletken polimerler soy metaller için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Aktif bileşen olarak sadece soy metal kullanılan katalizörlerin yanı sıra, bunların Co, Ni gibi metallerle oluşturduğu bimetalik katalizör yapıları da rapor edilmiştir. Katalizörün ve spesifik formunun seçimi, istenen reaksiyon koşullarına, istenen reaksiyon hızına ve uygulama ile ilgili diğer faktörlere bağlı olacaktır [61].

NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için geliştirilen karbon ile desteklenmiş Co katalizörüne eser miktarda Ru ilavesi katalitik performansı ciddi şekilde arttırmıştır. Çalışmada katalitik aktivitenin içerikteki Ru miktarının artmasıyla arttığı gözlenmiştir [79]. Bir başka çalışmada Pd, Pt ve Ru katalizörleri Co_3O_4 ile modifiye edilmiş ve 25°C reaksiyon sıcaklığındaki katalitik aktivite değerleri en yüksek Ru- Co_3O_4 için 6,514 L/g·dk, Pt- Co_3O_4 için 4,713 L/g·dk ve Pd- Co_3O_4 için 3,445 L/g·dk olarak bulunmuştur [80]. Bunlar dışında literatürdeki en yüksek hidrojen hızına sahip soy metal katalizörlerinden bazıları magnetron saçtırma yöntemiyle üretilen Pt-Al (90 000 L/g·dk) ve Ru-Al (110 000 L/g·dk) [81] ile kimyasal indirgeme yöntemiyle

hazırlanan Ru⁰ nanokümeleri (96 800 L/g·dk) [82], Ru-Kitin (55 290 L/g·dk) [83], Ru/Co-TiO₂ (172 000 L/g·dk) [84] ve Ru/ Ti₃C₂X₂ (59 040 L/g·dk) [85] katalizörleridir.

Soy metal katalizörler mükemmel katalitik aktivite sunarlar. Fakat ilgili metallerin yüksek maliyeti nedeniyle pahalı olduklarını da belirtmek gerekir. Bu yüzden kullanım sonrası reaksiyon ortamından ayırmak ve gerekirse rejenere etmek gereklidir. Bu işlemler de proses için maliyet oluşturmaktadır. Bu doğrultuda, yüksek katalitik performans korunurken, maliyetleri düşürmek için soy metal olmayan katalizörlerin geliştirilmesi araştırılmaktadır.

4.4.2. Soy Olmayan Metal Katalizörler

Soy metallerin yüksek maliyetleri ve sınırlı rezervleri araştırmacıları alternatif olarak soy olmayan metallere yönlendirmiştir. Co, Ni, Fe gibi soy olmayan geçiş metalleri NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu için çalışılmıştır. Kobalt içeren katalizörler arasında kobalt borür (Co-B) ve kobalt oksit (CoO_x) bazlı katalizörler, oldukça yüksek hidrojen üretim oranlarıyla dikkat çekmektedir [18], [86]. Kobalt katalizörlerindeki aktif bileşenler, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle bir araya gelme ve aglomere olma eğilimindedir, bu da katalizörün aktif yüzey alanını kaybetmesi anlamına gelir. Bu sorunu çözmek için farklı yaklaşımlar vardır [24], [65]. Bunlardan ilki, aktif bileşenlerin arasına girecek ve atomik bir bariyer görevi görecektir yardımcı geçiş metallerinin katalizör yapısına eklenmesidir [15,23,87]. Cu [22], Ni [21], Fe [23], W [26], Mo [25] gibi geçiş metalleri katalizörlere eklenerek bimetalik ya da multimetalik yapılar oluşturulabilir. Geçiş metallerinin eklenmesinin katalizörlerin katalitik aktivite, dayanıklılık, stabilite gibi özelliklerini arttırdığı ve reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürdüğü kanıtlanmıştır [24], [65]. İkincisi, katalitik olarak aktif malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip bir destek malzemesi üzerine emdirilerek dağıtılmasıdır. Destek malzemeleri aktif bileşenlerin katalizör yüzeyinde homojen dağılımından sorumludurlar [19]. Bu malzemelerin gözenekleri aktif bileşenlerin difüzyonuna yardımcı olur ve reaksiyondan kaynaklanan ısıyı dağılmasını sağlar. Böylece aktif bileşenlerin sinterlenme ve zehirlenme direnci artar [15], [20]. Metal oksitler katalizör destek malzemeleri olarak yüksek potansiyele sahip malzemelerdir. Metal oksitin metali ile katalizörün aktif metali arasında katalizleme esnasında bir yük

transferi gerçekleşir, bu nedenle metal oksit yapılarının elektronik durumları reaksiyonun kataliz etkinliği için çok önemlidir. Metal oksit türüne göre ve katalitik aktivite rolleri de farklı olacaktır [88]–[91].

Co-B katalizörlerin aglomerasyon problemini çözmek, katalitik aktivite ve dayanıklılık gibi özelliklerini arttırmak amacıyla literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, titanyum dioksit (TiO_2) destekli bimetalik Co-Ce-B katalizörü kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiş ve katalitik aktivite değerinin ($4,5 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoB}}$) desteksiz Co-Ce-B katalizöründen ($2,1 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoB}}$) iki kat daha aktif olduğu bulunmuştur [92]. Yüksek yüzey alanlı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesi ve tungsten ilavesinin avantajları sayesinde Co-W-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile $11,82 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoWP}}$ hidrojen salınım hızı elde edilmiş, katalizör beş kullanım sonrasında aktivitesinin sadece %49'unu kaybetmiş ve katalizlenen hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin $49,58 \text{ kJ/mol}$ 'e düştüğü rapor edilmiştir [93]. Co-B katalizörü için farklı destek malzemelerinin karşılaştırıldığı bir makalede, TiO_2 en yüksek katalitik performansı sergilemiştir ($12,5 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoB}}$). Bunu sırasıyla alüminyum dioksit ($11,649 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoB}}$) ve seryum dioksit ($10,4 \text{ L/dk} \cdot \text{g}_{\text{CoB}}$) takip etmektedir. Çalışmadaki tüm katalizörler, desteksiz Co-B katalizöründen yaklaşık dört kat daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir [94]. Bir başka çalışmada, kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen desteksiz Co-Mn-B katalizörünün katalitik aktivitesi, Co-B katalizöründen %45 daha yüksektir ve katalizlenen reaksiyonun aktivasyon enerjisi $52,1 \text{ kJ/mol}$ 'e düşürülmüştür. Saf manganın sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunda katalitik aktivitesi olmamasına rağmen, Co-B ile birleştirildiğinde katalitik aktiviteyi artırdığı kanıtlanmıştır [95]. Öte yandan aktif ve kararlı Mn^0 nanopartikülleri elde etmek için çalışmalar yürütülmektedir. Bu amaçla, Mn^{+2} iyonları, nanopowder formundaki seryum dioksit (CeO_2) destek malzemesinin yüzeyinde in-situ olarak indirgenmiş ve elde edilen seryum destekli Mn^0 nanopartiküllerinin katalitik aktivite, kararlılık ve uzun ömürlülüğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Destek malzemesinin de katalitik reaksiyon koşulları altında Mn^{+2} iyonları ile birlikte indirgenmesiyle, yapıda Ce^{+3} iyonu boşlukları oluşmuş ve bu boşluklarda meydana gelen aşırı negatif yük Mn^0 nanopartiküllerinin CeO_2 yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlamıştır. Destek ve metal partiküller arasındaki bu pozitif etkileşim, Mn^0 nanopartiküllerini aktif ve kararlı katalizörler haline getirmiştir [96].

5. DENEYSEL

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar, katalizörlerin ve destek malzemelerinin sentez ve karakterizasyon yöntemleri sunulacak, katalizörlerin katalitik aktivitelerinin test edildiği deney düzeneği tanıtılacaktır.

5.1. Kimyasallar

Tablo 5.1 deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasalların listesini içermektedir.

Tablo 5.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Marka	Safılık
NaBH ₄	Alfa Aesar	%98,0
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa Aesar	%97,7
Mn(NO ₃) ₂ .H ₂ O	Alfa Aesar	%99,9+
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma Aldrich	%99,0
ZrO ₂	Alfa Aesar	%99,9+
TiO ₂	Alfa Aesar	%99,9
CeO ₂	Sigma Aldrich	%99,9
SiO ₂	Alfa Aesar	%99,5
KMnO ₄	Teknik	%99,0
MnSO ₄ .H ₂ O	Merck	%98,0 – 102,0
NaOH	VWR	%99,9
PEG-1000	VWR	%99,9

NaBH₄ malzemesi katalizör sentezinde indirgeyici ajan olarak, katalizörlerin hidrojen üretim testlerinde ise hidrojen taşıyıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Co-Mn-B katalizörünün sentezinde aktif bileşen olarak kobalt nitrat tuzu (Co(NO₃)₂.6H₂O), katkı metali olarak mangan nitrat tuzu (Mn(NO₃)₂.H₂O) ve destek malzemesi olarak

sırasıyla ticari silisyum dioksit (SiO_2), seryum dioksit (CeO_2), titanyum dioksit (TiO_2) ve zirkonyum dioksit (ZrO_2) kullanılmıştır.

Co-Cr-B katalizörünün sentezinde yine aktif bileşen olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve katkı metali olarak krom nitrat tuzu ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Co-Cr-B katalizörünün destek malzemesi olan MnO_2 'nin sentezinde kullanılan mangan sülfat tuzu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve potasyum permanganat (KMnO_4) reaktan, PEG-1000 ise yüzey aktif madde işlevine sahiptir.

Katalizörlerin katalitik aktivite testlerinde, reaksiyon ortamının bazikleştirilmesinden sorumlu olan ve optimum miktardaki ilavesinde katalitik aktiviteyi önemli derecede artıran sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

Tüm aşamalarda $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ iletkenlik değerine sahip ultra saf su ile çalışılmıştır.

5.2. Ekipmanlar

Tablo 5.2 deneysel çalışmalarda kullanılan tüm ekipmanların listesini içermektedir.

Tablo 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.

Ekipman	Marka
Vakumlu etüv	Nüve
Vakum pompası	KNF
Santrifüj	Nüve
Tüp fırın	Protherm
Soğutucu termostat	Lauda
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	IKA
Ultrasonik banyo	U400S
Hassas terazi	Kern&Sohn
Saf su sistemi	Sartorius Arium UV

Hammaddelerin tartımında hassas terazi, çözelti hazırlamada mikropipet, çözeltilerin karıştırılmasında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, çözeltilerin dispersiyonunda ultrasonik banyo, katalizörlerin çözeltilerden ayrılmasında santrifüj, katalizörlerin vakum altında kurutulmasında vakum pompası ve vakumlu etüv, destek malzemesinin kalsinasyon işleminde tüp fırın ve katalitik aktivite testlerinde reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması için soğutucu termostat kullanılmıştır. Bu ekipmanlar dışında deneysel süreç boyunca çok sayıda beher, mezür, petri kabı, balon joje, büret, desikatör, kroze, pastör pipeti, havan, santrifüj tüpü gibi cam, plastik ve porselen sarf malzemelere ihtiyaç duyulmuştur.

5.3. Yöntem

5.3.1. Desteksiz Katalizörlerin Sentezi

Tüm desteksiz katalizörlerin sentezinde kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Desteksiz Co-B, Co-Mn-B ve Co-Cr-B katalizörlerinin tipik sentezinde kobalt, mangan veya krom tuzları 20 mL ultra saf su içinde çözündürülmüştür. Buz banyosundaki numuneye damla damla 0,2 M NaBH₄ indirgeme çözeltisi ilave edilmiştir. İndirgeme çözeltisi, tüm metal iyonlarının indirgenmesini sağlamak için gereken NaBH₄'ün 3 katı fazla kullanılmıştır. İndirgeme işleminden sonra katalizörler 9000 rpm hızında ve 15 dakikalık 3 turda santrifüj ile ultra saf suyla yıkanarak çözeltilerden ayrılmış ve bir gece boyunca 95 °C'de -0,07 MPa basınçlı vakumlu etüvde kurutulmuştur.

5.3.2. Co-Mn-B/Destek Katalizörünün Sentezi

Tüm destekli katalizörlerin sentezinde emdirme-indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Destekli Co-Mn-B katalizörlerinin sentezinde, Co(NO₃)₂.6H₂O (16 mg, 0,27 mmol Co içeren miktarda) ve Mn(NO₃)₂.H₂O (1,66 mg, 0,03 mmol Mn içeren miktarda) tuzları 20 mL ultra saf su içinde çözündürülmüştür. Çözeltinin üzerine destek materyali (82,34 mg) ilave edilmiş ve 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda dispersiyon haline getirilmiştir. Daha sonra numune 2 saat karıştırılarak metallerin destek yüzeyine emdirilmesi sağlanmıştır. 0,2 M NaBH₄ indirgeme çözeltisi

hazırlanmış ve buz banyosuna alınan numunelere damla damla ilave edilmiştir. İndirgeme esnasında indirgenen metaller katalitik olarak aktifleştirdiğinden, indirgeme çözeltisinin bir kısmı hidrojen üretimi için harcanmaktadır. Bu sebeple, indirgeme işlemi tüm metal iyonlarının indirgenmesi için gereken NaBH_4 miktarının 3 kat fazlası alınarak yapılmıştır. İndirgeme işleminden sonra katalizörler 9000 rpm hızında ve 15 dakikalık 3 turda santrifüj ile ultra saf suyla yıkanarak çözeltiden ayrılmış ve bir gece boyunca 95 °C'de -0,07 MPa basınçlı vakumlu etüvde kurutulmuştur.

5.3.3. MnO_2 Destek Malzemesinin Sentezi

MnO_2 desteği, polietilen glikol (PEG) ilaveli sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. 5,9 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %1 a/h oranında hazırlanan 500 mL PEG-1000 sulu çözeltisi içinde eritilmiş ve 30 dakika karıştırılmıştır. Çözeltiye 3,5 g KMnO_4 yavaş bir şekilde ilave edilmiş ve kahverengimsi parçacıklar oluşana kadar karıştırılmıştır. Oluşan MnO_2 parçacıklarının çöktürme işlemi için numune karıştırılmadan 12 saat boyunca ağzı kapalı bir şekilde bırakılmıştır. Nihai katı parçacıklar, santrifüj ile ayrılmış, bir gece boyunca 95 °C'de -0,07 MPa basınçlı vakumlu etüvde kurutulmuş ve ardından 450 °C'de tüp fırında toplamda 6 saat kalsine edilmiştir. PEG, destek malzemesinin yüzey alanını arttırmak ve gözenekli bir yüzey yapısı elde etmek için destek malzemesi sentezinde yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır.

5.3.4. Co-Cr-B/ MnO_2 Katalizörünün Sentezi

Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü, emdirme - indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. 100 mg katalizörü sentezlemek için gerekli miktarda mangan dioksit destek maddesi (86,82 mg) bir behere alınarak ultra saf su ile 20 mL'ye tamamlanmış ve ultrasonik banyoda dispersiyon haline getirilmiştir. Destek malzemesi üzerine %90 kobalt (12,00 mg ve 0,204 mol) ve %10 krom (1,18 mg ve 0,023 mol) mol oranından oluşan metal karışımı ilave edilmiştir. Bu koşulda kobalt yüklemesi, katalizörün toplam miktarının ağırlıkça %12'sini oluşturmaktadır. Numune, yeterli metal destek adsorpsiyonunu sağlamak için 2 saat karıştırılmıştır. Tüm metal iyonlarının indirgenmesini sağlamak için gerekenden 3 kat fazla NaBH_4 alınarak, indirgeme çözeltisi (0,2 M) hazırlanmış ve buz banyosunda numuneye damla damla yavaşça ilave edilmiştir. İndirgeme işlemi

için (özellikle kromun indirgenmesi için) uzun bir süre bekledikten sonra; katalizör santrifüjlenmiş, ultra saf suyla yıkanmış ve bir gece boyunca 95 °C'de -0,07 MPa basınçlı vakumlu etüvde kurutulmuştur.

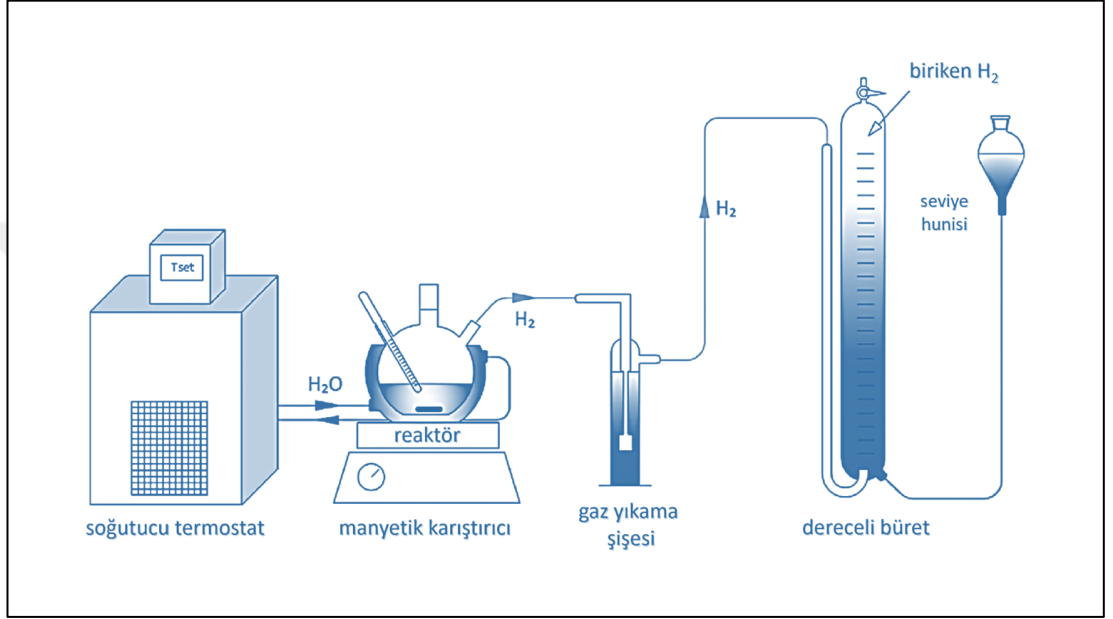
5.4. Karakterizasyon

Katalizör yüzeyinin dokusal ve elementel analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30 SFEG), taramalı geçirimli elektron mikroskobu (TEM, FEI TALOS F200S) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS, Bruker) ile karakterize edilmiştir. 40 kV ve 40 mA voltaj ve akım değerlerinde Cu-K α radyasyonlu X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku D/Max - 2200/PC), $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ aralığında 3°/dk tarama hızı ile numunelerin kristal yapısını araştırmak için kullanılmıştır. Katalizörlerin kimyasal içeriğini doğrulamak ve elektronik yapılarını analiz etmek için Mg – K α radyasyonu ile X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi'ne (XPS, Thermo Fischer Scientific) başvurulmuştur. Shirley tipi arkaplan ve Lorenz-Gaussian çizgi şekli ile XPS fitleme işlemi için CasaXPS yazılımı kullanılmıştır. Katalizörlerin ve destek malzemesinin spesifik yüzey alanını değerlendirmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET - Micromeritics, Gemini VII) tekniği uygulanmıştır.

5.5. Katalitik Aktivite Test Düzeneği

Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin test edildiği ve üretilen hidrojen hacmini belirlemek için kullanılan deney düzeneği Şekil 5.1'de verilmektedir. Sodyum borhidrürün katalitik hidroliz reaksiyonu kesikli ve ceketli bir reaktörde gerçekleşir. Sodyum borhidrür ve sodyum hidroksitten oluşan alkali yakıt çözeltisi reaktöre alınır ve üzerine katalizör ilave edilerek reaksiyon başlatılır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, işlem sırasında sıcaklığı kontrol etmek için bir soğutucu termostat kullanılır. Reaktörde üretilen hidrojen, gaz yıkama şişesinden geçerek tepesinde bir vana bulunan dereceli bürete ulaşır (gaz halindeki tek ürün hidrojendir). Dereceli bürette biriken hidrojen hacmi 90 saniyede bir kaydedilir ve toplam hidrojen hacmi hesaplanır. Çalışmanın tüm deneyleri için hidrojen salınım hızı (HSH), reaksiyonun %80'inin tamamlandığı nokta esas alınarak hesaplanmıştır. HSH değerleri, L/g_{metal}·dk biriminde, üretilen toplam hidrojen miktarının reaksiyon süresine ve katalizör

içeriğindeki toplam metal miktarına (Co ve Mn/Cr) bölünmesi ile elde edilir. İlerleyen bölümlerde bahsi geçen katalizör verimi, deneysel olarak üretilen hidrojen hacminin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmine oranının yüzdelik ifadesidir. Reaktör çözeltisinin karıştırma hızı (1000 rpm), yakıt çözeltisi miktarı (10 mL) ve içerdiği kobalt esas alınarak testte kullanılması gereken katalizör miktarı (6 mg Co) tüm deneylerde sabit tutulan parametrelerdir.



Şekil 5.1: Katalitik aktivite test düzeneği.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Katalitik Aktivite Testleri

Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin optimum koşullardaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla bir dizi deney yapılmıştır. Her iki katalizör için kobalt yüklemesi, katkı metali yüklemesi, yakıt çözeltisindeki NaBH₄ derişimi ve NaOH derişimi gibi parametreler incelenerek optimum katalizör içeriğı ve reaksiyon koşulları tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için katalitik performanslar belirlenmiş ve Arrhenius denklemi kullanılarak katalizörlü tepkimelerin görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Tekrar kullanılabilirlik testleriyle katalizörlerin ilk kullanımı ve beş kullanımdan sonraki katalitik aktiviteleri kıyaslanarak yüzdece kullanım ömürleri hesaplanmıştır. Son olarak geliştirilen nihai katalizörler, desteksiz ve geçiş metali ile katkılanırılmamış versiyonları ile kıyaslanarak HSH değerlerinde gözlenen belirgin artış miktarının gerekçeleri tartışılmıştır.

Katalitik aktivite testlerinin ilk bölümü Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün optimizasyon testlerini, ikinci bölümü ise Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün optimizasyon testlerini içermektedir.

6.1.1. Co-Mn-B/ZrO₂ Katalizörü

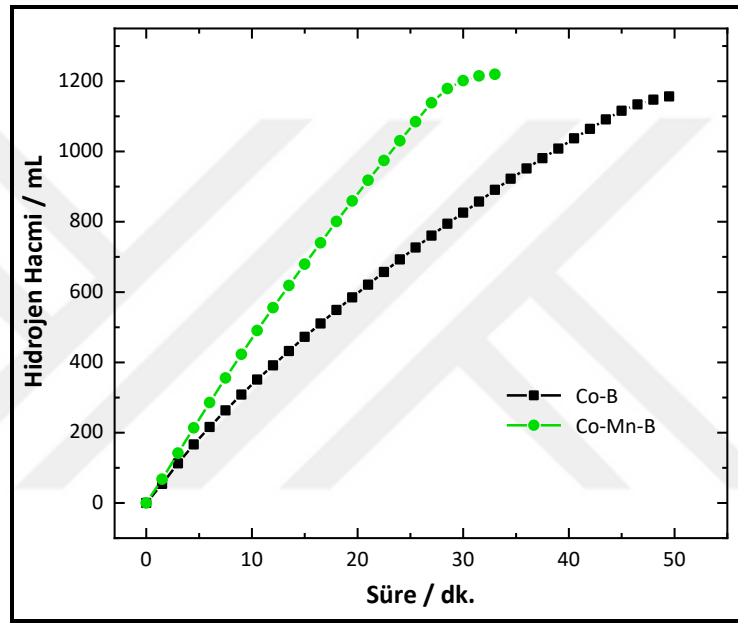
6.1.1.1. Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Testleri

Deneyisel çalışmalara, mangan ilavesinin kobalt borür katalizörlerinin performansları üzerinde bir etkisi olup olmadığının araştırılması ile başlanmıştır. Bu amaçla, kimyasal indirgeme yöntemiyle desteksiz Co-B ve molce %10 oranında Mn ve %90 oranında Co içeren desteksiz Co-Mn-B katalizörleri hazırlanmıştır. Başlangıçtaki reaksiyon parametreleri kütlece %5 NaBH₄ ve %5 NaOH içeren yakıt çözeltisi derişimi ve 30 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Literatürde Co-B partiküllerine geçiş metalleri ilave ederek yüksek katalitik aktivitelere ulaşan çalışmalar bulunmaktadır [23]. Genellikle oksit formunda olan bu

metallerin çok küçük miktarları bile Co-B partikülleri arasındaki topaklanmalarını önleyerek katalizörlerin aktif bölgelerini büyük ölçüde artırırlar. Ayrıca reaksiyon esnasında reaktanların yüzeye yapışmasını kolaylaştıran asidik bölgeler oluştururlar ya da aktif Co atomlarına elektron vererek reaksiyonu hızlandırırlar. Her geçiş metalinin Co-B katalizörleri üzerindeki davranışları farklıdır.

Şekil 6.1’de verilen katalizörlerin katalitik performans kıyaslaması ve Tablo 6.1’de verilen HSH değerlerine göre, Co-B katalizörüne mangan ilavesi sonucunda katalitik performansını %45 oranında arttığı görülmektedir.



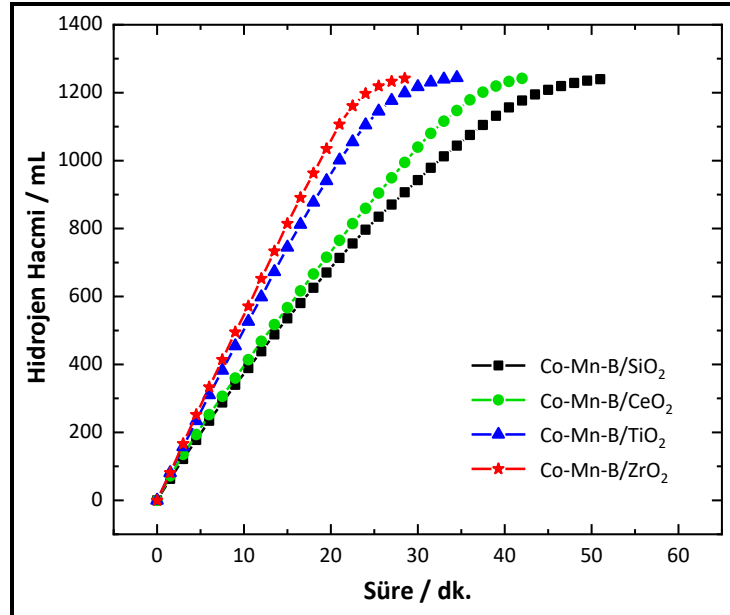
Şekil 6.1: Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Tablo 6.1: Desteksiz Co-B ve Co-Mn-B katalizörlerinin hidrojen salınım hızlarının karşılaştırılması.

Katalizör	Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
Co-B	1156,50	49,5	4,63
Co-Mn-B	1219,50	33,0	6,70

6.1.1.2. Destek Malzemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Co-Mn-B katalizörü ile istenilen sinerjik etkiyi gösterebilecek destek malzemesinin tespit edilmesi amacıyla katalizör sentezinde SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Başlangıç sentez parametreleri kütlece %12 metal ve molce %10 $[\text{Mn}/(\text{Co}+\text{Mn})]$ oranında Mn içerecek şekilde seçilmiştir. Reaksiyon parametreleri kütlece %5 NaBH_4 ve %5 NaOH içeren yakıt çözeltisi derişimi ve 30 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Şekil 6.2, Co-Mn-B katalizörü için kullanılan destek malzemesinin HSH üzerindeki etkisini göstermektedir. SiO_2 ve ZrO_2 , en düşük (4,95 $\text{L/g}_{\text{metal}}\cdot\text{dk}$) ve en yüksek (8,16 $\text{L/g}_{\text{metal}}\cdot\text{dk}$) katalitik aktivitelerden sorumlu destek malzemeleri olarak tespit edilmiştir. Destek malzemeleri aktif bileşenlerin katalizör yüzeyine homojen dağılımından sorumludur ve aktif bileşenlerin topaklanmasını önleyerek katalitik bölgeleri artırırılar [97], [98]. Co-Mn-B katalizörü için bu görevi en iyi yerine getiren destek malzemesinin ZrO_2 olduğu deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Ayrıca, reaksiyondaki bu yüksek katalitik aktivitenin kaynağını belirlemek için, geçiş metali ve seçilen destek malzemesi Co varlığı olmadan test edilmiştir. ZrO_2 desteğı, Mn-B ve Mn-B/ ZrO_2 katalizörleri, reaksiyon için herhangi bir katalitik aktivite göstermemiştir.



Şekil 6.2: Co-Mn-B katalizörü için destek malzemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

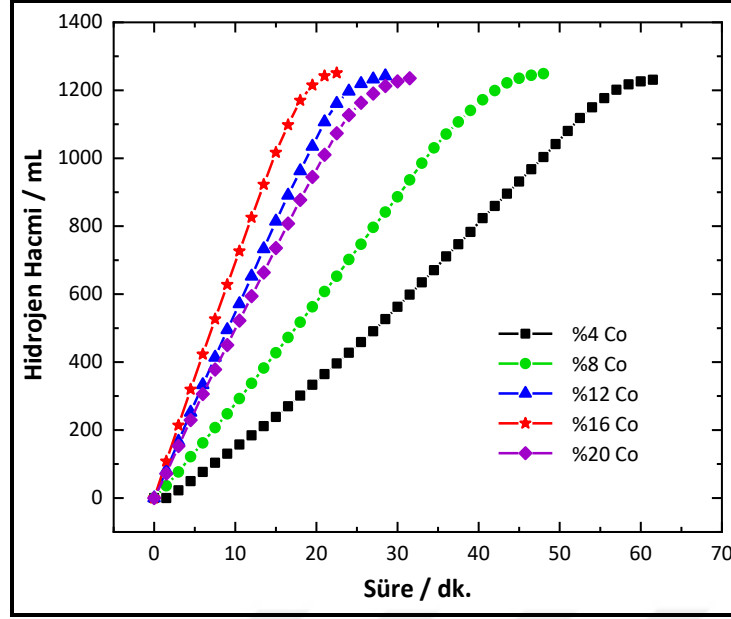
Tablo 6.2: Co-Mn-B katalizörü için destek malzemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

Katalizör	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
Co-Mn-B/SiO ₂	1239,75	51,0	4,95
Co-Mn-B/CeO ₂	1242,00	42,0	5,46
Co-Mn-B/TiO ₂	1244,25	34,5	7,41
Co-Mn-B/ZrO ₂	1242,00	28,5	8,16

6.1.1.3. Kobalt Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Kobalt yükleme, aktif bileşen (Co) miktarının toplam katalizör miktarına oranıdır. Ağırlıkça %4 – 20 aralığında değişen Co yüklemesi için HSH değerleri Şekil 6.3 ve Tablo 6.3'te gösterilmektedir. Katalizörün katalitik aktivitesi, en az miktarda aktif bileşen bulunan koşulda 2,99 L/g_{metal}·dk olarak belirlenmiştir (ağırlıkça %4). Co yüklemesi arttıkça, bir noktaya kadar katalitik aktivitede artış gözlenmiştir ve kütlece %16 Co içeren koşulda HSH değeri zirve yaparak 10,40 L/g_{metal}·dk olarak bulunmuştur. Yükleme miktarı daha da arttırıldığında ise HSH 7,39 L/g_{metal}·dk'ya düşmüştür.

Benzer şekilde, Zhang ve arkadaşları karbon nanoküreler üzerinde ultra ince Co nanoparçacıkları geliştirmiş ve 5 – 25 mmol_{Co}/g_{kat} kobalt yüklemesi aralığında optimum yükleme miktarını araştırmışlardır. 10 mmol_{Co}/g_{kat} içeren durumda katalitik aktivite maksimum değere ulaşmış ve sonrasında azalmaya devam etmiştir. Zhang ve arkadaşlarının çalışmasının sonuçları, optimum miktardan daha az aktif bileşen kullanıldığında katalizörün reaksiyonu istenen hıza çıkarmak için yeterli Co partikülü içermediğini, optimum miktardan daha fazla aktif madde kullanıldığında ise Co partiküllerinin büyük kümeler oluşturduğunu ve reaksiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin kısıtlandığını belirtmektedir [19]. Diğer bir deyişle optimum değerden daha yüksek kobalt yüklemelerinde destek malzemesi miktarının aktif metalleri dağıtmak ve topaklanmayı önlemek için yeterli olmadığı söylenebilir. Bu aşamadan sonraki katalizörler %16 Co yüklemesi ile sentezlenmiştir.



Şekil 6.3: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

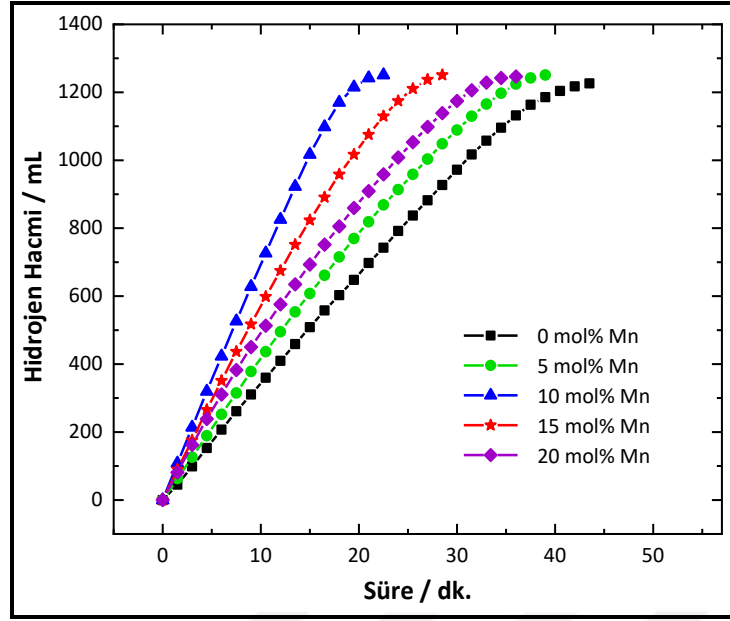
Tablo 6.3: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

Kobalt Yükleme	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%4	1230,75	61,5	2,99
%8	1248,75	48,0	4,43
%12	1242,00	28,5	8,16
%16	1251,00	22,5	10,40
%20	1235,25	31,5	7,39

6.1.1.4. Mangan Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

%0 ila %20 mol arasında değişen mangan yüklemesinin HSH üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 6.4). Mangan yüklemesi, katalizör içeriğindeki mangan metali molünün toplam metal molüne bölünmesiyle ifade edilmektedir [molce Mn/(Co+Mn)]. Şekil 6.4'ten, mangan ilavesiz durumdaki HSH değerinin diğerlerine göre en düşük olduğu ve mangan ilavesinin çalışma konsantrasyonu aralığında

katalitik aktivite üzerinde faydalı bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. HSH değeri, molce %10 mangan yüklemesi koşuluna kadar yükselmekte, sonrasında düşmeye başlamaktadır. NaBH_4 hidroliz reaksiyonu esnasında ilk aşamada BH_4^- iyonları Co atomlarına yapışır ve BH_4^- iyonundan bir H atomu boş bir Co atomuna iletilir. Bu esnada H atomu Co metalinden bir elektron alır ve H^- iyonu oluşur. BH_3^- iyonu önceki Co atomunda kalır. H^- iyonu su ile tepkimeye girerek H_2 ve OH^- iyonlarını oluşturur. OH^- iyonu BH_3^- iyonu ile $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ iyonunu oluşturur. $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ iyonundan bir H atomu boş bir başka Co atomuna yapışır ve döngü $\text{B}(\text{OH})_4^-$ oluşana kadar devam eder. Her adımda H_2 açığa çıkar [23]. Katkı metali ya da katkı metalinin oksit formu OH^- iyonlarını çeken bölgeler oluşturarak aktif Co bölgelerinde BH_3^- ile reaksiyona girmesine yardımcı olur, böylece reaksiyon hızlanır[23]. Optimum %10 mangan yüklemesi koşulunda katalizör yüzeyinde oluşan mangan metalinin kararlı formu olan mangan oksit yapısı, Co türlerinin bir araya gelmesini engelleyerek aktif bölgelerin elektron yoğunluğunu artırır ve OH^- adsorpsiyonunu kolaylaştıran Lewis asitleri gibi davranarak katalitik performansı artırır. Yüksek konsantrasyonlara ulaşıldığında ise katkı metali aktif bölgelerde birikir ve katalizör yüzeyinde istenilen düzeyde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi kesintiye uğrar [23]. Bu nedenle, katkı metali yüklemesi optimize edilmelidir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için Mn metalinin optimum molar yüklemesi %10 olarak belirlenmiş ve bu değerdeki mangan ilavesi (10,40 L/g_{metal}·dk), mangan içermeyen Co-B/ZrO₂ (5,49 L/g_{metal}·dk) katalizörüne kıyasla katalitik aktiviteyi yaklaşık iki katına çıkarmıştır.



Şekil 6.4: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için mangan yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.4: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için mangan yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

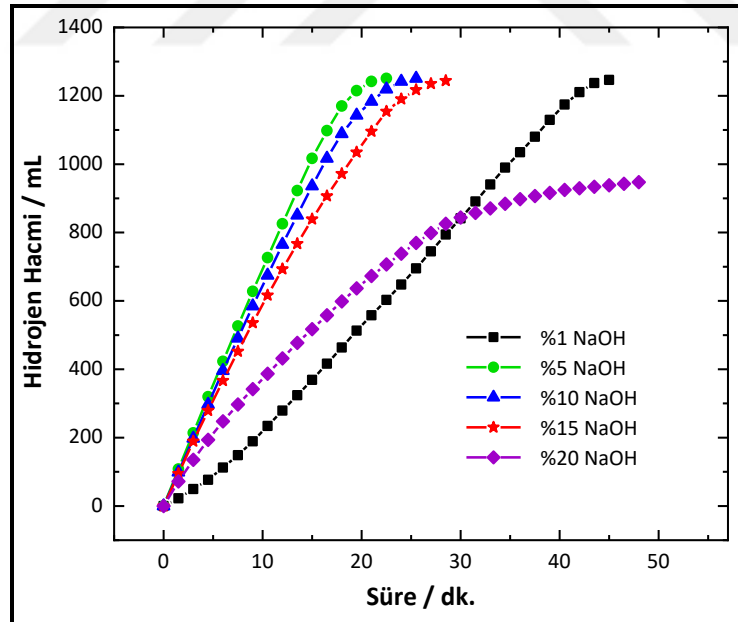
Mangan Yüklemesi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%0	1226,25	43,5	5,49
%5	1251,00	39,0	6,19
%10	1251,00	22,5	10,40
%15	1251,00	28,5	7,81
%20	1246,50	36,0	6,03

6.1.1.5. Sodyum Hidroksit Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu kendiliğinden ve kararlı olmayan bir şekilde gerçekleşir. Yakıt çözeltisine stabilizör olarak NaOH eklenerek kendiliğinden gerçekleşen hidroliz önlenir ve depolayıcı malzemedeki hidrojen, bir katalizör eklenmesi ile reaksiyon başlatılana kadar korunmuş olur. Aynı zamanda, NaOH'ın belirli bir konsantrasyona kadar NaBH₄'ün hidroliz reaksiyon hızı üzerindeki olumlu

etkisi literatürdeki çalışmalarla deneysel olarak kanıtlanmıştır [61], [99], [100]. Ancak muhtemelen OH^- adsorpsiyonunu ile ilgili olan mekanizma henüz net bir şekilde açıklanamamıştır.

Ağırlıkça %1 ile %20 arasında değişen NaOH konsantrasyonunun Co-Mn-B/ZrO₂ ile katalize edilen reaksiyon hızına etkisi Şekil 6.5 ve Tablo 6.5'te verilmektedir. Yakıt çözeltisinde ağırlıkça %5 NaOH bulunan koşulda HSH, en yüksek değere sahip olduğu (10,40 L/g_{metal}·dk) ve ardından kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça %20 NaOH koşulunda, reaksiyonun ilk dakikalarında katalizörün aktivitesi nispeten yüksektir. Ancak yüksek orandaki NaOH kullanımı ve reaksiyon ilerledikçe yan ürün NaBO₂'nin artan konsantrasyonundan kaynaklı olarak reaksiyon ortamının viskozitesi ve pH değeri de zamanla artmaktadır. Bu durum, katalizörün aktif bölgelerinde NaBO₂ katılarının birikmesiyle oluşan tıkanmalara, yüksek baziklikten kaynaklı katalizör yapısında aşınmaya ve zamanla katalitik aktivitenin tamamen kaybına yol açmıştır. Neticede, HSH değerine göre en uygun NaOH konsantrasyonu ağırlıkça %5 olarak belirlenmiş ve sonraki deneyler optimize edilmiş NaOH konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.5: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.5: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

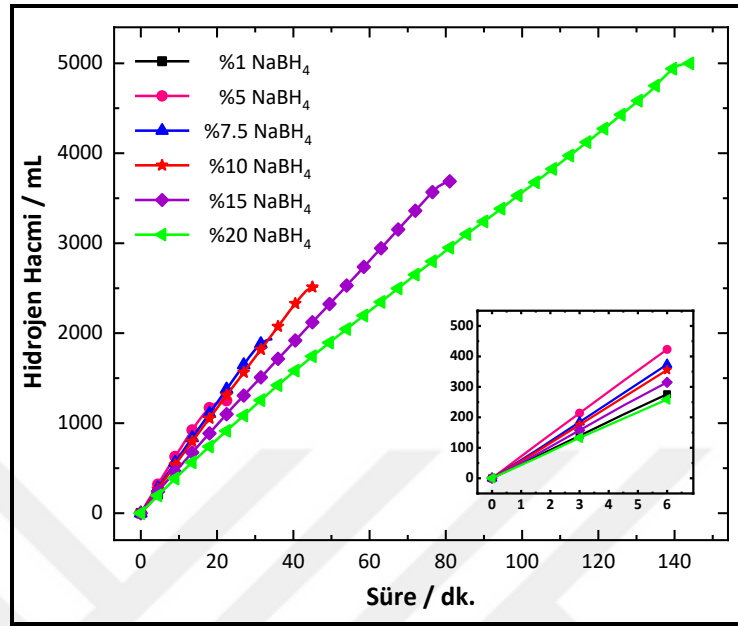
NaOH Derişimi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%1	1246,50	45,0	4,14
%5	1251,00	22,5	10,40
%10	1251,00	25,5	9,55
%15	1244,25	28,5	8,42
%20	947,25	48,0	-

6.1.1.6. Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun yüksek olması, yakıt çözeltisindeki gravimetrik hidrojen yoğunluğunun yüksek olduğu anlamına gelir. Az miktarda çözeltide çok miktarda hidrojen bulunması avantajlı ve tercih edilen bir durum gibi görünse de hidroliz reaksiyonu sırasında oluşan bazı sıkıntılar nedeniyle sodyum borhidrür konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekmektedir. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon ortamındaki yan ürün (NaBO₂) konsantrasyonu artar. NaBO₂'nin yüksek konsantrasyonu, çözeltinin giderek daha viskoz hale gelmesine neden olur ve kütle transfer hızı ile birlikte BH₄ adsorpsiyon-desorpsiyon sürecini yavaşlatır [101]. Ayrıca çözünmeyen NaBO₂ katıları, katalizör gözeneklerinde birikerek aktif yüzey alanını ve HSH'yi azaltır. Şekil 6.6 ve Tablo 6.6 ağırlıkça %1 – 20 aralığında değişen NaBH₄ konsantrasyonunun HSH üzerindeki etkisini göstermektedir.

Ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %20 NaBH₄ içeren çözeltilerin reaksiyon süreleri arasında önemli bir fark vardır. Bu nedenle HSH değerleri, en kısa deney (6 dakikalık reaksiyon süresi ile ağırlıkça %1 NaBH₄ koşulu) baz alınarak karşılaştırılmıştır. HSH'nin zirve değerine ulaştığı ağırlıkça %5'ten daha yüksek konsantrasyonlarda, katalitik aktivite kademeli olarak azalır. Ağırlıkça %5 ve %10 koşullarında HSH değerleri birbirine oldukça yakın olmasından dolayı ağırlıkça %7,5 NaBH₄ koşulu da test edilmiştir. Ancak yine de ağırlıkça %5 NaBH₄ konsantrasyonu en iyi performansı

gösterdiğinden Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için optimum NaBH₄ konsantrasyonu olarak seçilmiştir.



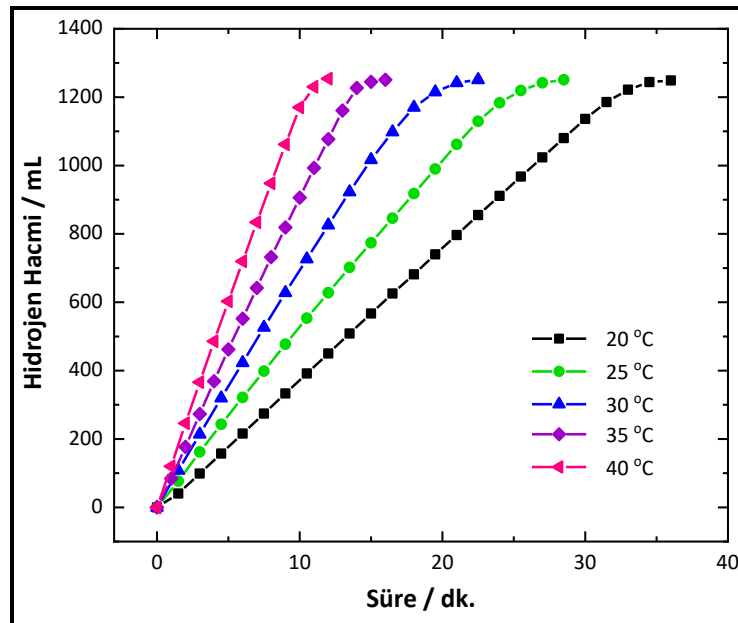
Şekil 6.6: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.6: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

NaBH ₄ Derişimi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%1	258,75	6,0	7,02
%5	1251,00	22,5	10,40
%7.5	1935,00	34,5	9,28
%10	2520,00	46,5	8,76
%15	3696,75	82,5	7,13
%20	4997,25	144,0	5,49

6.1.1.7. Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Katalizörlerin aktiviteleri, belirli bir sıcaklık noktasına (katalizör bozunma sıcaklığı) kadar sıcaklıkla doğru orantılıdır. Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için, reaksiyonda yer alan moleküllerin birbirleriyle çarpışması ve belirli bir enerji seviyesine ulaşması gerekir. Bu enerji seviyesine aktivasyon enerjisi denir. Sıcaklık arttığında moleküller daha hızlı hareket eder ve çarpışır. Bu da aktivasyon enerjisine ulaşan molekül sayısını artırır. Böylelikle reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon hızı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade etmek için Arrhenius denklemi kullanılır. Bu denklem, reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir. Reaksiyon hız sabiti, reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunu belirleyen bir faktördür. HSH ve sıcaklık arasındaki bu doğru orantı Şekil 6.7 ve Tablo 6.7’de açıkça görülmektedir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün 20 – 40 °C sıcaklık aralığında, optimum sentez ve reaksiyon koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. 35 °C ve 40 °C’de elde edilen HSH değerleri sırasıyla 13,71 ve 18,01 L/g_{metal}·dk’dır. Beş sıcaklıktaki HSH değerleri kullanılarak, katalizörün görünür aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 6.7: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.7: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.

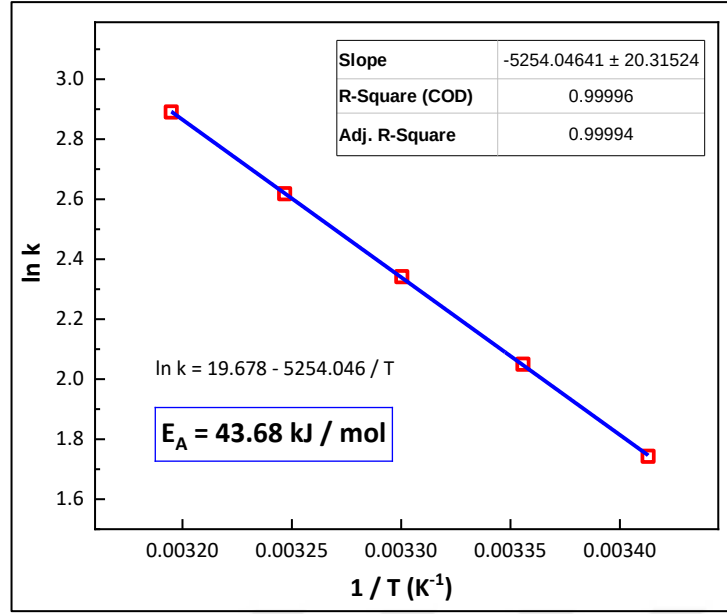
Sıcaklık	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
20 °C	1248,75	36,0	5,71
25 °C	1251,00	28,5	7,77
30 °C	1251,00	22,5	10,40
35 °C	1251,00	16,0	13,71
40 °C	1254,00	12,0	18,01

6.1.1.8. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarını ifade eden bir terimdir ve uygun bir katalizör kullanımı ile reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülmesi mümkündür. Katalizlenen reaksiyonun aktivasyon enerjisini belirlemek için Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün 20 – 40 °C sıcaklık aralığında, optimum sentez ve reaksiyon koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. İlgili sıcaklık değerlerine karşılık gelen HSH değerleri, Arrhenius denkleminin lineerleştirilmiş formuna yerleştirilir (Denklem 6.1) ve Şekil 6.8’de gösterilen ln k’ya karşılık 1/T grafiği çizilir. Burada k reaksiyon hızı, yani deneylerden elde edilen HSH değeri (L/g_{metal}·dk), k₀ reaksiyon hız sabiti (L/g_{metal}·dk), R evrensel gaz sabiti (8,314 kJ/mol·K), E_A aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve T reaksiyon sıcaklığıdır (K).

Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün görünür aktivasyon enerjisi grafiğin eğiminin evrensel gaz sabiti ile çarpılması ile 43,68 kJ/mol olarak bulunmuştur. Geliştirilen katalizör ile, katalizör ilavesiz NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi olan 217 kJ/mol değeri kayda değer bir şekilde düşürülmüştür.

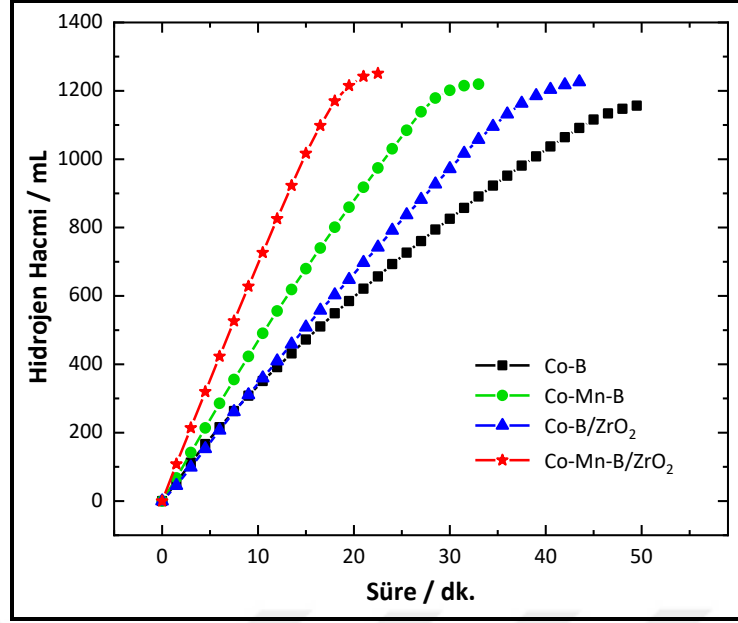
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (6.1)$$



Şekil 6.8: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

6.1.1.9. Optimum Koşullarda Destekli ve Desteksiz Katalizörlerin Katalitik Aktivite Testleri

Mangan katkı metali ve ZrO₂ desteğinin Co-B katalizörüne katkısını deneyler sonucunda bulunan optimum koşullar altında araştırmak için Co-B, Co-Mn-B, Co-B/ZrO₂ ve Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörlerinin katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9). Tablo 6.8, katalizörlerin HSH değerlerini, reaksiyon süresi ve verimlerini göstermektedir. Katalizör verimi, deneysel olarak üretilen hidrojen hacminin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmine oranının yüzdelik ifadesidir. ZrO₂ destekli Co-Mn-B katalizörünün %96,2 ile en yüksek verim oranına sahip olduğu, yani sodyum borhidrürden en yüksek miktarda hidrojeni salabildiği görülmektedir. Bu verimi %94,3 ile ZrO₂ destekli Co-B katalizörü takip etmektedir. Katalizörlerin HSH değerleri sıralaması Co-Mn-B/ZrO₂ > Co-Mn-B > Co-B/ZrO₂ > Co-B şeklindedir. HSH verilerine dayanarak, mangan ilavesinin HSH değerini, ZrO₂ desteğinin ise verimi iyileştirdiği sonucuna varılabilir. Her iki durumda da katalitik aktivite, standart Co-B katalizörüne göre önemli ölçüde artırılmıştır.



Şekil 6.9: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Mn-B, Co-B/ZrO₂ ve Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

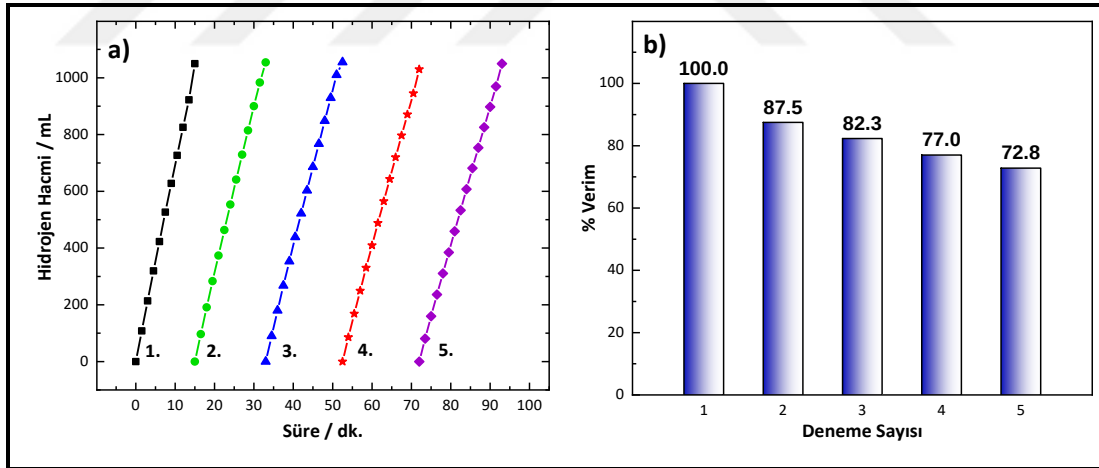
Tablo 6.8: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Mn-B, Co-B/ZrO₂ ve Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörlerinin hidrojen salınım hızları ile hidrojen salınım verimlerinin karşılaştırılması.

Katalizör	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)	Verim
Co-B	1156,50	49,5	4,63	%89,0
Co-Mn-B	1219,50	33,0	6,70	%93,8
Co-B/ZrO ₂	1226,25	43,5	4,98	%94,3
Co-Mn-B/ZrO ₂	1251,00	22,5	10,40	%96,2

6.1.1.10. Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi

Endüstriyel uygulamalarda, bir katalizörün kararlı bir şekilde çalışabilmesi ve katalitik performansını koruyabilmesi beklenir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün yeniden kullanılabilirlik oranını belirlemek için yapılan deneyler Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Optimum koşullar altında 6 mg kobalt içeren katalizör üzerine yakıt çözeltisi düzenli

aralıklarla beş kez eklenmiştir. Denemeler arasında doğrusal ve karşılaştırılabilir grafikler elde etmek için, her reaksiyonun %80'lik tamamlanma noktasında sızdırmaz tıkaçtan bir şırınga yoluyla yakıt çözeltileri reaktöre enjekte edilmiştir. Literatürde tekrar kullanılabilirlik testleri genellikle katalizörün reaksiyon ortamından alınarak yıkanması, kaybolan miktarın taze katalizör ile değiştirilmesi ve tekrar kullanılması şeklinde yapılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan, tüm denemelerde tek bir katalizörün reaktörde olduğu ve yakıtın periyodik olarak verildiği yaklaşımın tekrar kullanılabilirlik hakkında daha doğru bilgiler verdiği düşünülmektedir. Ancak kesikli sistemdeki reaksiyonlar sonucu oluşan ve katalizörün aktif bölgelerini tıkayan aşırı miktardaki yan ürün NaBO_2 birikmesini önlemek zordur. Bu nedenle, Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü beş kullanım sonrasında ilk denemedeki katalitik aktivitesinin %72,8'ini koruyabilmiştir. Yine de beş kullanımdan sonra bile Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü 7,57 L/g_{metal}·dk HSH değeri ile Co-B, Co-Mn-B ve Co-B/ZrO₂ katalizörlerinin ilk kullandığı katalitik aktivitelerinden (sırasıyla 4,63, 6,70 ve 4,98 L/g_{metal}·dk) daha bir yüksek katalitik aktivite gösterir ve tekrar kullanılabilirlik açısından literatürde bulunan bir dizi katalizörden daha üstündür (Tablo 6.17).

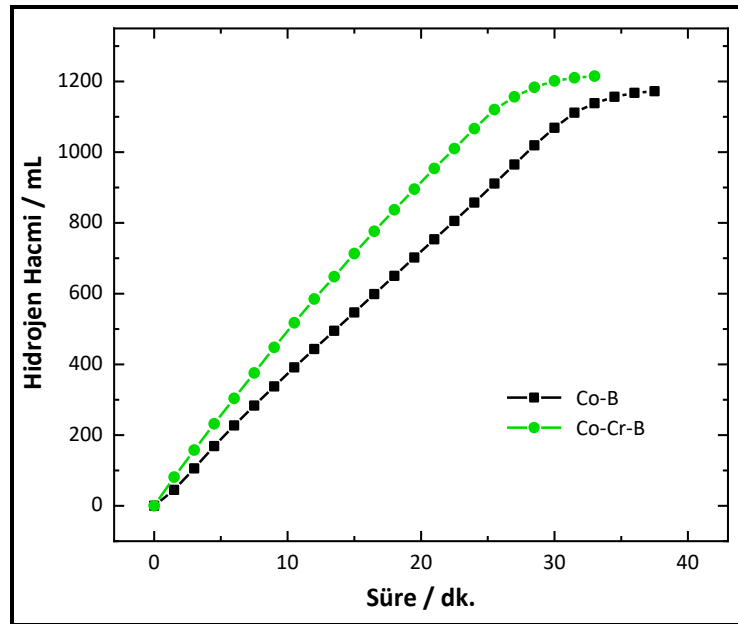


Şekil 6.10: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzdece tekrar kullanılabilirlik verimi.

6.1.2. Co-Cr-B/MnO₂ Katalizörü

6.1.2.1. Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B Katalizörlerinin Katalitik Aktivite Testleri

Deneyisel çalışmalara, krom ilavesinin kobalt borür katalizörlerinin performansları üzerinde bir etkisi olup olmadığının araştırılması ile başlanmıştır. Bu amaçla, kimyasal indirgeme yöntemiyle desteksiz Co-B ve molce %10 oranında Cr ve %90 oranında Co içeren desteksiz Co-Cr-B katalizörleri hazırlanmıştır. Başlangıçtaki reaksiyon parametreleri kütlece %5 NaBH₄ ve %5 NaOH içeren yakıt çözeltisi derişimi ve 30 °C çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Co-B partiküllerine geçiş metalleri ekleyerek yüksek katalitik aktiviteler elde eden çalışmalar rapor edilmiştir [102], [103]. Genellikle oksit formunda olan bu geçiş metalleri, Co-B partiküllerinin topaklanmasını engellemekte ve katalizörlerin aktif bölgelerini önemli ölçüde artırmaktadır. Ayrıca reaktanların yüzeye tutunmasına yardımcı olan asidik bölgeler oluşturur veya reaksiyonu hızlandırmak için aktif Co atomlarına elektron bağışlarlar [23]. Şekil 6.11 ve Tablo 6.9 verilerine göre, Co-B katalizörüne krom ilavesinin Co-B katalizörünün katalitik performansını %53 oranında artırdığı sonucuna ulaşılmaktadır.



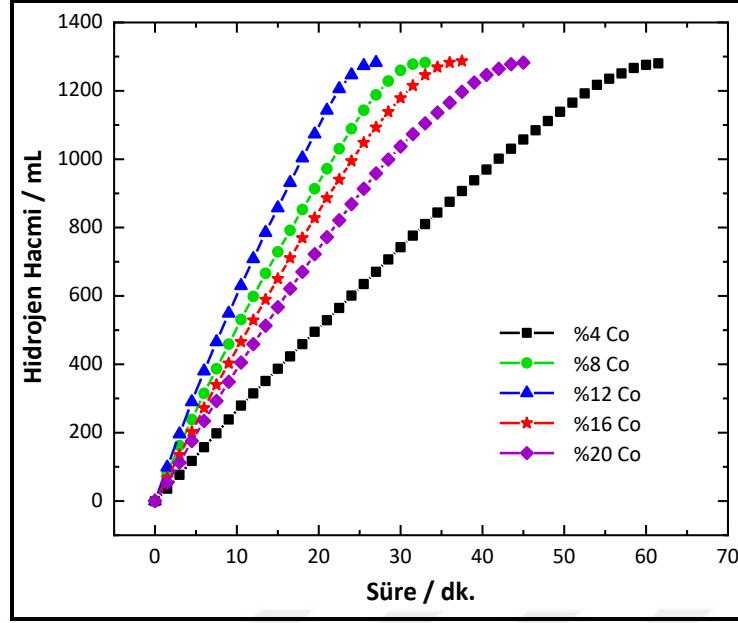
Şekil 6.11: Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Tablo 6.9: Desteksiz Co-B ve Co-Cr-B katalizörlerinin hidrojen salınım hızlarının karşılaştırılması.

Katalizör	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
Co-B	1156,50	49,5	4,63
Co-Cr-B	1215,00	33,0	7,09

6.1.2.2. Kobalt Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Kobalt yüklemesi, aktif bileşen (Co) miktarının toplam katalizör miktarına oranıdır. Ağırlıkça %4 – 20 aralığında değişen Co yüklemesi için HSH değerleri Şekil 6.12 ve Tablo 6.10’da gösterilmektedir. Katalizörün katalitik aktivitesi, en az miktarda aktif bileşen bulunan koşulda 3,73 L/g_{metal}·dk olarak belirlenmiştir (kütlece %4). Co yüklemesi arttıkça, bir noktaya kadar katalitik aktivitede artış gözlenmiştir ve kütlece %12 Co içeren koşulda HSH değeri zirve yaparak 8,80 L/g_{metal}·dk olarak bulunmuştur. Yükleme miktarı daha da arttırıldığında ise HSH değeri 5,50 L/g_{metal}·dk’ya kadar düşmüştür. Optimum miktardan daha az aktif bileşen kullanıldığında katalizörün reaksiyonu istenen hıza çıkarmak için yeterli Co partikülü içermediği, optimum miktardan daha fazla aktif madde kullanıldığında ise Co partiküllerinin büyük kümeler oluşturduğu ve reaksiyonun gerçekleştiği aktif bölgelerin kısıtlandığı rapor edilmiştir [19]. Diğer bir deyişle optimum değerden daha yüksek kobalt yüklemelerinde destek malzemesi miktarının aktif metalleri dağıtmak ve topaklanmayı önlemek için yeterli olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.12: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

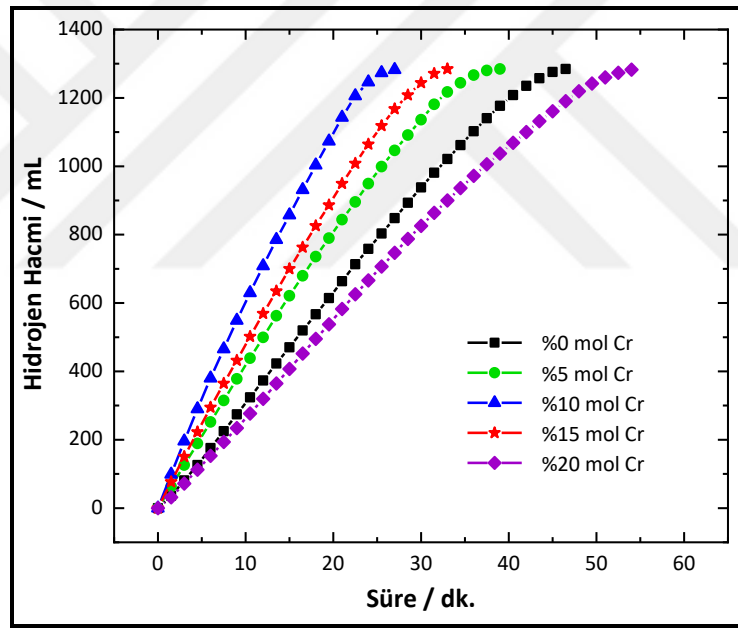
Tablo 6.10: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için kobalt yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

Kobalt Yüklemesi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%4	1280,25	61,5	3,73
%8	1282,50	33,0	7,24
%12	1282,50	27,0	8,80
%16	1287,00	37,5	6,43
%20	1282,50	45,0	5,50

6.1.2.3. Krom Yüklemesinin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

%0 ila %20 mol arasında değişen krom yüklemesinin HSH üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 6.13). Krom yüklemesi, katalizör içeriğindeki krom metal molünün toplam metal molüne bölünmesiyle ifade edilmektedir [molce Cr/(Co+Cr)]. Şekil 6.13'den, krom ilavesiz durumdaki HSH değerinin diğerlerine göre en düşük olduğu ve krom ilavesinin çalışma konsantrasyonu aralığında katalitik aktivite

üzerinde faydalı bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. HSH değeri, molce %10 krom yüklemesi koşuluna kadar yükselmekte, sonrasında düşmeye başlamaktadır. Optimum koşulda katalizör yüzeyinde oluşan krom metalinin kararlı formu olan krom oksit yapısı, aktif Co türlerinin bir araya gelmesini engelleyerek aktif bölgelerin elektron yoğunluğunu artırır ve önceki bölümlerde bahsedilen OH^- adsorpsiyonu sürecini kolaylaştıran Lewis asitleri gibi davranarak katalitik performansı artırır. Yüksek konsantrasyonlara ulaşıldığında ise katkı metali aktif bölgelerde birikir ve katalizör yüzeyinde istenilen düzeyde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi kesintiye uğrar [23]. Bu nedenle, katkı metal yüklemesi optimize edilmelidir. Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için Cr metalinin optimum molar yüklemesi %10 olarak belirlenmiş ve bu değerdeki krom ilavesi (8,80 L/g_{metal}·dk), krom içermeyen Co-B/MnO₂ (5,22 L/g_{metal}·dk) katalizörüne kıyasla katalitik aktiviteyi bir buçuk kat artırmıştır.



Şekil 6.13: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için krom yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.11: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için krom yüklemesinin hidrojen salınım hızına etkisi.

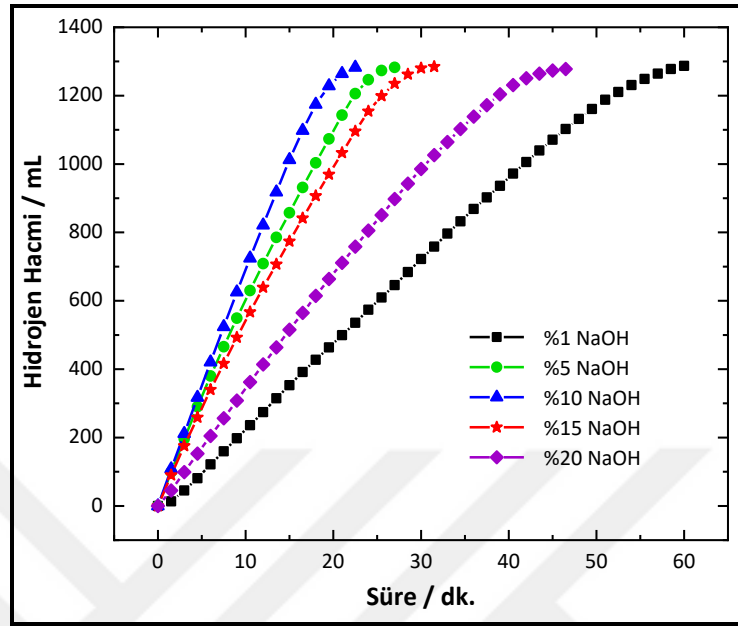
Krom Yüklemesi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%0	1284,75	46,5	5,22
%5	1284,75	39,0	6,09
%10	1282,50	27,0	8,80
%15	1284,75	33,0	6,99
%20	1282,50	54,0	4,14

6.1.2.4. Sodyum Hidroksit Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu kendiliğinden ve kararsız olarak gerçekleşir. Yakıt çözeltisine stabilizör olarak sodyum hidroksit (NaOH) eklenerek kendiliğinden gerçekleşen hidroliz önlenir ve depolayıcı malzemedeki hidrojen, bir katalizör eklenmesi ile reaksiyon başlatılana kadar korunmuş olur. Aynı zamanda, NaOH'ın belirli bir konsantrasyona kadar NaBH₄'ün hidroliz reaksiyon hızı üzerindeki olumlu etkisi literatürdeki çalışmalarla deneysel olarak kanıtlanmıştır [61], [99], [100]. Ancak muhtemelen OH⁻ adsorpsiyonunu ile ilgili olan bu mekanizma henüz net bir şekilde açıklanamamıştır.

Ağırlıkça %1 ile %20 arasında değişen NaOH konsantrasyonunun Co-Cr-B/MnO₂ ile katalize edilen reaksiyon hızına etkisi Şekil 6.14'te verilmektedir. Yakıt çözeltisinde ağırlıkça %10 NaOH bulunan koşulda HSH, en yüksek değere sahip olduğu (10,40 L/g_{metal}·dk) ve ardından kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Optimum değerden yüksek orandaki NaOH kullanımı ve reaksiyon ilerledikçe yan ürün NaBO₂'nin artan konsantrasyonundan kaynaklı olarak reaksiyon ortamının viskozitesi ve pH değeri de zamanla artmaktadır. Bu durum, katalizörün aktif bölgelerinde yan ürün birikmelerine ve tıkanmalara, katalizör yapısında aşınmaya ve zamanla katalitik aktivitenin azalmasına yol açar. HSH değerleri baz alındığında, Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için en uygun NaOH konsantrasyonu ağırlıkça %10 olarak

belirlenmiş ve sonraki deneyler optimize edilmiş NaOH konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir.



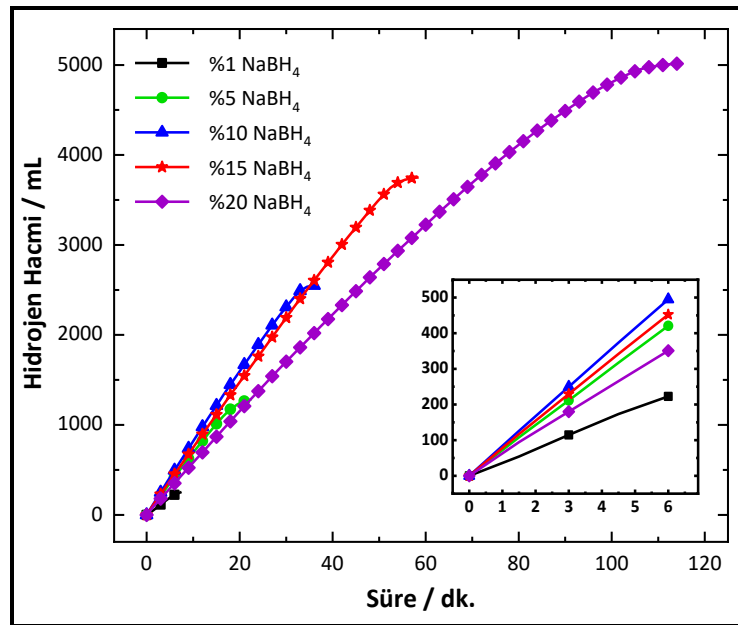
Şekil 6.14: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.12: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için sodyum hidroksit derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

NaOH Derişimi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%1	1287,00	60,0	3,63
%5	1282,50	27,0	8,80
%10	1282,50	22,5	10,40
%15	1284,75	31,5	7,77
%20	1278,00	46,5	5,07

6.1.2.5. Sodyum Borhidrür Derişiminin Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Sodyum borhidrür konsantrasyonunun yüksek olması, yakıt çözeltilisindeki gravimetrik hidrojen yoğunluğunun yüksek olduğu anlamına gelir. Az miktarda çözeltilide çok miktarda hidrojen bulunması avantajlı ve tercih edilen bir durum gibi görünse de hidroliz reaksiyonu sırasında oluşan bazı sıkıntılar nedeniyle sodyum borhidrür konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekmektedir. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon ortamındaki yan ürün (NaBO_2) konsantrasyonu artar. NaBO_2 'nin yüksek konsantrasyonu, çözeltilinin giderek daha viskoz hale gelmesine neden olur ve kütle transfer hızı ile birlikte BH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon sürecini yavaşlatır. Ayrıca çözünmeyen NaBO_2 katıları, katalizör gözeneklerinde birikerek aktif yüzey alanını ve HSH'yi azaltır [101]. Şekil 6.15, ağırlıkça %1 – 20 aralığında değişen NaBH_4 konsantrasyonunun HSH üzerindeki etkisini göstermektedir. HSH'nin zirve değerine ulaştığı ağırlıkça %10'dan daha yüksek konsantrasyonlarda, katalitik aktivite kademeli olarak azalır. Bu koşul, Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü için en iyi performansı gösterdiğinden optimum NaBH_4 konsantrasyonu olarak seçilmiştir.



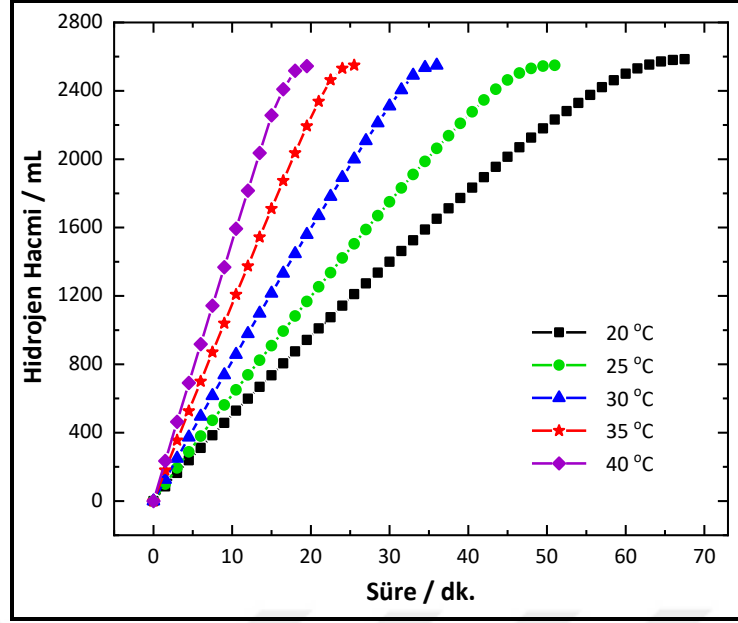
Şekil 6.15: Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

Tablo 6.13: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için sodyum borhidrür derişiminin hidrojen salınım hızına etkisi.

NaBH ₄ Derişimi	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
%1	254,25	7,5	5,71
%5	1282,50	22,5	10,40
%10	2549,25	36,0	12,07
%15	3750,75	58,5	11,03
%20	5015,25	114,0	8,16

6.1.2.6. Sıcaklığın Hidrojen Salınım Hızına Etkisi

Katalizörlerin aktiviteleri, belirli bir sıcaklık noktasına (katalizör bozunma sıcaklığı) kadar sıcaklıkla doğru orantılıdır. Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için, reaksiyonda yer alan moleküllerin birbirleriyle çarpışması ve belirli bir enerji seviyesine ulaşması gerekir. Bu enerji seviyesine aktivasyon enerjisi denir. Sıcaklık arttığında moleküller daha hızlı hareket eder ve çarpışır. Bu da aktivasyon enerjisine ulaşan molekül sayısını artırır. Böylelikle reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon hızı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade etmek için Arrhenius denklemi kullanılır. Bu denklem, reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir. Reaksiyon hız sabiti, reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunu belirleyen bir faktördür. HSH ve sıcaklık arasındaki bu doğru orantı Şekil 6.16 ve Tablo 6.14'te açıkça görülmektedir. Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün 20 – 40 °C sıcaklık aralığında, optimum sentez ve reaksiyon koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. 35 °C ve 40 °C'de elde edilen HSH değerleri sırasıyla 17,28 ve 22,97 L/g_{metal}·dk'dır. Beş sıcaklıktaki HSH değerleri kullanılarak, katalizörün görünür aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 6.16: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.

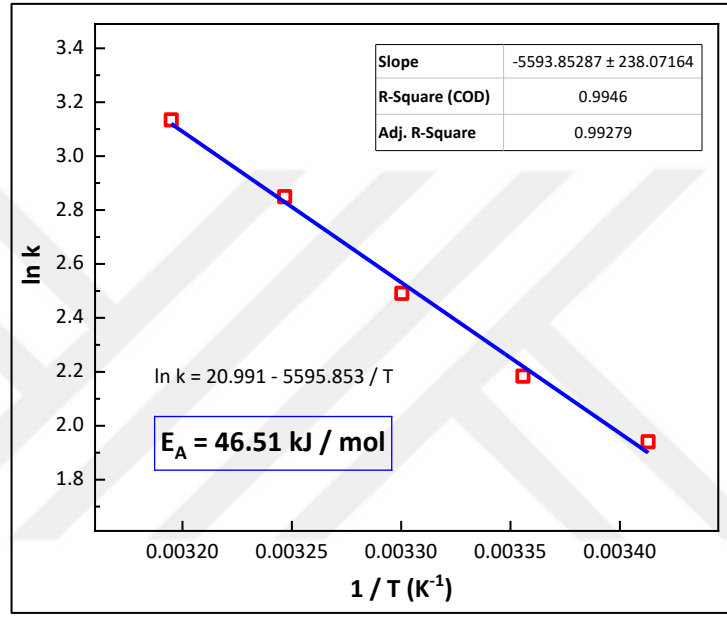
Tablo 6.14: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi.

Sıcaklık	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)
20 °C	2585,25	57,5	6,96
25 °C	2549,25	51,0	8,88
30 °C	2549,25	36,0	12,07
35 °C	2549,25	25,5	17,28
40 °C	2544,75	19,5	22,97

6.1.2.7. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarını ifade eden bir terimdir ve uygun bir katalizör kullanımı ile reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülmesi mümkündür. Katalizlenen reaksiyonun aktivasyon enerjisini belirlemek için Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün 20 – 40 °C sıcaklık aralığında, optimum sentez ve reaksiyon koşullarında katalitik aktivite testleri yapılmıştır. İlgili

sıcaklık değerlerine karşılık gelen HSH değerleri, Arrhenius denkleminin lineerleştirilmiş formuna yerleştirilir (Denklem 6.1) ve Şekil 6.17’de gösterilen $\ln k$ ’ya karşılık $1/T$ grafiği çizilir. Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün görünür aktivasyon enerjisi grafiğin eğiminin evrensel gaz sabiti ile çarpılması ile 46,51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Geliştirilen katalizör ile, katalizör ilavesiz NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi olan 217 kJ/mol değeri kayda değer bir şekilde düşürülmüştür.

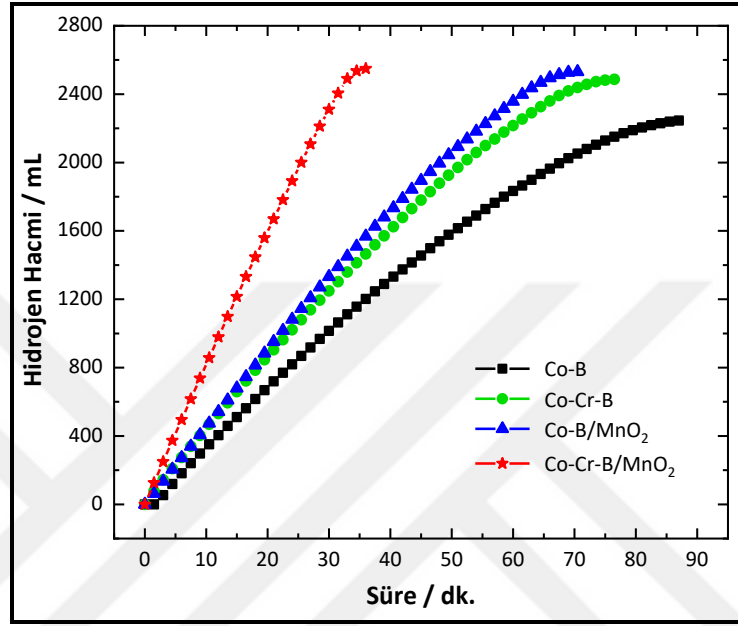


Şekil 6.17: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

6.1.2.8. Optimum Koşullarda Destekli ve Desteksiz Katalizörlerin Katalitik Aktivite Testleri

Krom katkı metali ve MnO₂ desteğinin Co-B katalizörüne katkısını deneyler sonucunda bulunan optimum koşullar altında araştırmak için Co-B, Co-Cr-B, Co-B/MnO₂ ve Co-Cr-B/ZrO₂ katalizörlerinin katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.18). Tablo 6.15, katalizörlerin HSH değerlerini, reaksiyon süresi ve verimlerini göstermektedir. Katalizör verimi, deneysel olarak üretilen hidrojen hacminin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmine oranının yüzdelik ifadesidir. MnO₂ destekli Co-Mn-B katalizörünün %98,1 ile en yüksek verim oranına sahip olduğu, yani sodyum borhidrürden en yüksek miktarda hidrojeni salabildiği

görülmektedir. Bu verimi %97,4 ile MnO_2 destekli Co-B katalizörü takip etmektedir. Katalizörlerin HSH değerleri sıralaması $\text{Co-Cr-B/MnO}_2 > \text{Co-Cr-B} > \text{Co-B/MnO}_2 > \text{Co-B}$ şeklindedir. HSH verilerine dayanarak, krom ilavesinin HSH değerini, MnO_2 desteğinin ise verimi iyileştirdiği sonucuna varılabilir. Her iki durumda da katalitik aktivite, standart Co-B katalizörüne göre önemli ölçüde artırılmıştır.



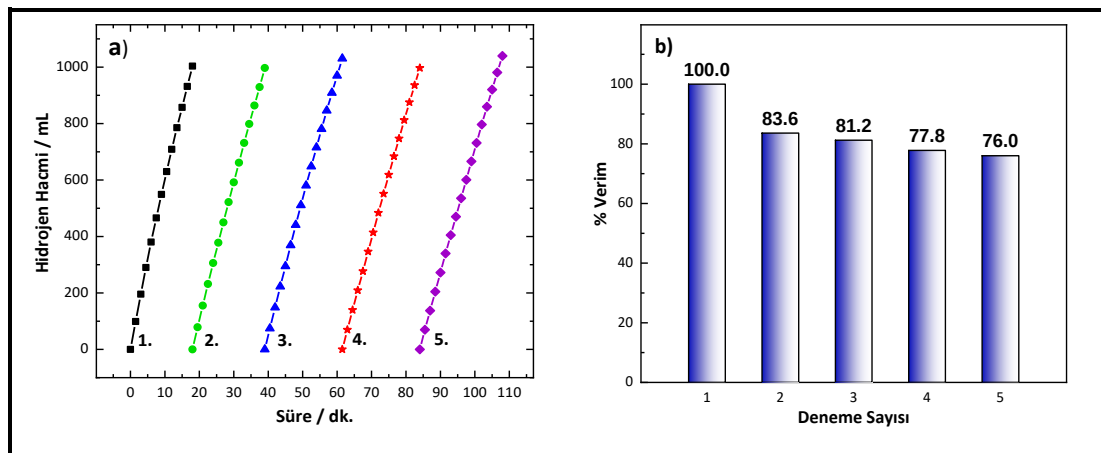
Şekil 6.18: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Cr-B, Co-B/MnO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması.

Tablo 6.15: Optimum reaksiyon koşullarında Co-B, Co-Cr-B, Co-B/MnO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin hidrojen salınım hızları ile hidrojen salınım verimlerinin karşılaştırılması.

Katalizör	Salınan Hidrojen Hacmi (mL)	Süre (dk)	HSH (L/g _{metal} ·dk)	Verim
Co-B	2245,50	87,0	5,21	%86,37
Co-Cr-B	2486,25	76,5	6,08	%95,63
Co-B/MnO ₂	2531,25	70,5	7,19	%97,36
Co-Cr-B/MnO ₂	2549,25	36,0	12,07	%98,05

6.1.2.9. Tekrar Kullanılabilirlik Oranının Belirlenmesi

Bir katalizörün pratik uygulamalarda katalitik etkinliğini ve kararlılığını sürdürmesi beklenir. Şekil 6.19'da Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik oranını belirlemek için yapılan deneyler gösterilmektedir. Optimum koşullar altında, 6 mg kobalt içeren bir katalizör üzerine düzenli aralıklarla beş kez yakıt çözeltisi eklenmiştir. Deneyler arasında doğrusal grafikler elde etmek için yakıt çözeltileri, her reaksiyonun %80 tamamlanma noktasında bir şırınga kullanılarak sızdırmaz tıpadan reaktöre enjekte edilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri literatürde genellikle katalizörün reaksiyon ortamından çekilmesi, temizlenmesi, kaybedilen miktarın taze katalizörle değiştirilmesi ve yeniden kullanılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada benimsenen, tüm denemeler için reaktörde tek bir katalizörün bulunduğu ve yakıtın düzenli olarak eklendiği tekniğin, yeniden kullanılabilirlik hakkında daha kesin bilgiler sunacağı düşünülmektedir. Ancak, kesikli sistemdeki reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan ve katalizörün aktif bölgelerini tıkayan NaBO₂ yan ürününün yüksek seviyelerde oluşmasını önlemek zordur. Sonuç olarak, Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü beş uygulamadan sonra ilk deneydeki katalitik aktivitesinin %76'sını koruyabilmiştir. Bununla birlikte, beş kullanımdan sonra bile Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü 9,17 L/g_{metal}·dk'lık HSH değeri ile Co-B, Co-Cr-B ve Co-B/MnO₂ katalizörlerinin ilk kullanım katalitik aktivitelerinden (sırasıyla 5,21, 6,08 ve 7,19 L/g_{metal}·dk) çok daha iyi katalitik aktivite sergilemektedir ve literatürde bulunan birçok katalizörden tekrar kullanılabilirlik açısından oldukça üstündür (Tablo 6.17).



Şekil 6.19: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün a) tekrar kullanılabilirlik testleri ve b) yüzdece tekrar kullanılabilirlik verimi.

6.2. Karakterizasyon

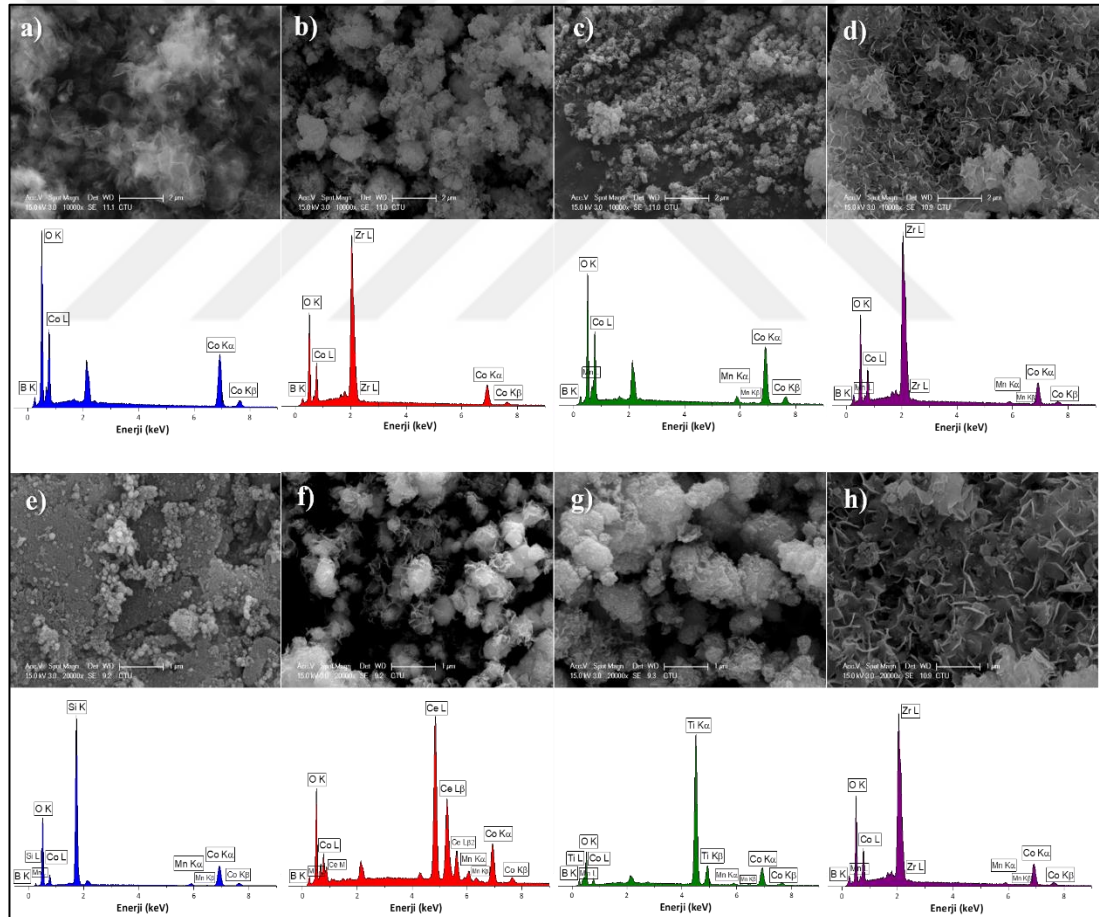
Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin morfolojik özelliklerinin ve kimyasal özelliklerinin tespiti ve kimyasal içeriklerinin aydınlatılması amacıyla bazı karakterizasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Bu doğrultuda Karakterizasyon bölümü, katalizörlerin SEM-EDS, TEM-EDS, BET, XRD ve XPS analizlerini içermektedir.

6.2.1. Katalizörlerin SEM-EDS Analizleri

Co-B, Co-B/ZrO₂, Co-Mn-B, Co-Mn-B/ZrO₂, Co-Mn-B/SiO₂, Co-Mn-B/CeO₂, Co-Mn-B/TiO₂ katalizörlerinin yüzey morfolojileri ve element bileşimleri EDS destekli SEM ile karakterize edilmiştir (Şekil 6.20 a-d, 2 µm ölçeğinde ve Şekil 6.20 e-h, 1 µm ölçeğinde). Şekil 6.20a'da açıkça görülebilen Co-B nanopartiküllerinin aglomerasyonu, Şekil 6.20b ve Şekil 6.20c'de sırasıyla mangan katkı metal ve ZrO₂ destek malzemesi ilavesiyle büyük ölçüde önlenmiştir. İki etkinin bir arada olduğu durumda ise (Şekil 6.20d), sadece aglomerasyon önlenmekle kalmamış, aynı zamanda yüzey özelliklerinde de önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün yüzeyi, literatürde nanoçiçek (nanoflower) adıyla anılan bir yapıya sahiptir. Yüzeyin bu morfolojisi Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörüne yüksek verimlilik ve yüksek katalitik aktivite ile sonuçlanan bir başarı sağlamaktadır. Co-Mn-B/SiO₂, Co-Mn-B/CeO₂, Co-Mn-B/TiO₂ ve Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları sırasıyla Şekil 6.20e ile Şekil 6.20h'de verilmektedir. Görüntülerden, SiO₂'nin aktif maddenin aglomerasyonunu önlemede yeterince etkili olamadığı sonucuna varılabilir. CeO₂ ile desteklenen katalizör partiküllerinin çapının yaklaşık 500 nm ve TiO₂ ile desteklenen partiküllerin çapının ise yaklaşık 1 µm olduğu görülmektedir. Bu değerler nanopartikül formunda sentezlenmek istenen bir katalizör için oldukça yüksek değerlerdir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün özel yüzey yapısı 1 µm ölçeğinde Şekil 6.20h'de tekrar verilmektedir.

Katalizörlerin içeriğinde bulunan elementler ve ağırlıkça yüzdeleri EDS analizi ile belirlenmiş ve Şekil 6.20'de gösterilmiştir. Tüm spektrumlarda yaklaşık 2,4 keV bağlanma enerjisindeki pik, analiz sırasında kaplama malzemesi olarak kullanılan altına karşılık gelmektedir. Kobalt (Co), mangan (Mn), bor (B), oksijen (O),

zirkonyum (Zr), silikon (Si), titanyum (Ti) ve seryum (Ce) pikleri spektrumların ilgili bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir. Elementel kompozisyon sonuçlarına göre, Co-Mn-B/ZrO₂ içeriğinde kobaltın atomik yüzdesi %10,62 ve manganın atomik yüzdesi %0,78'dir. Karbon ve indirgenmiş metallerin oksidasyonu göz önüne alındığında, bu değerler katalizör sentezindeki değerler ile neredeyse örtüşmektedir. SiO₂, CeO₂ ve TiO₂ kataliz alanında başarılı metal oksit destek malzemeleri olarak kullanılmasına rağmen [88], [89], [104] analiz sonuçlarına göre Co ve Mn bu malzemelerin yüzeylerine yeterince tutunamamaktadır. Tüm bu verilere dayanarak Co-Mn-B katalizörü için en uygun destek eşleşmesinin ZrO₂ olduğu söylenebilir. Bu ifade, destek malzemesi etkisi bölümünde yer alan deneysel ölçümlerle de doğrulanmaktadır.



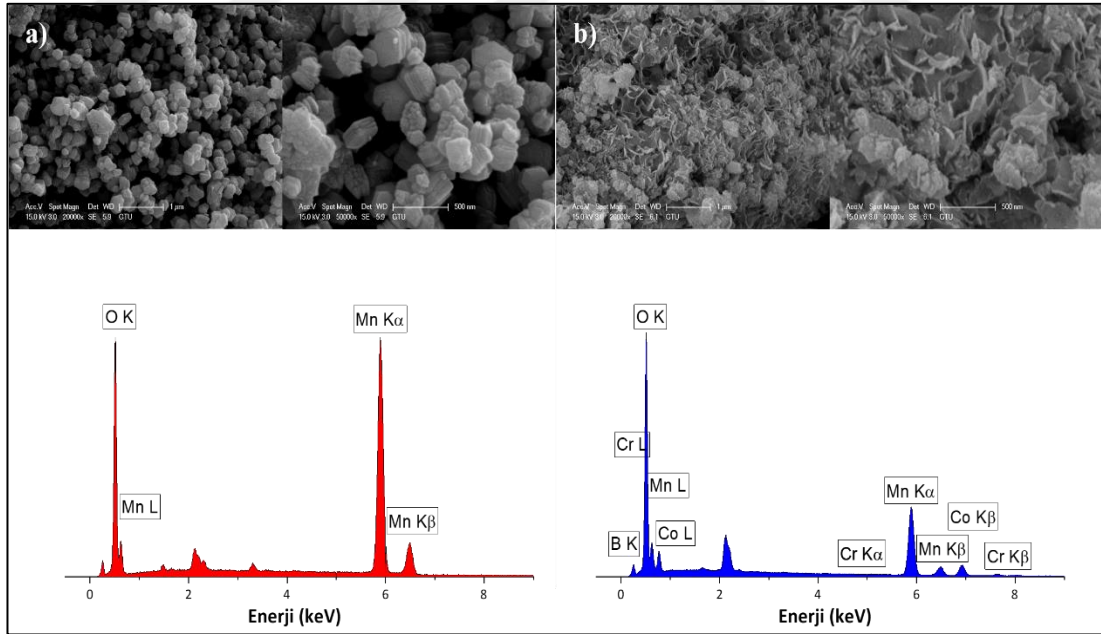
Şekil 6.20: a) Co-B, b) Co-B/ZrO₂, c) Co-Mn-B, d) Co-Mn-B/ZrO₂, e) Co-Mn-B/SiO₂, f) Co-Mn-B/CeO₂, g) Co-Mn-B/TiO₂, h) Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

Destek malzemesi MnO_2 ve Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörünün morfolojik özellikleri EDS destekli SEM analizi ile incelenmiştir.

Şekil 6.21a'daki SEM görüntülerinden, MnO_2 destek malzemesinin nanotabakalar formunda olduğu ve her bir nanotabaka partikülünün boyutunun 150 – 250 nm arasında değiştiği görülmektedir.

Şekil 6.21b'deki Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü ise yüksek spesifik yüzey alanı sağlayan birbirine bağlı nanoçiçek morfolojisine sahiptir ve destek malzemesi yüzeyinde Co-Cr-B katalizörü düzgün bir şekilde biriktirilmiştir. Co-Cr-B'nin bu homojen ve düzgün dağılımı, yapıdaki Cr iyonlarının Co-B aglomerasyonunu önlemedeki başarısından ve destek malzemesinin nano boyutlu ve gözenekli bir yüzeye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

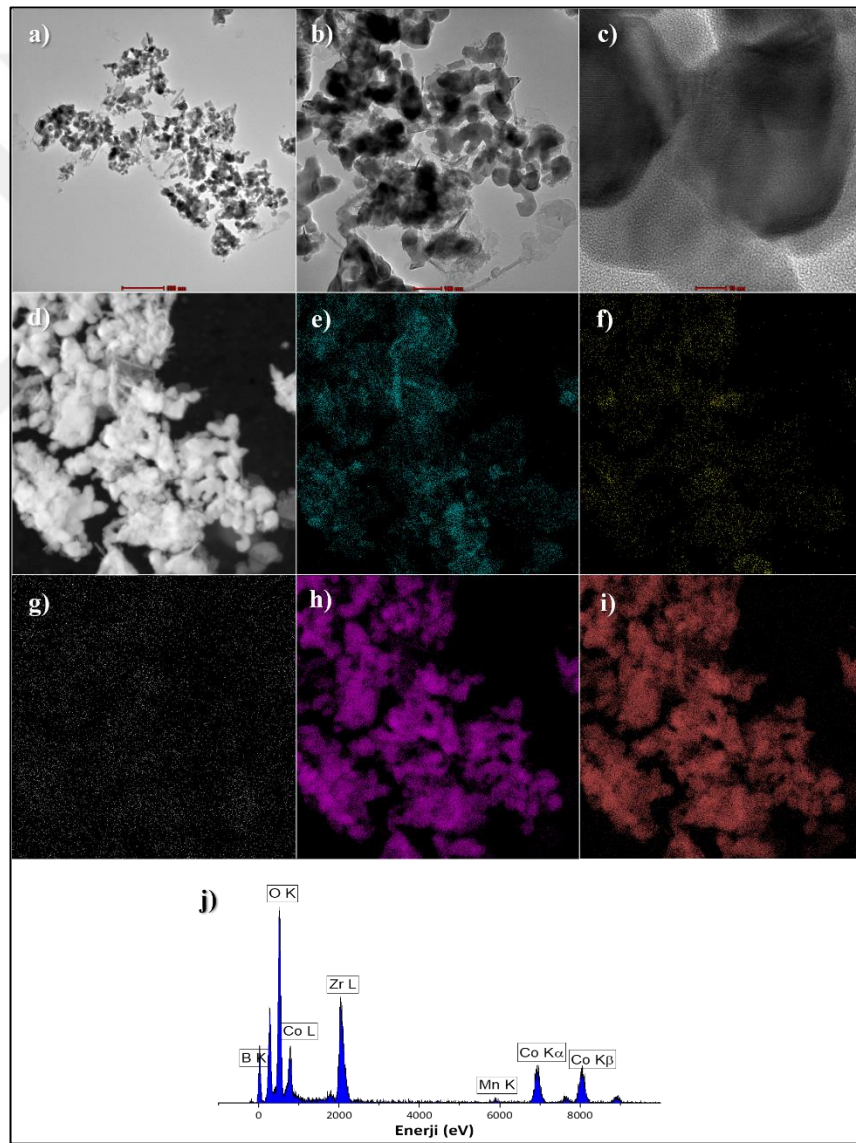
Katalizörlerin element bileşimini belirlemek için yapılan EDS analizleri Şekil 6.21'de SEM görüntülerinin altında yer almaktadır. Co, Cr, B ve Mn elementlerine ait pikler spektrumların ilgili bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir ve ağırlık yüzdesi cinsinden kobalt ve krom miktarları, bu elementlerin katalizör sentezinde istenen miktarlarına yakın sonuçlar vermiştir.



Şekil 6.21: a) MnO_2 destek malzemesi ve b) Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörünün SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

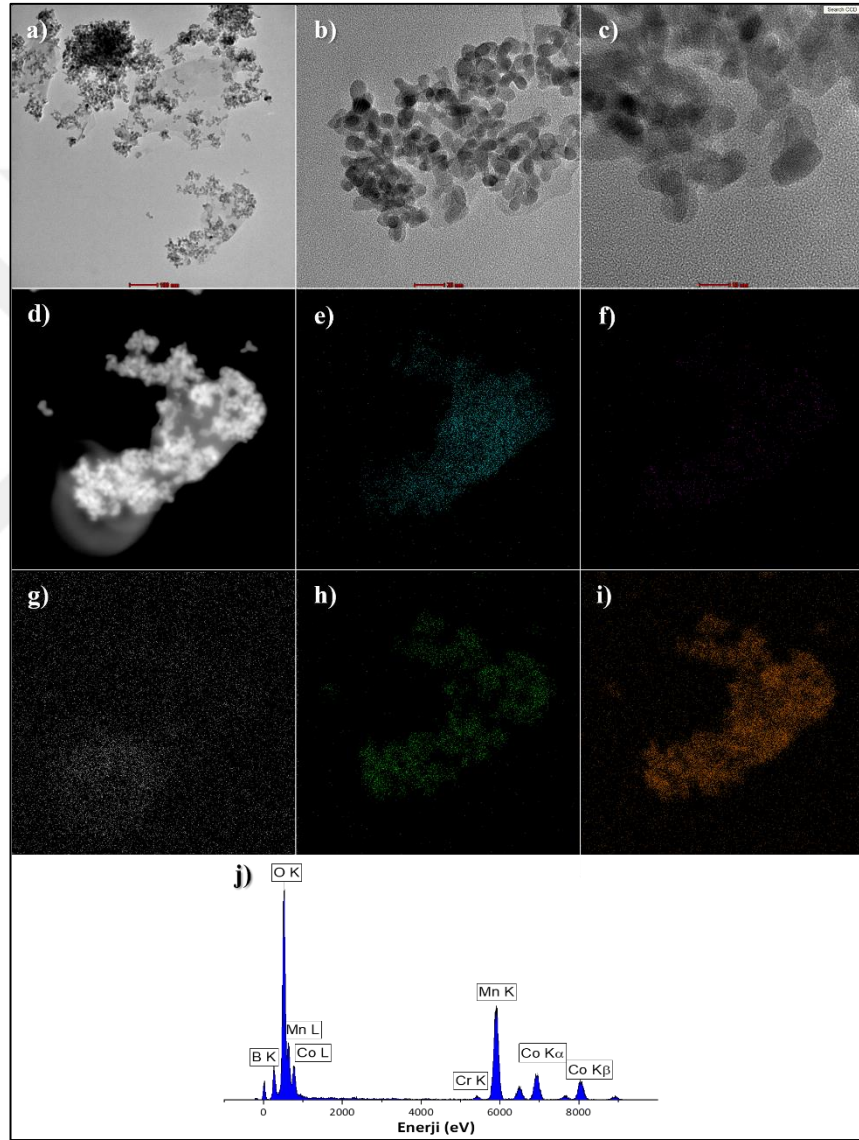
6.2.2. Katalizörlerin TEM-EDS Analizleri

Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün yüzey özellikleri EDS destekli TEM analizi ile de incelenmiştir ve Şekil 6.22’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, ZrO₂ destek malzemesi üzerine biriktirilen Co-Mn-B nanoparçacıklarının boyutları ortalama 50 nm civarındadır. Şekil 6.22 e-i’de verilen ve sırasıyla Co, Mn, B, Zr, O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri bu elementlerin katalizör yapısına başarılı bir şekilde biriktirildiği ve iyi dağıldığını göstermektedir. Elementlere ait pikler EDS spektrumlarında ilgili bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir.



Şekil 6.22: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün a) 500 nm, b) 100 nm, c) 10 nm ölçekteki TEM görüntüleri, d) EDS-HAADF haritası, içeriğindeki e) Co, f) Mn, g) B, h) Zr, i) O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri ve j) EDS spektrumu.

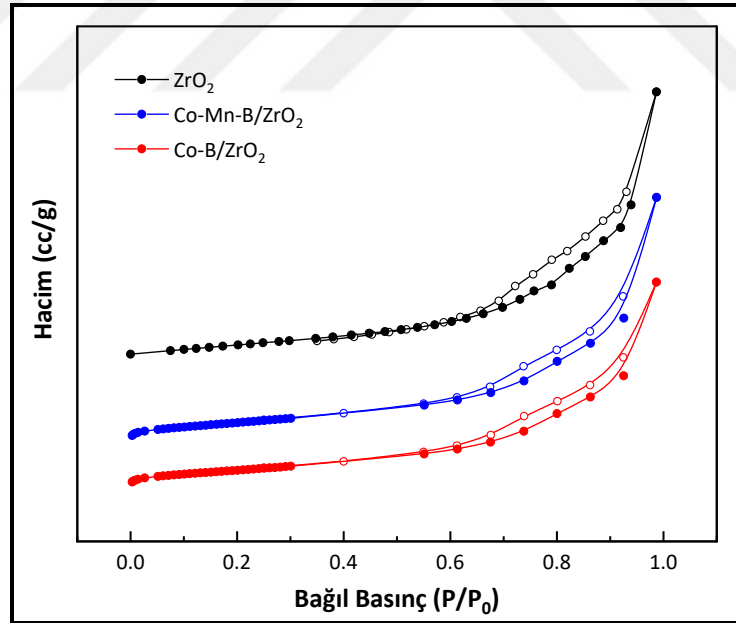
Co-Cr-B/MnO₂ katalizörü için Şekil 6.23'te verilen EDS destekli TEM analizi sonuçlarına göre, MnO₂ destek malzemesi üzerine biriktirilen Co-Cr-B nanoparçacıklarının boyutları ortalama 10 nm civarındadır. Şekil 6.23e-i'de verilen ve sırasıyla Co, Cr, B, Mn, O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri bu elementlerin katalizör yapısına başarılı bir şekilde biriktirildiği ve iyi dağıldığını göstermektedir. Katalizörün TEM-EDS spektrumu ise, SEM-EDS spektrumu ile örtüşmektedir.



Şekil 6.23: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün a) 100 nm, b) 20 nm, c) 10 nm ölçekteki TEM görüntüleri, d) EDS-HAADF haritası, içeriğindeki e) Co, f) Cr, g) B, h) Mn, i) O elementlerine ait EDS haritalama görüntüleri ve j) EDS spektrumu.

6.2.3. Katalizörlerin BET Analizleri

Şekil 6.24, ZrO_2 , $Co-B/ZrO_2$ ve $Co-Mn-B/ZrO_2$ malzemeleri için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğilimlerini temsil etmektedir. Gözenek boyutları ve gaz sorpsiyon izotermi IUPAC standartları tarafından sınıflandırılmıştır. ZrO_2 desteği ve sentezlenen katalizörlerin sorpsiyon eğrileri, gözenek boyutları 2,0 ila 50,0 nm arasında olan mezogözenekli yapıları tanımlayan H3 döngüsünün dördüncü tipi ile uymaktadır. Yani, sentezlenen katalizörler mezogözenekli ve gözenek boyutları 2 – 50 nm arasındadır. Öte yandan, Tablo 6.16'da verilen BET yüzey alanı sonuçları ZrO_2 , $Co-B/ZrO_2$ ve $Co-Mn-B/ZrO_2$ için sırasıyla $108,9 \text{ m}^2/\text{g}$, $94,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $99,1 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Yüzey alanının $Co-Mn-B/ZrO_2$ için $108,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $99,1 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ve $Co-B/ZrO_2$ için ise $108,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $94,5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmesinin nedeni ZrO_2 desteğinin gözeneklerinin destek malzemesi üzerine biriktirilen Co ve Cr iyonları tarafından doldurulmuş olması olarak açıklanabilir. Bununla birlikte, mangan ilavesi ile Co-B katalizörünün yüzey alanında artış olduğu görülmektedir.



Şekil 6.24: ZrO_2 destek malzemesi, $Co-B/ZrO_2$ ve $Co-Mn-B/ZrO_2$ katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.

Tablo 6.16: Malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları.

Malzeme	BET Yüzey Alanı
ZrO ₂	108,881 m ² /g
Co-B/ZrO ₂	94,5013 m ² /g
Co-Mn-B/ZrO ₂	99,0837 m ² /g

6.2.4. Katalizörlerin XRD Analizleri

Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün ve ZrO₂ desteğinin kristal yapısını incelemek için XRD tekniği kullanılmıştır (Şekil 6.25). Üçgen sembolü ile gösterilen keskin kırınım pikleri zirkonyum dioksitin baddeleyit fazı ile tam olarak örtüşmektedir (JCPDS Kart Numarası: 37-1484). ZrO₂'nin baddeleyit fazının beş ana kırınım pikleri $2\theta = 28,1^\circ$, $31,4^\circ$, $40,9^\circ$, $50,0^\circ$ ve $59,8^\circ$ de konumlanmıştır.

ZrO₂'nin kristalit boyutu, Debye – Scherrer denklemi ile $28,1^\circ$ 'deki ana kırınım piki kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem aşağıda verilmektedir.

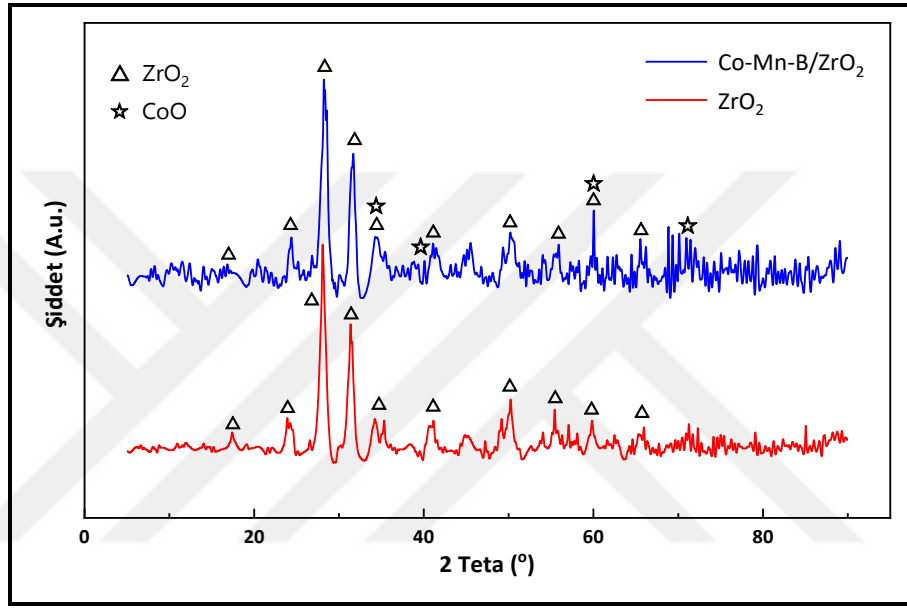
$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (6.2)$$

Kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi (d-boşluk değerini) hesaplamak için Denklem 6.3'te verilen Bragg yasası kullanılmıştır:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (6.3)$$

Bu iki denklemde, L kristalit boyutu, K boyutsuz Scherrer sabiti, λ X-ışını dalga boyu, β maksimum yüksekliğin yarısındaki genişlik (FWHM), d düzlemler arası boşluk, θ ise radyan cinsinden Bragg açısıdır. Hesaplamalarda Scherrer sabiti ve dalga boyu (λ) sırasıyla 0,89 ve 0,15406 nm olarak alınmıştır [105]. Debye – Scherrer denkleminde göre ZrO₂'nin kristalit boyutu 10,684 nm ve Bragg denkleminde göre d boşluk değeri 0,634 nm olarak hesaplanmıştır.

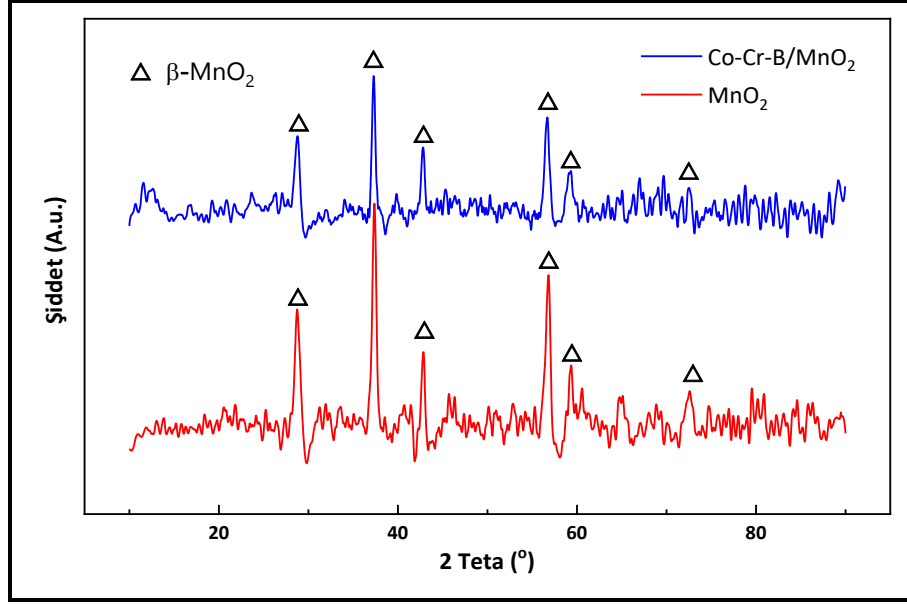
ZrO₂'nin pikleri dışında, Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün XRD grafiğinde $2\theta = 34,5^\circ$, $41,2^\circ$, $60,0^\circ$ ve $71,1^\circ$ 'de yer alan pikler CoO yapısının karakteristik piklerini andırmaktadır (JCPDS Kart Numarası: 43-1004). Co-Mn-B yapısı ise yüksek ihtimalle amorf olduğu için XRD desenlerinde belirgin pikler oluşturmamıştır. Ayrıca, katalizör içeriğinin çok küçük bir kısmını oluşturan mangan ve borun oluşturduğu bileşikler (Mn = ağırlıkça %1,66 ve B = ağırlıkça %1,00'den az) XRD sonuçlarında görülememektedir.



Şekil 6.25: ZrO₂ destek malzemesi ve Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün XRD desenleri.

MnO₂ destek malzemesi ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün kristalografik yapılarını ve faz özelliklerini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.26'daki verilerden elde edildiği üzere, $2\theta = 28,741^\circ$, $37,360^\circ$, $42,779^\circ$, $56,840^\circ$, $59,357^\circ$, $64,699^\circ$ ve $72,679^\circ$ 'deki ana karakteristik pikler mangan dioksitin pirolusit (JCPDS Kart Numarası: 00-024-0735 / β -MnO₂) fazına karşılık gelmektedir. Mangan dioksit ve mangan dioksit destekli Co-Cr-B'nin XRD desenleri arasında önemli bir pik farkının olmaması, Co-Cr-B'nin destek malzemesi mangan dioksit üzerinde amorf bir duruma sahip olduğunu göstermektedir.

$2\theta = 37,360^\circ$ 'deki ana kırınım piki kullanılarak Debye – Scherrer denkleminde göre MnO₂'nin kristalit boyutu 15,757 nm ve Bragg denkleminde göre d boşluk değeri 0,481 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.26: MnO₂ destek malzemesi ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün XRD desenleri.

6.2.5. Katalizörlerin XPS Analizleri

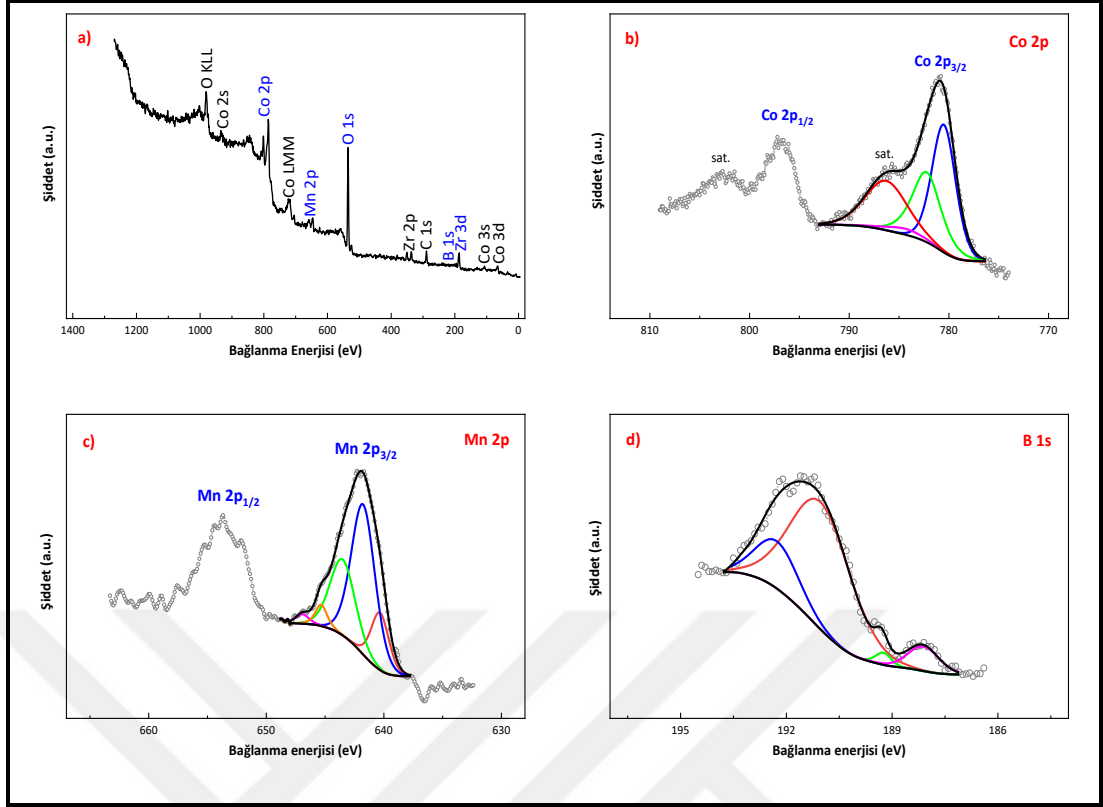
Şekil 6.27, Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün yüzey element içeriğini ve yüzey kimyasal bağ yapısını belirlemek için gerçekleştirilen XPS analizinin sonuçlarını göstermektedir. Karbon 1s orbitalinin bağlanma enerji seviyesine (284,6 eV) göre Şekil 6.27a’da gösterilen tüm tarama spektrumu 4,5 eV kaydırılmış ve çeşitli çevresel etkilerin neden olduğu sapmalar ortadan kaldırılmıştır.

Co-Mn-B/ZrO₂’nin kaydırılmış spektrumu, belirli bağlanma enerjilerindeki Co, Mn, B, Zr, O ve C elementlerinin varlığını doğrulamaktadır. Co 2p orbitaline ait spektrum Şekil 6.27b’de sunulmuştur. Literatürde rapor edildiği üzere, 2p_{1/2} (796,9 eV) ve 2p_{3/2} (780,9 eV) orbitalleri arasındaki enerji boşluğu 16 eV’a karşılık geldiğinde içerikte Co⁺² iyonlarının bileşikleri bulunmaktadır [106]. Co 2p_{3/2} orbitalinin fit edilmesi sonucu elde edilen dört iç pik, pik alanları, pik genişliği kriterleri (FWHM) ve pik konumları (780,6, 782,7, 785,0 ve 786,5 eV) açısından CoO yapısına karşılık gelmektedir [107]. Ek olarak, 790,8 eV civarında gözlenen hafif boyun Co₃O₄’ün XPS grafiklerini de andırmaktadır [107]. Fitlenmiş eğriler saf CoO ile tam olarak örtüşse de yapıda çok küçük bir oranda Co₃O₄ oluşmuş olması mümkündür. Tüm spektrum karbona göre 4,5 eV kaydırılmış olmasına rağmen, Co 2p spin orbitallerinin pikleri CoO için literatürdeki değerlere göre (780,4 ve 796,4 eV) yaklaşık 0,5 eV solda bulunmaktadır.

Şekil 6.27c’de Mn 2p orbitaline ait spektrum verilmektedir. Mn 2p_{3/2} için 642,0 eV ve Mn 2p_{1/2} için 653,7 eV konumlarındaki ana pikler ile birlikte Mn 2p_{3/2} için yapılan fitleme işlemi sonucunda elde edilen 640,5, 641,9, 643,7, 645,4 ve 646,9 eV konumlarındaki alt pikler, katalizör yapısında saf Mn₂O₃’ün oluştuğunu göstermektedir [108].

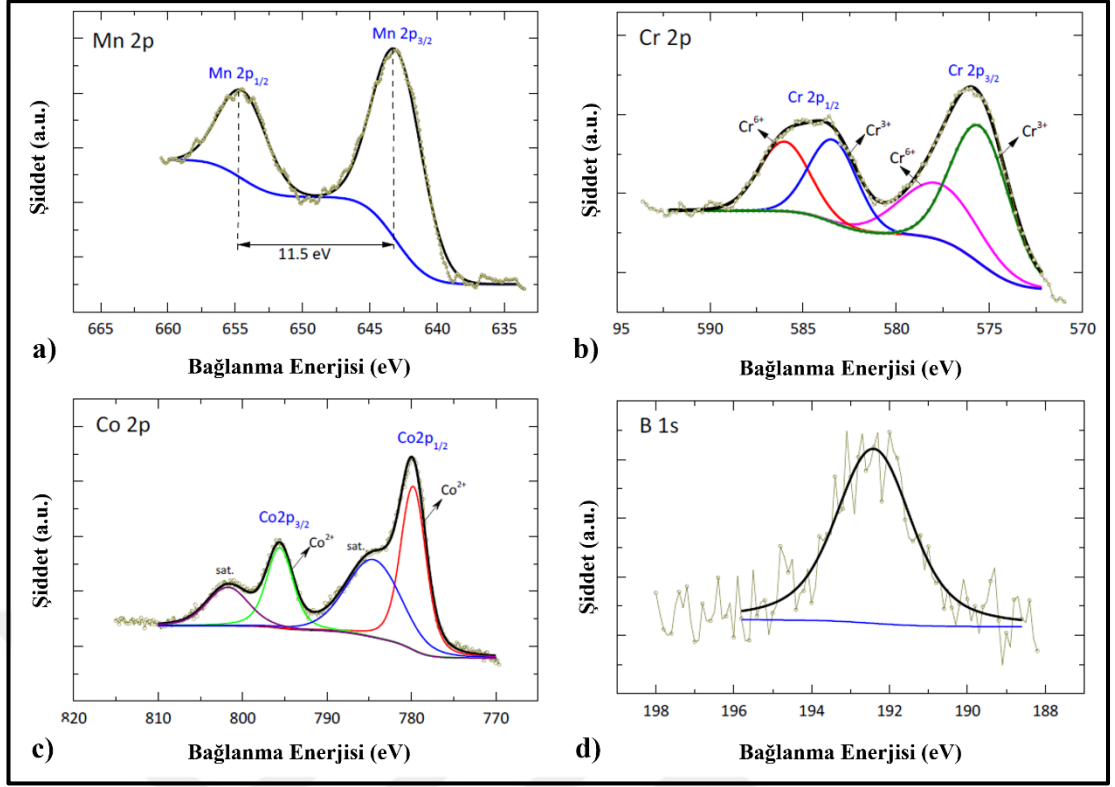
Şekil 6.27d, indirgeme sırasında katalizör yüzeyine bağlanan bor elementinin yüksek çözünürlüklü spektrumunu göstermektedir. 192,4 ve 191,2 eV’lik bağlanma enerjilerine sahip alt pikler B – O bağına, özellikle de B₂O₃ veya diğer bor – oksijen bileşiklerine karşılık gelmektedir [109], [110]. Ayrıca, 189,3 ve 188,2 eV bağlanma enerjilerinde pikler sırasıyla Co₂B ve CoB bileşiklerine atfedilir [111]–[113]. Ancak, bu bileşikler tüm spektrum göz önüne alındığında eser miktarda sayılabilir.

Her bir element için ilgili hassasiyet faktörü ile çarpılarak hesaplanan pik alanlarına dayanarak, numunelerin yüzey bileşimi tanımlanmıştır. Sonuçlar Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün yüzey bileşiminin atomik olarak %74,81 oranında oksijen, %10,63 kobalt, %7,72 zirkonyum, %1,80 mangan, %0,46 bor ve %4,58 karbon olduğunu göstermiştir. Kobalt bileşikleri ile ilgili olarak XRD verilerinde de CoO tespit edilmiştir ancak CoB ve Co₂B bileşiklerinin miktarları XRD analizinin hassasiyetinin oldukça altındadır. Ayrıca, atomik yüzde olarak temsil edilen yüzey element oranları EDS verileriyle de örtüşmektedir.



Şekil 6.27: Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörüne ait a) tarama, b) Co 2p, c) Mn 2p ve d) B 1s XPS spektrumları.

Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün kimyasal oksidasyon durumu XPS ile tanımlanmış ve Şekil 6.28’de sırasıyla Mn 2p, Cr 2p, Co 2p ve B 1s spektrumları gösterilmiştir. Mn 2p orbitali 11,5 eV enerji boşluğu ile ayrılmış iki ana pike sahiptir. Bu spesifik spin yörünge çiftleri, Mn⁺⁴ oksidasyon durumunu temsil eden MnO₂ destek malzemesinin pikleridir [108]. Cr 2p spektrumunda, Cr⁺³ iyonuna karşılık gelen 583,3 eV (Cr 2p_{1/2}) ve 575,4 eV (Cr 2p_{3/2}) bağlanma enerjilerinde iki pik vardır. 586,0 ve 577,8 eV’de bulunan diğer iki pik ise sırasıyla Cr⁶⁺ 2p_{1/2} ve 2p_{3/2}’ye atfedilmiştir [107]. Co 2p XPS spektrumunda 2p_{1/2} (797,03 eV) ve 2p_{3/2} (781,4 eV) orbitalleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı Co²⁺, yani CoO bileşiğinin varlığını doğrulamaktadır [106]. Co-Cr-B/MnO₂ katalizörünün yüksek çözünürlüklü B 1s spektrumu, 192,4 eV bağlanma enerjisi seviyesinde bir ana pik vererek oksit formundaki (B₂O₃) bor yapılarına karşılık gelmektedir [110].



Şekil 6.28: Co-Cr-B/MnO₂ katalizörüne ait a) Mn 2p, b) Cr 2p, c) Co 2p ve d) B 1s XPS spektrumları.

6.3. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Çalışma boyunca sentezlenen katalizörlerin literatürde bulunan ve NaBH₄'ün hidrolizi için geliştirilen Co bazlı ve metal oksit destekli katalizörler ile kıyaslaması Tablo 6.17'de verilmektedir. Bu veriler ışığında, geliştirilen Co-Mn-B/ZrO₂ ve özellikle Co-Cr-B/MnO₂ katalizörleri katalitik performansları ve tekrar kullanılabilirlik oranları açısından oldukça etkin ve üstün katalizörlerdir.

Tablo 6.17: Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin literatürdeki yeri.

Katalizör	Sentez Yöntemi	Sıcaklık (°C)	HS ₂	E _A	Tekrar kullanılabilirlik (Döngü sayısı)	Ref.
Co-B	Kimyasal indirgeme	30	3349 ^a	-	-	[94]
Co-B/TiO ₂	Islak emdirme	30	12503 ^a	51,0	-	[94]
Co-B/CeO ₂	Islak emdirme	30	10389 ^a	56,8	-	[94]
Co-B/Al ₂ O ₃	Islak emdirme	30	11649 ^a	55,3	-	[94]
Co-B/γ-Al ₂ O ₃	Emdirme indirgeme	30	220 ^a	32,6	-	[114]
Co-B/Atapulgit	Emdirme indirgeme	25	3350 ^a	56,3	~ %68 (9)	[115]
Co-B/Na-Bentonit	Emdirme indirgeme	50	1602 ^a	56,6	~ %94 (4)	[116]
Co-B/Zeolit-HCl	Emdirme indirgeme	50	2738 ^a	42,5	~ %45 (4)	[117]
Co/Zeolit X	Kimyasal emdirme	75	456 ^a	48,0	-	[97]
Co/Zeolit Y	Insitu indirgeme	25	880 ^c	34,0	~ %59 (5)	[118]
Co/CuO-NiO-Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme	25	2067 ^a	31,6	~ %69 (5)	[119]
CoO+Co ₃ O ₄ /B	Hidrotermal	25	6479 ^a	41,1	~ %38 (5)	[120]
Co-W-B/Ag-TiO ₂	Tek aşamalı kaplama	20	7270 ^b	47,0	~ %50 (5)	[121]
Co-Cr-B/CeO ₂	Kimyasal indirgeme	30	9182 ^a	35,5	-	[122]
Co-Cr-B	Kimyasal indirgeme	25	3400 ^b	37,0	-	[23]
Co-Mn-B	Kimyasal indirgeme	20	1440 ^a	52,1	-	[95]
Co-Mn-P/Ni köpük	Elektrodepozisyon	30	1900 ^a	25,8	~ %70 (5)	[123]
Co-Mn-B	Kimyasal indirgeme	30	6700 ^a	-	-	Bu çalışma
Co-Cr-B	Kimyasal indirgeme	30	6080 ^a	-	-	Bu çalışma
Co-Mn-B/ZrO ₂	Emdirme indirgeme	30	10400 ^a	43,7	~ %73 (5)	Bu çalışma
Co-Cr-B/MnO ₂	Emdirme indirgeme	30	12070 ^a	46,5	~ %76 (5)	Bu çalışma
^a : mL/dk·g _{Metal} ^b : mL/dk·g _{Co} ^c : mol _{H₂} /mol _{Co} ·dk						

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı, sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonundan etkili ve uygun maliyetli hidrojen üretimi için Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin geliştirilmesidir. Katalizörlerin hidrojen salınım hızının belirlendiği katalitik aktivite testleri kesikli ve sıcaklığın sabit tutulduğu ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, desteksiz Co-B katalizörüne mangan ve krom metalleri ilave edilerek katalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalitik aktivitelerde Co-B katalizörüne kıyasla Co-Mn-B katalizörü ile %45 oranında, Co-Cr-B katalizörü ile %53 oranında artış gözlenmiştir.

Co-Mn-B katalizörünün dört farklı destek malzemesi (SiO₂, CeO₂, TiO₂ ve ZrO₂) ile etkileşimi araştırılmış ve katalitik aktivite değerleri Co-Mn-B/ZrO₂ > Co-Mn-B/TiO₂ > Co-Mn-B/CeO₂ > Co-Mn-B/SiO₂ olacak şekilde bulunmuştur. Bu aşamadan sonra Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü ile optimizasyon testlerine başlanmıştır. Kobalt yüklemesi, mangan yüklemesi, yakıt çözeltisindeki NaOH ve NaBH₄ derişimi parametreleri optimize edilmiştir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörü için optimum koşullar sırasıyla ağırlıkça %16 Co yüklemesi, molce %10 Mn yüklemesi, ağırlıkça %5 NaBH₄ derişimi ve ağırlıkça %5 NaOH derişimi olarak belirlenmiştir. En yüksek hidrojen salınım hızı değeri 30 °C’de gerçekleştirilen testlerde 10,40 L/g_{metal}·dk olarak bulunmuştur. Katalizlenen hidroliz reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisini hesaplamak için 20 – 40 °C sıcaklık aralığında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Co-Mn-B/ZrO₂ katalizörünün kullanımı ile sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 217 kJ/mol’den 43,68 kJ/mol’e düşürülmüştür. Katalizör, optimum koşullarda birbirini takip eden beş döngüde kullanılmış ve beş kullanım sonrasında katalitik aktivite değerini ilk kullanıma göre %73 oranında koruyabilmiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmada, mangan ilavesinin Co-B katalizörünün kararlılığını ve tekrar kullanılabilirliğini artırdığı gözlenmiştir. Manganın destek malzemesi olarak kullanımının katalitik aktivite ve tekrar kullanılabilirlik açısından etkilerini araştırmak amacıyla, ilk olarak Co-Mn-B/MnO₂ katalizörü sentezlenmiştir. Ancak, bu katalizör beklenen katalitik aktiviteyi ve kararlılığı karşılayamamıştır. Bu doğrultuda, yeni ve özgün bir sentez yöntemiyle sentezlenen PEG ilaveli MnO₂, Co-Cr-B katalizörü için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezde kullanılan PEG,

destek malzemesinin yüzey alanını arttırmak ve gözenekli bir yüzey yapısı elde etmek için yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Ön çalışmalarda, Co-Cr-B katalizörünün PEG ilaveli MnO_2 desteği ile uyumlu olduğu görülmüş ve optimizasyon testlerine başlanmıştır. Kobalt yüklemesi, krom yüklemesi, yakıt çözeltisindeki NaOH ve $NaBH_4$ derişimi parametreleri optimize edilmiş ve Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü için optimum koşullar sırasıyla ağırlıkça %12 Co yüklemesi, molce %10 Cr yüklemesi, ağırlıkça %10 $NaBH_4$ derişimi ve ağırlıkça %10 NaOH derişimi olarak belirlenmiştir. En yüksek hidrojen salınım hızı değeri 30 °C’de gerçekleştirilen testlerde 12,07 L/g_{metal}·dk olarak bulunmuştur. Katalizlenen hidroliz reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisini hesaplamak için 20 – 40 °C sıcaklık aralığında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörünün kullanımı ile sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 217 kJ/mol’dan 46,51 kJ/mol’e düşürülmüştür. Katalizör, optimum koşullarda birbirini takip eden beş döngüde kullanılmış ve beş kullanım sonrasında katalitik aktivite değerini ilk kullanıma göre %76 oranında koruyabilmiştir.

Katalizörler SEM-EDS, TEM-EDS, BET, XRD ve XPS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Co-Mn-B/ ZrO_2 katalizörü için gerçekleştirilen elementel karakterizasyon analizlerinden elde edilen genel kanı, yapıdaki kobaltın çok yüksek oranda CoO, manganın Mn_2O_3 ve bor elementinin ise B_2O_3 ile birlikte az miktarda Co_xB bileşikleri oluşturduğudur. Katalizör yapısında bulunan tüm metaller kararlı oksit formlarındadır ve elementlerin atomik yüzdeleri katalizör sentezinde eklenen miktarlar ile örtüşmektedir. TEM ve SEM görüntülerinden elde edilen verilere göre Co-Mn-B/ ZrO_2 nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi nanoçiçek yapılarını andırmaktadır. Bu yapıların yüzeydeki boşlukları katalitik etkileşimleri artırıcı özellik göstermektedir. Co-Mn-B/ ZrO_2 nanoparçacıklarının boyutlarının 50 nm civarında olduğu belirlenmiş ve EDS haritalama yönteminden elde edilen sonuçlarda Co, Mn ve B elementlerinin destek malzemesi yüzeyine homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlenmiştir. ZrO_2 , Co-B/ ZrO_2 ve Co-Mn-B/ ZrO_2 malzemeleri için yapılan BET yüzey alanı analizlerinde, üç malzemenin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin IUPAC standartlarına göre gözenek boyutu 2 – 50 nm arasında değişen mezogözenekli yapılar ile uyduğu belirlenmiştir. Yüzey alanı sonuçları $ZrO_2 > Co-Mn-B/ZrO_2 > Co-B/ZrO_2$ şeklindedir. Bunun nedeni, ZrO_2 desteğinin gözeneklerinin Co ve Mn iyonları tarafından doldurulduğu ve bundan dolayı katalizörlerin destek malzemesinden daha düşük yüzey alanına sahip olduğudur. Öte yandan, mangan ilavesi ise Co-B/ ZrO_2 katalizörünün

yüzey alanını artırmaktadır. Kullanılan ticari ZrO_2 baddeleyit fazındadır, kristalit boyutu 10,7 nm ve d boşluk değeri 0,63 nm olarak hesaplanmıştır.

Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü için gerçekleştirilen XPS analizleri sonucunda kobalt iyonlarının neredeyse tamamının CoO, krom iyonlarının Cr_2O_3 ve bor iyonlarının B_2O_3 bileşikleri oluşturdıkları tespit edilmiştir. XRD analizinde PEG ilaveli sentez yöntemi ile kolay ve pratik bir şekilde hazırlanan destek malzemesi MnO_2 'nin pirolusit (β - MnO_2) fazında olduğu belirlenmiştir. MnO_2 kristallerinin Debye-Scherrer ve Bragg denklemleri ile sırasıyla kristalit boyutu 15,8 nm ve d boşluk değeri 0,48 nm olarak hesaplanmıştır. MnO_2 kristalleri üzerine biriken Co-Cr-B yapısı muhtemelen amorf olduğundan dolayı XRD analizlerinde görülememiştir. Sentezlenen MnO_2 malzemesinin SEM görüntülerinde nanotabakalar formunda olduğu ve her bir nanotabaka boyutunun 150 – 250 nm arasında değiştiği görülmektedir. Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü ise Co-Mn-B/ ZrO_2 katalizöründe olduğu gibi yüksek özgül yüzey alanı sağlayan birbirine bağlı nanoçiçek morfolojisine sahiptir ve destek üzerinde Co-Cr-B yapısı homojen bir şekilde biriktirilmiştir. Co-Cr-B'nin SEM, TEM ve EDS analizlerinde gözlenen homojen dağılımı, MnO_2 destek malzemesinin nano boyutlu ve gözenekli bir yüzeye sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, TEM görüntülerinden Co-Cr-B/ MnO_2 nanoparçacıklarının boyutlarının 10 nm civarında olduğu görülmektedir. Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörünün yüksek katalitik aktivitesinin sebebi partikül boyutlarının oldukça küçük olmasıdır.

Çalışmanın ve sistemin akademik anlamda iyileştirilmesi ve gelecekte yapılacak çalışmaların kalitesinin artırılması için bazı öneriler sıralanabilir. İlk olarak, tez kapsamında sentezlenen Co-Cr-B/ MnO_2 katalizörü ve MnO_2 destek malzemesi için yüzey alanı ve gözenek boyutu analizlerinde bazı teknik aksaklıklar yaşanmış olup analizler zaman kısıtlamasından dolayı bu çalışmada yer bulamamıştır. Katalitik performans açısından önemi yadsınamaz olan yüzey alanı karakterizasyon analizleri, çalışmanın iyileştirilmesi adına gerçekleştirilecek ve tezden çıkması muhtemel olan yayınlarda yer alacaktır. İkinci olarak, katalitik aktivite testlerinde ve özellikle tekrar kullanılabilirlik oranının belirlendiği testlerde, kesikli reaktör içerisinde ciddi miktarda yan ürün $NaBO_2$ birikimi olmaktadır. Sağlıklı deney verileri elde edebilmek için reaksiyon ortamındaki pH artışının, kütle transferini kesintiye uğratan viskozite artışının ve katalizörlerin aktif yüzeylerinde deaktivasyona neden olan $NaBO_2$ birikiminin engellenmesi gerekmektedir. Kesikli reaktör yerine sürekli akışlı bir reaktör sistemi kurulabilir ya da alternatif yollarla $NaBO_2$ 'nin sistemden

uzaklaştırılması sağlanabilir. Ayrıca, “Yöntem” bölümünde yer alan ve sabit tutulan sentez ve reaksiyon parametreleri de optimize edildiği takdirde, daha yüksek katalitik performanslar elde edilmesi muhtemeldir.

Metal oksit desteklerin ve bimetalik katalizör yapılarının etkisiyle Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin her ikisinin de katalitik aktivitelerinin Co-B katalizörüne kıyasla yaklaşık iki buçuk kat fazla olduğu belirlenmiştir. NaBH₄’ün içeriğindeki hidrojeni salabilme verimi ise %90’lardan %98’lere yükseltilmiştir. Tüm bu sonuçlar PEM ve doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücrelerinin gelecekteki mobil uygulamalarında Co-Mn-B/ZrO₂ ve Co-Cr-B/MnO₂ katalizörlerinin sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için kullanılabilecek yüksek verime ve yüksek aktiviteye sahip, kararlı ve uygun maliyetli adaylar olduklarını göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Wang M., Wang G., Sun Z., Zhang Y., Xu D., (2019), "Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation", *Global Energy Interconnection*, 2 (5), 436–443.
- [2] Zhao L., Wei Q., Zhang L., Zhao Y., Zhang B., (2021), "NiCo alloy decorated on porous N-doped carbon derived from ZnCo-ZIF as highly efficient and magnetically recyclable catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane", *Renewable Energy*, 173, 273–282.
- [3] Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D., (2021), "Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180.
- [4] Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M., (2020), "Hydrogen production for energy: An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (7), 3847–3869.
- [5] Kılınç D., Şahin O., (2020), "High volume hydrogen evolution from KBH_4 hydrolysis with palladium complex catalyst", *Renewable Energy*, 161, 257–264.
- [6] Yao Q., Yang K., Nie W., Li Y., Lu Z., (2020), "Highly efficient hydrogen generation from hydrazine borane via a MoO_x promoted NiPd nanocatalyst", *Renewable Energy*, 147, 2024–2031.
- [7] Dincer I., Acar C., (2014), "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (34), 11094–11111.
- [8] Felseghi R., Carcadea E., Raboaca M.S., Trufin C.N., Filote C., (2019), "Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications", *Energies*, 12 (23), 4593.
- [9] Meduri S., Nandanavanam J., (2022), "Materials for hydrogen storage at room temperature – An overview", *Materials Today: Proceedings*, 72, 1–8
- [10] Kayfeci M., Keçebaş A., (2019), "Hydrogen Storage", *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, 85–110.
- [11] Demirci S., Yildiz M., Inger E., Sahiner N., (2020), "Porous carbon particles as metal-free superior catalyst for hydrogen release from methanolysis of sodium borohydride", *Renewable Energy*, 147, 69–76.

- [12] Shu H., Lu L., Zhu S., Liu M., Zhu Y., Ni J., (2019), "Ultra small cobalt nanoparticles supported on MCM41: One-pot synthesis and catalytic hydrogen production from alkaline borohydride", *Catalysis Communications*, 118, 30–34.
- [13] Sahiner N., Yasar A.O., Aktas N., (2017), "Metal-free pyridinium-based polymeric ionic liquids as catalyst for H₂ generation from NaBH₄", *Renewable Energy*, 101, 1005–1012.
- [14] Wang L., Li Z., Zhang P., Wang G., Xie G., (2016), "Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using Co-Ni-Mo-P/ γ -Al₂O₃ catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (3), 1468–1476.
- [15] Patel N., Miotello A., (2015), "Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (3), 1429–1464.
- [16] Netskina O. V., Tayban E.S., Prosvirin I.P., Komova O. V., Simagina V.I., (2020), "Hydrogen storage systems based on solid-state NaBH₄/Co composite: Effect of catalyst precursor on hydrogen generation rate", *Renewable Energy*, 151, 278–285.
- [17] Luconi L., Tuci G., Giambastiani G., Rossin A., Peruzzini M., (2019), "H₂ production from lightweight inorganic hydrides catalyzed by 3d transition metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (47), 25746–25776.
- [18] Patel N., Miotello A., (2015), "Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (3), 1429–1464.
- [19] Zhang H., Xu G., Zhang L., Wang W., Miao W., Chen K., (2020), "Ultrafine cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride", *Renewable Energy*, 162, 345–354.
- [20] Thirupathi B., Smirniotis P.G., (2011), "Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures", *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 195–206.
- [21] Didehban A., Zabihi M., Shahrouzi J.R., (2018), "Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (45), 20645–20660.
- [22] Ding X.L., Yuan X., Jia C., Ma Z.F., (2010), "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (20), 11077–11084.

- [23] 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 (2), 315–324.
- [24] Xiang C., Jiang D., She Z., Zou Y., Chu H., Qiu S., et al., (2015), "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (11), 4111–4118.
- [25] Li Y., Hou X., Wang J., Feng X., Cheng L., Zhang H., et al., (2019), "Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (55), 29075–29082.
- [26] Baydaroglu F.O., Özdemir E., Gürek A.G., (2022), "Polypyrrole supported Co–W–B nanoparticles as an efficient catalyst for improved hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (16), 9643–9652.
- [27] Baydaroglu F.O., Özdemir E., Gürek A.G., (2017), "Ruthenium nanoparticles immobilized on surfactant-directed polypyrrole as an effective and reusable catalyst for hydrogen generation", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122 (1), 575–591.
- [28] Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M., (2019), "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (29), 15072–15086.
- [29] Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M.M., (2020), "Hydrogen production for energy: An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (7), 3847–3869.
- [30] Mutlubaş H., Özdemir Z.Ö., (2019), "Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Üretim Yöntemleri", *Bartın Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 16–34.
- [31] Zhang B., Zhang S.X., Yao R., Wu Y.H., Qiu J.S., (2021), "Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges", *Journal of Electronic Science and Technology*, 19 (2), 1–15.
- [32] Mosca L., Medrano Jimenez J.A., Wassie S.A., Gallucci F., Palo E., Colozzi M., (2020), "Process design for green hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (12), 7266–7277.
- [33] Nikolaidis P., Poulikkas A., (2017), "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.

- [34] Widera B., (2020), "Renewable hydrogen implementations for combined energy storage, transportation and stationary applications", *Thermal Science and Engineering Progress*, 16, 100460.
- [35] Kumar P., Britter R., Gupta N., (2009), "Hydrogen fuel: Opportunities and barriers", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6 (2), 0210091–0210097.
- [36] Bıyıkoglu A., (2003), "Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu", *Gazi University Journal of Science*, 16 (3), 523–542.
- [37] Rivard E., Trudeau M., Zaghib K., (2019), "Hydrogen storage for mobility: A review", *Materials*, 12 (12), 1–22.
- [38] Raza R., Akram N., Javed M.S., Rafique A., Ullah K., Ali A., (2016), "Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan-An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 450–461.
- [39] Wee J.H., (2006), "A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells", *Journal of Power Sources*, 155 (2), 329–339.
- [40] Ponce de León C., Walsh F.C., (2009), "Fuel Cells - Exploratory Fuel Cells | Sodium Borohydride Fuel Cells", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 192–205.
- [41] Wang M., Wang G., Sun Z., Zhang Y., Xu D., (2019), "Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation", *Global Energy Interconnection*, 2 (5), 436–443.
- [42] Zhang B., Zhang S.X., Yao R., Wu Y.H., Qiu J.S., (2021), "Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges", *Journal of Electronic Science and Technology*, 19 (2), 1–15.
- [43] Kayfeci M., Keçebaş A., Bayat M., (2019), "Hydrogen production", *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, 45–83.
- [44] Sazali N., (2020), "Emerging technologies by hydrogen: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (38), 18753–18771.
- [45] El-Shafie M., Kambara S., Hayakawa Y., (2019), "Hydrogen Production Technologies Overview", *Journal of Power and Energy Engineering*, 07 (01), 107–154.
- [46] Kayfeci M., Keçebaş A., Bayat M., (2019), "Hydrogen production", *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, 45–83.
- [47] Dincer I., Acar C., (2017), "Innovation in hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (22), 14843–14864.

- [48] Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R., (2016), "Hydrogen production with CO₂ capture", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (9), 4969–4992.
- [49] Holladay J.D., King D.L., Wang Y., (2009), "An overview of hydrogen production technologies", *Catalysis Today*, 139 (4), 244–260.
- [50] Acar C., Dincer I., (2019), "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment", *Journal of Cleaner Production*, 218, 835–849.
- [51] Kalamaras C.M., Efstathiou A.M., (2013), "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments", *Conference Papers in Energy*, 2013, 1–9.
- [52] Falcone P.M., Hiete M., Sapio A., (2021), "Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31, 100506.
- [53] Acar C., Dincer I., (2018), "Hydrogen Energy", *Comprehensive Energy Systems*, 1 (5), 568 – 605.
- [54] Dincer I., Acar C., (2014), "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (34), 11094–11111.
- [55] Abdalla A.M., Hossain S., Nisfindy O.B., Azad A.T., Dawood M., Azad A.K., (2018), "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review", *Energy Conversion and Management*, 165, 602–627.
- [56] Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H., (2015), "Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457–469.
- [57] Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M., (2019), "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (29), 15072–15086.
- [58] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., (2007), "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (9), 1121–1140.
- [59] Ross D.K., (2006), "Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars", *Vacuum*, 80 (10), 1084–1089.
- [60] Boateng E., Chen A., (2020), "Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage", *Materials Today Advances*, 6, 1–11.
- [61] Abdelhamid H.N., (2021), "A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (1), 726–765.

- [62] Kustov L.M., Tarasov A.L., Sung J., Godovsky D.Y., (2014), "Hydrogen storage materials", *Mendeleev Communications*, 24 (1), 1–8.
- [63] Kumar A., Muthukumar P., Sharma P., Kumar E.A., (2022), "Absorption based solid state hydrogen storage system: A review", *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 52, 102204.
- [64] Kojima Y., (2019), "Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (33), 18179–18192.
- [65] Luconi L., Tuci G., Giambastiani G., Rossin A., Peruzzini M., (2019), "H₂ production from lightweight inorganic hydrides catalyzed by 3d transition metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (47), 25746–25776.
- [66] Principi G., Agresti F., Maddalena A., Lo Russo S., (2009), "The problem of solid-state hydrogen storage", *Energy*, 34 (12), 2087–2091.
- [67] Salmi T., Russo V., (2019), "Reaction engineering approach to the synthesis of sodium borohydride", *Chemical Engineering Science*, 199, 79–87.
- [68] Baydaroğlu F.O., (2013), "Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Eldesi İçin Etkin Katalizörlerin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [69] Hoşgün S., (2018), "Kobalt ve Nikel İçerikli Destekli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sodyum Borhidrürden Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılması", Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [70] Kantürk A., (2006), "Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [71] Fan M., Liu S., Sun W.Q., Fei Y., Pan H., Shu K., (2012), "Controllable hydrogen generation and hydrolysis mechanism of AlLi/NaBH₄ system activated by CoCl₂ solution", *Renewable Energy*, 46, 203–209.
- [72] Baydaroglu F., Özdemir E., Hasimoglu A., (2014), "An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (3), 1516–1522.
- [73] Özsaçmacı G., (2016), "Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler ile Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması", Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi.
- [74] Hagen J., (2006), "Industrial Catalysis: A Practical Approach", 2nd Edition.
- [75] Qureshi S., Mumtaz M., Chong F.K., Mukhtar A., Saqib S., Ullah S., (2022), "A review on sensing and catalytic activity of nano-catalyst for synthesis of one-step ammonia and urea: Challenges and perspectives", *Chemosphere*, 291, 132806.

- [76] 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 (17–18), 2236–2239.
- [77] 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 (2), 182–189.
- [78] Baydaroglu F.O., Özdemir E., Gürek A.G., (2017), "Ruthenium nanoparticles immobilized on surfactant-directed polypyrrole as an effective and reusable catalyst for hydrogen generation", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122, 575–591.
- [79] Fiorenza R., Scirè S., Venezia A.M., (2018), "Carbon supported bimetallic Ru-Co catalysts for H_2 production through NaBH_4 and NH_3BH_3 hydrolysis", *International Journal of Energy Research*, 42 (3), 1183–1195.
- [80] Bozkurt G., Özer A., Yurtcan A.B., (2019), "Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co_3O_4 ", *Energy*, 180, 702–713.
- [81] Semiz L.N., Sankir M., (2018), "Nanoporous Pt and Ru catalysts by chemical dealloying of Pt-Al and Ru-Al alloys for ultrafast hydrogen generation", *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 110–115.
- [82] Özkar S., Zahmakiran M., (2005), "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst", *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406 (SPEC. ISS.), 728–731.
- [83] Zhang J., Lin F., Yang L., He Z., Huang X., Zhang D., (2020), "Ultrasmall Ru nanoparticles supported on chitin nanofibers for hydrogen production from NaBH_4 hydrolysis", *Chinese Chemical Letters*, 31 (7), 2019–2022.
- [84] Zhang J., Lin F., Yang L., Dong H., (2020), "Highly dispersed Ru/Co catalyst with enhanced activity for catalyzing NaBH_4 hydrolysis in alkaline solutions", *Chinese Chemical Letters*, 31 (9), 2512–2515.
- [85] Li X., Fan G., Zeng C., (2014), "Synthesis of ruthenium nanoparticles deposited on graphene-like transition metal carbide as an effective catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (27), 14927–14934.
- [86] Netskina O. V., Tayban E.S., Prosvirin I.P., Komova O. V., Simagina V.I., (2020), "Hydrogen storage systems based on solid-state NaBH_4/Co composite : Effect of catalyst precursor on hydrogen generation rate", *Renewable Energy*, 151, 278–285.
- [87] Ekinçi A., (2020), "Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH_4 with Efficient Co–La–Mo–B Catalyst for PEM Fuel Cells", *Kinetics and Catalysis*, 61 (4), 589–594.

- [88] Wang F., Jiang J., Wang B., (2019), "Recent in situ/operando spectroscopy studies of heterogeneous catalysis with reducible metal oxides as supports", *Catalysts*, 9 (5), 1–6.
- [89] Chavali M.S., Nikolova M.P., (2019), "Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology", *SN Applied Sciences*, 1 (6), 1–30.
- [90] Bainbridge M., Clarkson J.S., Parnham B.L., Tabatabaei J., Tyers D. V., Waugh K.C., (2017), "Evidence for support effects in metal oxide supported cobalt catalysts", *Catalysis, Structure and Reactivity*, 3 (3), 128–137.
- [91] Lang R., Du X., Huang Y., Jiang X., Zhang Q., Guo Y., (2020), "Single-Atom Catalysts Based on the Metal-Oxide Interaction", *Chemical Reviews*, 120 (21), 11986–12043.
- [92] Chang J., Tian H., Du F., (2014), "Investigation into hydrolysis and alcoholysis of sodium borohydride in ethanol-water solutions in the presence of supported Co-Ce-B catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (25), 13087–13097.
- [93] Wang L., Li Z., Liu X., Zhang P., Xie G., (2015), "Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co-W-P supported on γ -Al₂O₃", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (25), 7965–7973.
- [94] Lu Y.C., Chen M.S., Chen Y.W., (2012), "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5), 4254–4258.
- [95] Yuan X., Jia C., Ding X.L., Ma Z.F., (2012), "Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt-Manganese-Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (1), 995–1001.
- [96] Duman S., Özkar S., (2018), "Ceria supported manganese(0) nanoparticle catalysts for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (32), 15262–15274.
- [97] Joydev M., Binayak R., Pratibha S., (2014), "Zeolite supported cobalt catalysts for sodium borohydride hydrolysis", *Applied Mechanics and Materials*, 490–491, 213–217.
- [98] Gu M., (2010), "Supported CoCl₂ catalyst for NaBH₄ dehydrogenation", *Renewable Energy*, 35, 839–844.
- [99] Liu B.H., Li Q., (2008), "A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (24), 7385–7391.

- [100] Fernandes R., Patel N., Miotello A., (2009), "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 68–74.
- [101] Wang Y., Li T., Bai S., Qi K., Cao Z., Zhang K., (2015), "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride via nanostructured cobalt-boron catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (1), 276–284.
- [102] Guo Y., Dong Z., Cui Z., Zhang X., Ma J., (2012), "Promoting effect of W doped in electrodeposited Co-P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2), 1577–1583.
- [103] Fernandes R., Patel N., Miotello A., (2009), "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (1–2), 68–74.
- [104] Ooi X.Y., Gao W., Ong H.C., Lee H.V., Juan J.C., Chen W.H., (2019), "Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 834–852.
- [105] Narasimharao K., Abu-Zied B.M., Alfaifi S.Y., (2021), "Cobalt oxide supported multi wall carbon nanotube catalysts for hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (9), 6404–6418.
- [106] Okamoto Y., Nakano H., Imanaka T., Teranishi S., (1975), "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Catalysts - Supported Cobalt Catalysts", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48 (4), 1163–1168.
- [107] Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C., (2011), "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni", *Applied Surface Science*, 257 (7), 2717–2730.
- [108] Wagner T., Valbusa D., Bigiani L., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., (2020), "XPS characterization of Mn₂O₃ nanomaterials functionalized with Ag and SnO₂", *Surface Science Spectra*, 27 (2), 024004.
- [109] Burke A.R., Brown C.R., Bowling W.C., Glaub J.E., Kapsch D., Love C.M., (1988), "Ignition Mechanism of the Titanium-Boron Pyrotechnic Mixture", 11, 353–358.
- [110] Bhu N.H., Demirci U.B., Miele P., (2014), "Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride", 6872–6885.
- [111] Mavel G., Escard J., Costa P., Castaing J., (1973), "ESCA surface study of metal borides", *Surface Science*, 35 (C), 109–116.

- [112] Wu Z., Ge S., (2011), "Facile synthesis of a Co-B nanoparticle catalyst for efficient hydrogen generation via borohydride hydrolysis", *Catalysis Communications*, 13 (1), 40–43.
- [113] Yang C.C., Chen M.S., Chen Y.W., (2011), "Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO₂ catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2), 1418–1423.
- [114] Ye W., Zhang H., Xu D., Ma L., Yi B., (2007), "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", 164, 544–548.
- [115] Tian H., Guo Q., Xu D., (2010), "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst", *Journal of Power Sources*, 195, 2136–2142.
- [116] Kıpçak İ., Kalpazan E., (2020), "Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (50), 26434–26444.
- [117] Saka C., Salih Eygi M., Balbay A., (2020), "CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (30), 15086–15099.
- [118] Rakap M., and Özkar S., (2009), "Intrazeolite cobalt(0) nanoclusters as low-cost and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (1–2), 21–29.
- [119] Erat N., Bozkurt G., Ozer A., (2022), "Co/CuO-NiO-Al₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (58), 24255–24267.
- [120] Ding C., Gao Z., Wang J., Ma L., Shangguan J., Yuan Q., (2021), "The coralline cobalt oxides compound of multiple valence states deriving from flower-like layered double hydroxide for efficient hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2), 2390–2404.
- [121] Shen X., Wang Q., Guo S., Liu B., Sun Z., Zhang Z., (2015), "W-modified CoB supported on Ag-activated TiO₂ for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (19), 6346–6357.
- [122] İzgi M.S., Baytar O., Şahin Ö., Kazıcı H.Ç., (2020), "CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (60), 34857–34866.
- [123] Wei Y., Wang M., Fu W., Si S., Wei L., Zhao X., (2022), "Mn doped CoP/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride", *Materials Letters*, 308, 131166.

ÖZGEÇMİŞ

Hatice ÖNER, 2014 yılında lise eğitimini Haydarpaşa Anadolu Lisesi'nde tamamlamış ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde üniversite eğitimine başlamıştır. 2019 yılında Doç. Dr. Elçin YILMAZ danışmanlığında “Microwave Extraction of Essential Oils from Plants” başlıklı lisans bitirme tezi ile lisans bölümünden mezun olmuştur. Yüksek lisans eğitimine 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği ana bilim dalında Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR danışmanlığında devam etmiştir. 2021 yılından itibaren ise Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

