T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI MALZEMELER İLE DESTEKLENMİŞ ETKİN METAL KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

FERHAT ORHAN BAYDAROĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI MALZEMELER İLE DESTEKLENMİŞ ETKİN METAL KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

FERHAT ORHAN BAYDAROĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE
2018

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF DIFFERENT MATERIAL SUPPORTED EFFECTIVE METAL CATALYSTS AND USING HYDROGEN GENERATION FROM ALKALY SODIUM BOROHYDRIDE SOLUTION

FERHAT ORHAN BAYDAROĞLU

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE

2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/12/2017 tarih ve 2017/62 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/12/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferhat Orhan BAYDAROĞLU' nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe GÜL GÜREK

ÜYE : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Işıl KUTBAY

ONAY

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

ÖZET

Gerçekleştirilen bu doktora tez çalışmasında, geleceğin teknolojisi olarak değerlendirilen PEM tipi yakıt hücrelerinin yakıt bölümlerinde ihtiyaç duyulan saf hidrojenin sodyum bor hidrürün hidroliz tepkimesinden daha etkin ve yüksek verimlilikte elde edilebilmesi için polimer destekli metal katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, tez kapsamında öncelikle yüzey aktif madde kullanılarak asit varlığında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile iletken polimerler (polipirol, polianilin ve politiyofen) destek malzemesi olarak sentezlenmiştir. Sonrasında elde edilen polimerik destek malzemeleri ile rutenyum ve kobalt esaslı heterojen katalizörler: kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar edilebilirlik yönünden avantajlı yöntemler olan emdirme – indirgeme ve çöktürerek – indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Geliştirilen katalizörlerin $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen üretimi sürecindeki katalitik aktivite testleri gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. İlaveten, en yüksek aktivite değerine ulaşılan katalizörler varlığında sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi üzerine sıcaklık, NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonunun etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenerek optimum hidroliz şartları belirlenmiştir. Son olarak hazırlanan iletken polimerler ve katalizörler XRD, SEM-EDX, TEM, BET, FT-IR, gibi ileri teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimer, Kobalt, Rutenyum, Hidrojen Üretimi, Sodyum Borhidrür, Katalizör.

SUMMARY

In this doctoral dissertation, development of highly active polymer supported metal catalysts for pure hydrogen generation for PEM type fuel cells from the sodium borohydride hydrolysis reaction was aimed. For this purpose, within the scope of the thesis, conductive polymers (polypyrrole, polyaniline and polythiophene) were firstly synthesized in the presence of acids by chemical oxidative polymerization method using surfactant. Obtained conductive polymers supported ruthenium and cobalt based heterogeneous catalysts have been synthesized via impregnation – reduction and precipitation – reduction methods which have some advantageous such as easy operation, low cost, controllability and reproducibility. Hydrogen production rates of the developed catalysts were determined by performing catalytic activity tests on the hydrolysis process of the $NaBH_4$. In addition, optimum hydrolysis conditions were determined by examining in detail the effect of temperature, NaOH and $NaBH_4$ concentrations on the catalytic hydrolysis of sodium borohydride in the presence of catalysts having the highest activity values. Finally, the conductive polymers and catalysts were characterized using advanced techniques such as XRD, SEM-EDX, TEM, BET, FT-IR.

Key Words: Conductive Polymer, Cobalt, Ruthenium, Hydrogen Production, Sodium Borohydride, Catalyst.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım ve değerli büyüğüm Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda akademik bilgi birikimlerini paylaşmasının yanı sıra günlük yaşantımda dostane desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm saygıdeğer büyüğüm, değerli hocam Doç. Dr. Ercan ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Başta Osman Yağız AKDUMAN, Elif KABAKCI, Burak TEKİN olmak üzere laboratuvar, ofis ve okuldaki sevgili arkadaşlarıma ve birçok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla Sayın Ömer Faruk DENİZ' e teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatımda her zaman her konuda desteklerini, dualarını ve sevgilerini benden eksik etmeyen değerli annem Semiha BAYDAROĞLU, saygıdeğer babam Bayram BAYDAROĞLU'na ve abim Talha Osman BAYDAROĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışması boyunca tüm sıkıntılarıma ortak olan, her zaman varlığından destek aldığım sevgili eşim, hayat arkadaşım Beren BAYDAROĞLU'na ve neşe kaynağım biricik kızım Zeynep Alya BAYDAROĞLU'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Özgün Değeri	2
1.2. Tezin Yaygın Etkisi	3
2. İLETKEN POLİMERLER	4
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi	5
2.2. İletken Polimerlerin Moleküler Yapısı	6
2.3. İletken Polimerlerin Elektronik Yapısı	7
2.4. İletken Polimerlerde Dop Etme İşlemi	8
2.5. İletken Polimer Sentez Yöntemleri	9
2.5.1. Kimyasal Polimerizasyon	10
2.5.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	10
3. HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ	11
3.1. Dünya Enerji Rezerv Durumu	11
3.2. Hidrojen Enerjisi	13
3.3. Hidrojenin Özellikleri	14
3.3.1. Fiziksel Özellikleri	14
3.3.2. Kimyasal Özellikleri	15
3.4. Hidrojen Ekonomisi	16
3.5. Hidrojen Üretim Yöntemleri	17
3.5.1. Metanın Buhar Dönüşümü	17
3.5.2. Hidrokarbonların Kısmi Oksidasyonu	18

3.5.3. Suyun Elektrolizi 19
3.6. Hidrojenin Depolanması 19
3.6.1. Sıkıştırılmış Gaz Halde Depolama 20
3.6.2. Sıvı Halde Depolama 21
3.6.3. Hidrür Esaslı Depolama 21
4. İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ 23
4.1. Giriş 23
4.2. Deneysel Çalışmalar 24
4.2.1. Kullanılan Kimyasallar 24
4.2.2. Polipirol (PPy) Sentezi 25
4.2.3. Polianilin (PAni) Sentezi 25
4.2.4. Politiyofen (PTh) Sentezi 26
4.3. Analitik Yöntemler 26
4.3.1. İnfrared Spektrometresi (F-TIR) 26
4.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 26
4.3.3. BET Analizi (Brunauer-Emmett-Teller) 26
4.3.4. X-ışını Kırınım Desenleri (XRD) 27
4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi 27
5. İLETKEN POLİMER DESTEKLİ RUTENYUM KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ 32
5.1. Giriş 32
5.2. Deneysel Çalışmalar 35
5.3. Polimer Destek Malzemesinin Sentezlenmesi 36
5.4. Ru/X (X: PPy, PAni ve PTh) Katalizörlerin Sentezi 36
5.5. Hidrojen Üretim Testleri 37
5.6. Analitik Yöntemler 38
5.7. Sonuçların Değerlendirilmesi 39
5.7.1. Ru/PPy, Ru/PAni ve Ru/PTh Katalizörlerin Performans Testleri 39
5.7.2 Katalizör Karakterizasyonu 40
5.7.3 Optimum Rutenyum Yükleme Miktarının Belirlenmesi 47
5.7.4. Optimum NaOH Konsantrasyonunun Bulunması 48

5.7.5. $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi 50
5.7.6. Reaksiyon Sıcaklığının Katalitik Aktiviteye Olan Etkisinin İncelenmesi 51
5.7.7. Tekrar Kullanılabilirlik Denemeleri 54
6. İLETKEN POLİMER DESTEKLİ KOBALT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ 56
6.1. Giriş 56
6.2. Deneysel Çalışmalar 60
6.2.1. Kullanılan Kimyasallar 60
6.2.2. Polipirol Destek Malzemesinin Sentezi 60
6.2.3. Polipirol Destekli Kobalt (Co-W-B/PPy) Katalizörlerin Sentezi 61
6.2.4. Hidrojen Üretim Testleri 63
6.2.5. Analitik Yöntemler 63
6.3. Sonuçların Değerlendirilmesi 64
6.3.1. Co-B/PPy, Co-B/PAni ve Co-B/PTh Katalizörlerin Performans Testleri 64
6.3.2. Asit Türünün Belirlenmesi 65
6.3.3. Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi 66
6.3.4. Katalizör Karakterizasyonu 67
6.3.5. Aktivite Testleri 73
6.3.6. İkinci Metal İlavesinin Aktiviteye Etkisinin İncelenmesi 73
6.3.7. Optimum Tungsten Miktarının Belirlenmesi 74
6.3.8. Optimum Kobalt Yükleme Miktarının Belirlenmesi 75
6.3.9. Optimum NaOH Konsantrasyonunun Bulunması 77
6.3.10. Optimum $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Bulunması 79
6.3.11. Tepkime Sıcaklığının Hidrojen Üretim Hızına Etkisinin İncelenmesi 80
6.3.12. Tekrar Kullanılabilirlik Denemeleri 83
7. BULGULAR VE TARTIŞMA 85

KAYNAKLAR 87
ÖZGEÇMİŞ 95
EKLER 96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
H	:	Hidrojen
HÜ	:	Hidrojen Üretimi
E_A	:	Aktivasyon enerjisi
Ru	:	Rutenyum
Co	:	Kobalt
PPy	:	Polipirol
PAni	:	Polianilin
PTh	:	Politiyofen
L	:	Litre
ml	:	Mililitre
g	:	Gram
M	:	Molar
n	:	Mol
ağ.		Ağırlıkça
dk	:	Dakika
T	:	Sıcaklık
^{o}	:	Derece
C	:	Santigrat
%	:	Yüzde
K	:	Kelvin
TEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
F-TIR	:	İnfrared Spektrometresi
XRD	:	X-ışını kırınım deseni
D_P	:	Ortalama por çapı
S_{BET}	:	BET yüzey alanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları.	6
2.2:	PAni ana zincir yapısı.	7
2.3:	PPy iletken polimerinin p-tipi katkılanmış yapısı.	8
2.4:	Hidroklorik asit doplanmış PAni yapısı.	9
3.1:	2015 yılı küresel ölçekte birincil enerji tüketim miktarları.	11
3.2:	2014 yılı bölgelere göre rezerv durumu ve ömrü a) doğal gaz, b) petrol.	12
3.3:	Hidrojenin üretim ve taşıma süreçlerine ait şematik gösterim.	17
3.4:	Metan buhar dönüşüm sürecinin şematik gösterimi.	18
3.5:	Hidrokarbonların kısmi oksidasyon sürecinin şematik gösterimi.	18
3.6:	Hidrojen depolama yöntemleri.	20
4.1:	PPy, PAni ve PTh destek malzemelerine ait FT-IR spektrumları.	27
4.2:	Polimer destek malzemelerine ait farklı büyütmede SEM görüntüleri.	29
4.3:	a) PPy, PAni ve PTh tozlarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri b) gözenek boyut dağılımı.	30
4.4:	PPy, PAni ve PTh X-ışını kırınımı eğrileri.	31
5.1:	Ru/X (X: PPy, PAni ve PTh) katalizörlerin sentezine ait şematik gösterim.	36
5.2:	Hidrojen üretim testlerine ait deneysel düzenek.	37
5.3:	Ru/PPy, Ru/PAni ve Ru/PTh katalizörlerinin aktivite karşılaştırması.	39
5.4:	Yüksek büyütme oranlarında saf polipirol ve destekli rutenyum katalizöre ait SEM görüntüleri ve element dağılım haritası	41
5.5:	Ru katalizörlerine ait EDX spektrumları a) 4Ru/PPy, b) 6Ru/PPy, c) 8Ru/PPy ve d) 10Ru/PPy.	42
5.6:	Rutenyum nanopartiküllere ve katalizörlere ait TEM görüntüsü ve parçacık boyut dağılımı a) Ru NPs, b) 4Ru/PPy, c) 10Ru/PPy ve d) 4Ru/PPy-test sonrası.	43

5.7: Polipirol ve Ru/PPy X-ışını kırınımı eğrileri. 45
5.8: a) PPy ve Ru/PPy nanoparçacıklarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri, b) PPy gözenek boyut dağılımı. 46
5.9: a) Ru yükleme miktarının hidrojen üretim hacmine olan etkisi (Ru: sbt. 5 mg), b) Farklı rutenyum yükleme oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları. 47
5.10: NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 49
5.11: $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 50
5.12: Reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 52
5.13: PPy destekli Rutenyum nanopartikülleri ile katalizlenmiş $NaBH_4$ hidrolizine ait Arrhenius eşitliği. 52
5.14: Ru/PPy katalizörünün tekrar kullanılabilirlik denemeleri 54
6.1: Co-W-B/PPy katalizör sentezine ait şematik gösterim. 61
6.2: Co/PPy, Co/PAni ve Co/PTh katalizörlerinin aktivite karşılaştırması. 65
6.3: Asit türünün kobalt katalizörün aktivitesine olan etkisinin incelenmesi. 66
6.4: Asit derişiminin kobalt katalizörün aktivitesine olan etkisinin incelenmesi. 66
6.5: Co katalizörlerine ait farklı büyütmede SEM görüntüleri. 68
6.6: Co-W-B/PPy'e ait element dağılım haritası. 69
6.7: a) Co-W-B/PPy katalizörüne ait EDX spektrumu, b) kantitatif element içerikleri. 69
6.8: a) Sentez sonrası, b) aktivite testi sonrası Co-W-B/PPy Kobalt katalizöre ait TEM görüntüleri. 70
6.9: PPy ve Co-W-B/PPy X-ışını kırınımı eğrileri. 71
6.10: a) PPy ve Co-W-B/PPy nanoparçacıklarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri, b) Gözenek boyut dağılımı. 73
6.11: Polipirol destekli ve desteksiz kobalt katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması. 74
6.12: Tungsten ilavesinin kobalt katalizörlerin aktivitesine olan etkisi. 75
6.13: Farklı kobalt yükleme oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları. 76

6.14: NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 78
6.15: $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 79
6.16: Tepkime sıcaklığının hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi. 80
6.17: PPy destekli Co-W-B nanopartikülleri ile katalizlenmiş $NaBH_4$ hidrolizine ait Arrhenius eşitliği. 81
6.18: Co-W-B/PPy katalizörünün tekrar kullanılabilirlik denemeleri. 83

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
3.1:	Yakıt türlerinin enerji içerikleri ve karbon salınım değerleri.	14
3.2:	Hidrojene ait bazı özellikler.	15
4.1:	İletken polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.	24
4.2:	PPy, PAni ve PTh tozların yapısal özellikleri.	30
5.1:	PPy ve Ru/PPy tozlarının kimyasal ve yapısal özellikleri.	46
5.2:	Farklı NaOH konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilere ait pH değerleri.	49
5.3:	Ru/PPy katalizörüne ait hidrojen üretim hızının literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılması.	53
6.1:	Tungsten ilavesinin etkisinin incelendiği denemelerde kullanılan kimyasal miktarları.	62
6.2:	Optimum metal yüklemesinin tespit edildiği denemelerde kullanılan kimyasal miktarları.	62
6.3:	PPy ve Co-W-B/PPy tozlarının kimyasal ve yapısal özellikleri.	72
6.4:	Co-B-W/PPy katalizörüne ait hidrojen üretim hızının literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılması.	82

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların çevreye verdiği zarar ve tükenme tehlikesi ile karşı karşıya kalmasıyla her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile taşınabilir sistemlerin özelliklede çok daha büyük ebatlı İHA' ların lojistik destek ve kargo amacı ile kullanılabilir olduğu projeler artan bir hızla yürütülmektedir. Ayrıca gelecek için tasarlanan yeni teknolojilerin denendiği droneler, cep telefonları, arabalar gibi askeri ve ticari amaçlı mobil sistemler araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde önemli bir rol üstlenmişlerdir. Yakıt olarak yüksek enerji içeriğinden dolayı hidrojen enerjisinin bu sistemlere entegre edilmesi birçok araştırmacının öncelikli konusu olmuştur.

Taşınabilir sistemlerin çalışma sürelerinin veya menzil mesafelerinin artırılması için daha verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olan Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücrelerinin yakın gelecekte fosil kaynaklı içten yanmalı motorların alternatifi olacağı öngörülmektedir. Hidrojenin kullanıldığı droneler, telsizler ve cep telefonu gibi taşınabilir sistemlerin yakıt üniteleri iki temel bölümü içermektedir: yakıtın yer aldığı kartuş bölümü ve enerjinin sağlanacağı yakıt hücresi dizin bölümü. Yakıt bölümünde, uygun katalizör varlığında $NaBH_4$'ün hidrolizi gerçekleştirilerek saf hidrojen üretilmektedir. Elde edilen saf hidrojen ise enerji bölümüne verilerek PEM dizininde elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Yakıt bölümü kartuş tipi şeklindedir ve uçuş sonrası $NaBH_4$ şarj edilerek tekrar kullanılabilmektedir. PEM dizinine beslenecek hidrojenin eldesinde, dünya çapında ticari firmalar tarafından yüksek hidrojen depolama kapasitesinden dolayı hidrojen kaynağı olarak SBH kullanılmaktadır. Hidrojen $NaBH_4$'ün su bazlı hidroliz reaksiyonu ile üretilmektedir, bu reaksiyon sırasında üretilen hidrojen gazının yarısı sudan gelmektedir ve elde edilen hidrojen gazı son derece saftır. $NaBH_4$'ün hidrolizi ile hidrojen üretiminin bu farklı özelliği taşınabilir PEM yakıt hücreleri için etkili hidrojen üretim yöntemi haline getirmektedir. $NaBH_4$'ün bazik çözeltisinin hidroliz reaksiyonu kendiliğinde gerçekleşse de istenilen seviyede değildir. Hidroliz reaksiyonunun hızını artırmak homojen veya heterojen katalizörlerin kullanılması ile mümkündür.

Önerilen bu tez çalışmasında, PEM tipi yakıt hücreleri ile çalışan mobil sistemlerin yakıt bölümlerinde ihtiyaç duyulan saf hidrojenin sodyum bor hidrürün hidroliz tepkimesinden daha etkin şekilde üretilebilmesi için destekli metal

katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, tez kapsamında öncelikle kimyasal polimerizasyon tekniği ile iletken polimerler destek malzemesi olarak sentezlenmiştir. Sonrasında elde edilen polimerik destek malzemeleri ile metal esaslı heterojen katalizörler: kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar edilebilirlik yönünden avantajlı yöntemler olan emdirme-indirgeme ve çöktürerek indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Geliştirilen katalizörlerin $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen üretimi sürecindeki katalitik aktivite testleri gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. Hazırlanan destek malzemeleri ve katalizörler XRD, SEM-EDX, TEM, BET, FT-IR, gibi ileri teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

1.1. Tezin Özgün Değeri

Gerçekleştirilen bu tez kapsamında $NaBH_4$'ün hidrolizinden etkin şekilde elde edilen hidrojen, PEM tipi yakıt hücresine doğrudan transfer edilebilir düzeydedir. Böylece, yakıt çözeltisi olarak kartuş bölümünde $NaBH_4$ kullanılan Hydrogen on Demand (ihtiyaç anında hidrojen) sistemlerinde hidrojenin depolanma problemi ortadan kalkmış olacaktır.

Önerilen tezin özgünlüğünü etkin metal katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan destek malzemeleri oluşturmaktadır. Destek malzemeler için polipirol (PPy), polianilin (PAni) ve politiyofen (PTh) gibi iletken polimerler kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda bu tez çalışmasında farklı kompozisyonlarda PPy, PTh ve PAni destekli mono ve bimetalik katalizörlerinin hidrojen üretim süreçlerinde katalizör aktivitesinin test edildiği ilk çalışma olmuştur.

PPy ve PTh gibi iletken polimerlerin sentezi konusunda geçmiş çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların genel amacı daha çok malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine olmuştur. Özellikle iletken polimerlerin destek malzemesi olarak kullanılarak heterojen metal katalizör sentezi ve bunların $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen eldesinde performanslarının incelendiği başka tez çalışması bulunmamaktadır. Ayrıca ülkemizde katalizör üretiminin yok denecek kadar az olması sebebiyle yerli üretimle imal edilecek katalizörlerin geliştirilecek olması tezin yenilikçi bir diğer yönüdür.

Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak yüksek hidrojen üretim hızı tek hedef olarak alınmıştır. Bunun için başta soy metal içerikli katalizörler ya da maliyet gözetilerek metal borid katalizörleri geliştirilmiş ve hidrojen üretim sürecinde test edilmişlerdir. Literatürde önerilen bu katalizörlerden; soy metallerin pahalı olması, metal borid katalizörlerinin ise tek kullanımdan sonra katalitik aktivitelerinde ciddi düşüşler yaşanması en önemli handikaplardır. Daha önceki çalışmaların aksine yürütülen bu tezde yüksek katalitik aktivite ve birden çok kullanım birlikte hedeflenerek yeni tip katalizörler üretilmiştir.

1.2. Tezin Yaygın Etkisi

Günümüzde hidrojen depolanması ile ilgili girişimler sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış hidrojeni gaz veya sıvı tanklarının içerisinde, aktif karbon veya karbon nanotüplerde ve metal alaşımları içerisinde biriktirmeyi içermektedir. Ne yazık ki bütün bu sistemler ticari uygulamalar için gerekli olan kütlesel veya hacimsel enerji verimliliğini karşılayamamaktadır. Tez kapsamında elde edilen kullanılabilir çıktılar sentezlenen katalizörlerin diğer reaksiyonlardaki aktivitelerinin incelenmesi gibi gelecek çalışmaların önünün açılmasına fayda sağlayacaktır.

Bu tez Türkiye için çok büyük stratejik öneme sahip olan askeri uygulamaların yerlileştirilmesi amacıyla yapılmış bir çalışmadır. Askeri uygulamalarda kullanılan PEM tipi yakıt hücresine sahip mobil sistemlere daha etkili şekilde yakıt olarak kullanılan hidrojenin verilmesi için olanak sağlamaktadır. Ayrıca, yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin geliştirilmesi ile birçok stratejik güç kullanan ünitenin enerji sorununun yerli ikame ile çözülmesine katkıda bulunmaktadır.

Tezdeki bir diğer önemli husus ise hidrojen kaynağı olarak kullanılan yakıttır. Zengin bor yataklarına sahip ülkemizin bu altyapısı kullanılarak dış ülkelere olan bağımlılığı yakıt olan $NaBH_4$ kullanılması ile azalacağı düşünülmektedir.

2. İLETKEN POLİMERLER

Endüstriyel ve akademik açıdan farklı uygulama alanlarında kullanıma yönelik nanoteknoloji üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda gözle görünür şekilde artmıştır. Bu çalışmaların temel amacı hayatın her alanında kullanılan cihaz veya sistemlerin işlevselliğinin arttırılmasının yanı sıra boyutsal olarak küçültülerek nanometrik ölçeklere indrilmesine yöneliktir. Nanomalzemeler, sıfır, bir, iki ve üç boyutlu olmak üzere dört farklı boyut yapısına sahiptir. Tek boyutlu (1D) nano yapılar sahip oldukları üstün fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerden dolayı birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Ayrıca, teknolojinin üst düzeye çıktığı günümüz şartlarında nano boyutta üretilen yapılarda tek boyutlu nano malzemelerin geliştirilen kompleks sistemin temel bir parçası olarak kullanılabiliyor olması bir başka kayda değer özelliktir. Tek boyutlu nano malzemeler üzerine yapılan çalışmalar ile günümüz toplumlarının taleplerini karşılayabilecek önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Karbon nanotüplerin, anorganik yarı iletken malzemelerin ve fiber özellik gösteren konjuge polimerlerin kablo yerine kullanılmaya başlanması belirtilen ilerlemelere örnek olarak verilebilir. İlaveten, bu nano malzemeler biyoteknoloji, tıp ve elektronik alanları başta olmak üzere birçok farklı alanda kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Polipirol (PPy), Polianilin (PAni), Politiyofen (PTh) ve Poliasetilen (PA) gibi iletken polimerler elektriksel iletkenlik, kolay işlenebilirlik, kontrol edilebilir kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri açısından nano malzemeler içerisinde ön plana çıkmaktadır. İletken polimerlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi adına farklı stratejiler ortaya konulmuştur. Nano boyutlarda hazırlanan iletken polimerler yığın haldeki formlarına kıyasla daha spesifik özelliklere sahiptirler. İletken polimerlerin nanoyapıları biyosensörler, süperkapasitörler, elektronik görüntüleme ve fotovoltaik cihazlar gibi birçok yeni teknolojik sistemlerin temelini oluşturmaktadır. Tez çalışmasının bu bölümünde iletken polimerlerin çeşitli özellikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

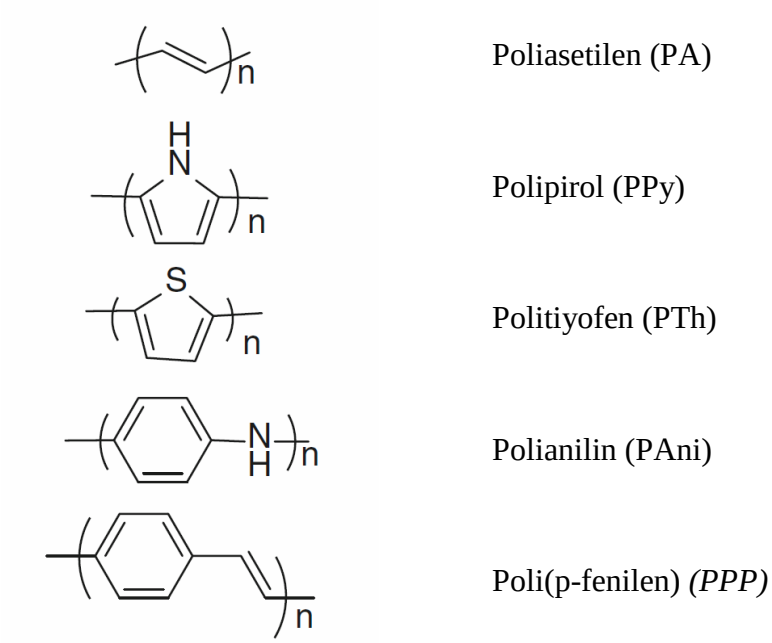
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Yankın geçmişe kadar polimerlerin metallerin tersi özelliklere sahip oldukları benimsenerek elektriği iletmeyen yalıtkan özellik gösteren malzemeler oldukları düşünülmüştür. Elektrik kablolarının kısa devre yapmamaları için polimerlerle kaplanması geçmişte yanlış kullanımlarına örnek olarak verilebilir. İletken polimerler günümüzde birçok alanda yaygın şekilde kullanılmalarına rağmen henüz yeni olarak adlandırılabilecek bir araştırma alanıdır. Londra kolejinde profesör olarak görev yapan Letheby iletken polimerler üzerine çalışmaları başlatan ilk kişi olarak bilinir. 1862 yılında yayınlanan çalışmasında anilin sülfatın protonik asit olan sülfürik asit varlığında yükseltgenmesi sonucu platin elektrot üzerinde mavi-siyah renkte suda çözünmez özellik gösteren katı bir tabakanın oluştuğunu tespit etmiştir [1]. Natta ve arkadaşları 1958'de başlatıcı olarak $Al(Et)_3/Ti(OPr)_4$ varlığında hekzan içerisinde asetilenin polimerizasyonu gerçekleştirerek oldukça kristalin ve yüksek molekül ağırlığına sahip poliasetilen sentezlemişlerdir. Ancak, üretilen polimerin aşırı hava duyarlı ve çözünmez özellik göstermesi elde edilen polimere önemsiz gözüyle bakılmasına sebep olmuştur. 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak iletkenlik özellik göstermemesine rağmen diğer açılardan metallerin sahip olduklarına benzer en yakın özellik gösteren gümüş poliasetilen film üretilmiştir [2].

İletken polimer kavramının ortaya çıkmasına sebep olan en önemli adım MacDiarmid ve arkadaşlarının 1977 yılında halojen ve AsF_5 gibi oksitleyici ajanlar kullanılarak poliasetilenin kısmi oksidasyon işlemi ile modifiye edilip metallere yakın elektriksel özellik kazandırılması ile olmuştur [3]. Ortaya koydukları bu çalışma ile 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü almışlardır. Bu keşiften kısa bir süre sonra, 1970'lerin sonundan 1980'lerin başlarına kadar daha sonra gerçekleştirilen çalışmalarda başta polipirol (PPy), polianilin (PAni) ve politiyofen (PTh) olmak üzere birçok kararlı iletken polimerlerin sentezi rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalar hemen hemen tüm konjuge polimerlerin iletkenliğinin doping işlemi ile birlikte 10^{-3}-10^{3} S/cm düzeyine eriştiğini göstermektedir.

2.2. İletken Polimerlerin Moleküler Yapısı

Konjuge polimerleri diğer polimerlerden ayıran en temel özellik π-elektronlarının tüm ana zincir boyunca delokolizasyonunun söz konusu olmasıdır. Konjugasyon sırasında birbirini takip eden karbon atomları arasında bir tek bir çift bağlanma söz konusudur. Yüksek iletkenlik değerleri için konjugasyon tek başına yeterli değildir. Konjuge polimerlerin iletkenlikleri doplama işlemi ile arttırılabilir. Poliasetilen, Poli(p-fenilen), polianilin, politiofen ve polipirol gibi konjuge polimerlerin temel zincir yapıları şekil 2.1'de görülmektedir.



Poliasetilen (PA)

Polipirol (PPy)

Politiyofen (PTh)

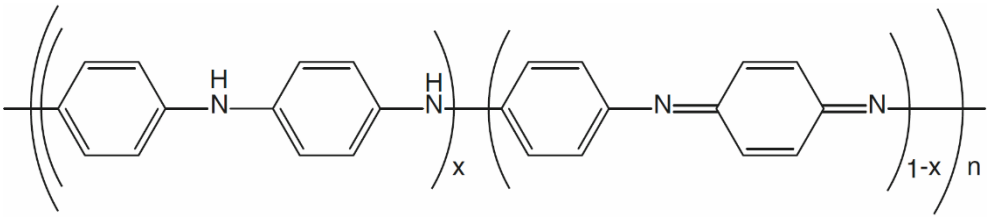
Polianilin (PAni)

Poli(p-fenilen) *(PPP)*

Şekil 2.1: Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları.

Konjuge polimerler içerisinde, poliasetilen alternatif tekli ve çiftli karbon zincirinden oluşan en basit temel zincir yapısına sahiptir. Çift karbon bağları üzerinde bulunan hidrojen atomlarının konumlarına göre, çift bağlı karbon atomlarının karşı tarafında bulunan iki hidrojen atomlu trans-poliasetilen ve çift bağın aynı tarafında bulunan iki hidrojen atomuna sahip cis-poliasetilen olmak üzere iki mevcut yapı vardır. Trans-poliasetilen, yapısında mevcut olan çiftli ve tekli bağların değişiminden etkilenmeyen dejenere konjuge bir polimerdir [4]. Cis-poliasetilen ve diğer konjuge polimerler ise tekli ve çiftli bağların değişiminden sonra eşdeğer yapıya sahip olmayıp dejenere edilemeyen konjuge polimer türleridir. Konjuge polimerler arasında leomeraldin (x=1), emaraldin (x=0,5) ve pernigranilin (x=0) olmak üzere üç farklı

yapıya sahip PAni diğerlerine kıyasla daha kompleks bir ana zincir yapısına sahiptir. Emaraldin formundaki Polianilinin mevcut iletkenliği, asit doplama işlemi ile artırılabilir. Bu durum, emaraldin formunu diğerlerine kıyasla daha önemli kılar. PAni'ye ait konjuge ana zincir yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2: PAni ana zincir yapısı.

2.3. İletken Polimerlerin Elektronik Yapısı

Konjuge özellik gösteren polimerler, π değerlik ve π* iletkenlik bantlarını içeren delokolizasyona uğramış π elektron yapısına sahiptir. Konjuge yapıya sahip polimerler temel durumunda, tüm değerlik bantları elektronlarla dolu iken iletim bantlarında elektron mevcut değildir. Değerlik bandının üst noktası (HOMO) ile iletkenlik bandının alt noktası (LUMO) arasındaki farka konjuge edilmiş polimerlerin bant boşluğu (E_g) denir. Konjuge birçok polimerin E_g değeri, 1.5-3 eV arasındadır. Bu yüzden, konjuge özellik gösteren polimerler, organik yarı iletken olarak tanımlanır.

Konjuge polimerlerin E_g değeri, polimer filmin absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülebilir. Absorpsiyon spektrumunun uç dalga boyundan ((λ_{edge}) yararlanarak E_g değeri aşağıdaki eşitlik (2.1) üzerinden hesaplanabilir:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{edge}} \ (eV) \tag{2.1}$$

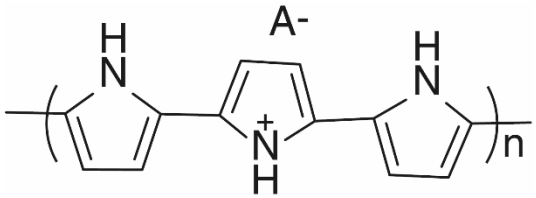
Bu eşitlikte kullanılan λ_{edge} parametresinin birimi nm'dir.

Konjuge polimerlerin HOMO ve LUMO enerji sevileri, elektrokimyasal döngü voltametre testlerinde ölçülen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden tahmin edilebilir. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark E_g değeri olarak tanımlanır. Konjuge edilmiş polimerler, elektrominesans (elektron yayan malzeme) olarak kullanıldığında, konjuge yapıya sahip polimerin band boşluğu (E_g), PLED'lerin yayılan rengini belirler

ve polimerin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin, cihazlarda bulunan deliklerin ve elektronların enjeksiyon verimliliğini etkilemesine neden olur [4].

2.4. İletken Polimerlerde Dop Etme İşlemi

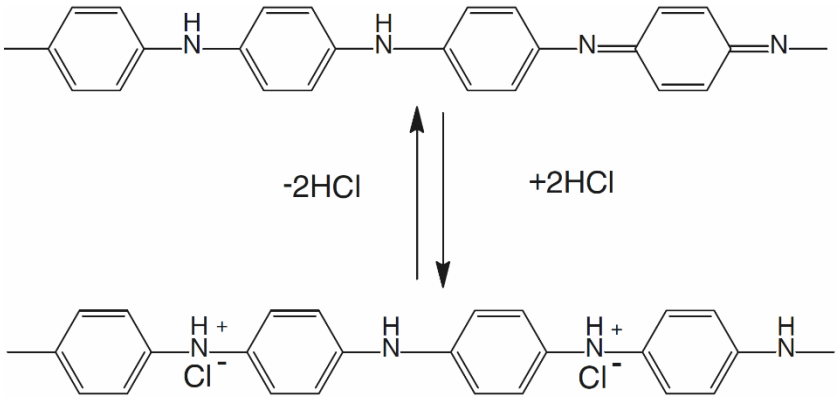
Konjuge π bağlarına sahip iletken polimerleri birbirinden ayıran en önemli karakteristik özellik p- tipi veya n-tipi doplanabilir olmalarıdır. π elektronlarına sahip nötral halde bulunan bir polimerin güçlü indirgen veya yükseltgen maddelerle katkılanabilir [5]. Doplama işleminde kullanılan kimyasallar maddelere dopant adı verilmiştir. P-katkılı durumda, iletken polimerin ana zinciri, tüm molekülün nötralliğini korumak için karşıt anyon (dopant) tarafından oksitlenerek yükseltgenir. Bu durumda polimer zincir yapısında elektron kaybından kaynaklanan boşluklar oluşur. N-katkılı durumda ise, polimer ana zinciri karşıt katyon (dopant) ile indirgenerek yapıdaki net yük dengelenir. Bu durumda ana zincir üzerinde n-tipi iletkenliği sağlayan fazlalık elektronlar mevcuttur. Şekil 2.3'de PPy'ün ait p-tipi doplanmış yapısı görülmektedir. Pozitif yük, PPy ana zincirinde delokalize olmuştur. A^-: NO_3^-, ClO_4^- ve Cl^- gibi karşıt anyonları ifade eder.



Şekil 2.3: PPy iletken polimerinin p-tipi katkılanmış yapısı.

İletken polimer zincirinde bulunan monomer başına karşıt anyonların sayısı, bir başka deyişle konjuge iletken polimer zincirinde bulunan yük taşıyıcılarının konsantrasyonu o polimerin doplanma derecesi olarak ifade edilir. Maksimum doplanma derecesi iletken polimerin ana zincirine bağlıdır. Örneğin, poliasetilenin doplanma derecesi genellikle 0.1-0.2 iken, polipirolün 0.25-0-35 polianilinin ise 0.4-0.5 dir. P-doplanmış bir PPy zincirinde üç veya dört pirol birimi içeren konjuge polimer zinciri bir karşıt anyon ile dengelenir. İletken PAni'nin doplanma işlemi hangi yapısal formda olduğuna göre değişiklik göstermektedir. Leumeraldin yapısında katkılama işlemi PPy'ye benzer şekilde gerçekleşirken emareldin formunda ise

protonlanma ile olur (Şekil 2.4). Emareldin yapısının doplanması sürecinde pozitif yük tüm polimer ana zinciri boyunca delokalize olurken asidin anyonu karşıt anyon olarak davranır ve yük dengesi sağlanmış olur.



Şekil 2.4: Hidroklorik asit doplanmış PAni yapısı.

İletken polimerlerin doplama işlemi anorganik yapıdaki yarı iletkenlerin doplama işleminden farklıdır. Kristal yapıya sahip anorganik yarı iletkenlerin katkılanmasında yer değiştiren atomların dış kabuk elektronlarının sayısına bağlı olarak n-tipi veya p-tipi aşılama ile gerçekleşir. Amorf yapıya sahip konjuge polimerde ise yarı iletken anorganik yapılardan farklı olarak ya yükseltgen bir madde ile polimer zincirinden bir elektron koparılır ya da indirgen bir madde kullanılarak boş iletkenlik bandına bir elektron verilir. Bu işlem sırasında net zincir yükünü dengeleyecek bir karşıt iyona da ihtiyaç duyulur.

2.5. İletken Polimer Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin hazırlanmasında kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri en çok başvurulan sentez tekniklerdir. Ayrıca, emülsiyon, plazma, foto ve katı hal polimerizasyon teknikleri gibi farklı yöntemler de iletken polimerlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan monomerlerin polimerizasyonu ile başlayan tepkime genellikle düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin oluşumu ile devam eder. Oluşan oligomerlerin oksidasyona uğramaya devam etmesi ile monomerlere nazaran daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip polimerlerin oluşumu gerçekleşir.

Kimyasal polimerizasyon yönteminin kullanıldığı sentez sistemlerinde monomerlerin polimerizasyona uğramaları için amonyum persülfat, demir nitrat veya demir klorür gibi kimyasal oksidantlar başlatıcı olarak kullanılır. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde ise kimyasal polimerizasyon yönteminden farklı olarak monomer çözeltisine daldırılan elektrot vasıtasıyla potansiyel uygulanır ve monomerlerin oksitlenmesi sağlanır. Böylece elektrot üzerinde polimer film oluşturulmuş olur.

2.5.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon yöntemini diğer yöntemlere kıyasla üstün kılan en önemli özellik gerek süreç maliyeti gerekse büyük ölçekte polimer üretimi açısından daha uygun bir teknik olmasıdır. Oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilen ürünün verim ve kalitesini artırmak için birçok araştırma ortaya konmuştur. Tipik bir kimyasal polimerizasyon tepkimesi, başlatıcı olarak kullanılan kimyasal oksidantların yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla monomerleri aktif radikalik ara türlere dönüştürmesi ile gerçekleşir. Sırasıyla $E_0=1.94$ ve $E_0=0.77$ V oksidasyon potansiyeline sahip amonyum persülfat ve demir klorür en çok tercih edilen oksidant türleridir [6]. Anilin esaslı monomerlerin kimyasal polimerizsayonları diğer iletken polimerlerinkinden farklı olarak daha asidik (pH<3) ortamda gerçekleştirilir. Nispeten düşük pH değerlerinde polimerizasyonun gerçekleştirilmesindeki temel sebep ana polimer zinciri boyunca dallanmanın minimum seviyede tutulmak istenmesini yanı sıra anilinin polimerizasyon mekanizması ile ilgilidir [7].

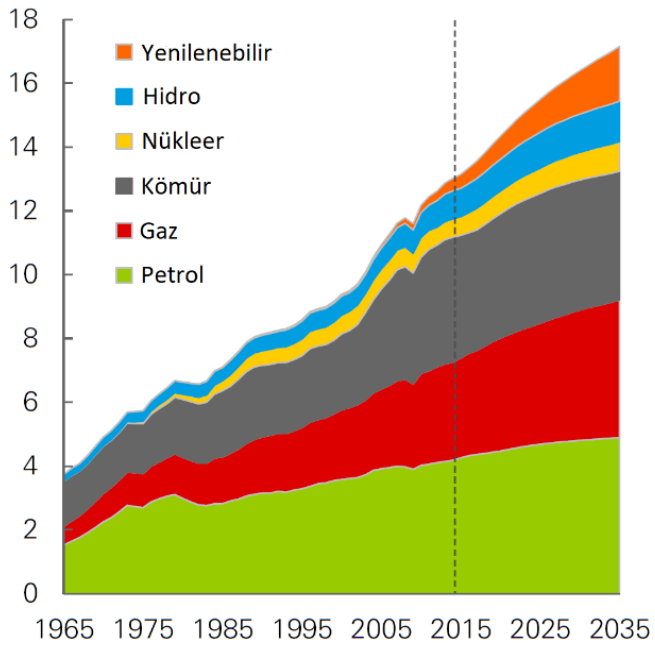
2.5.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Çözücü içerisindeki bir monomerin elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu; sabit gerilim altında potansiyostatik, değişken gerilim ve akım altında potansiyodinamik veya sabit akım altında galvanostatik yolla gerçekleştirilebilir [8, 9]. Elektrokimyasal polimerizasyon sisteminde karşıt, referans ve çalışma elektrotu olmak üzere üç farklı elektrot konfigürasyonu kullanılır. Polimerizasyon sonrasında oluşan polimer çalışma elektrotu üzerinde toplanır. Çalışma elektrotu olarak genellikle platin, camsı karbon veya kalay oksit malzeme yapısına sahip elektrotlar kullanılır.

3. HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

3.1. Dünya Enerji Rezerv Durumu

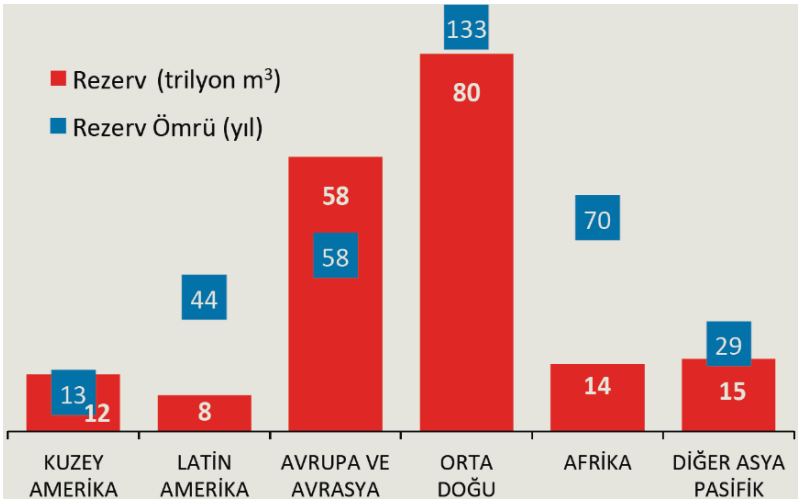
Enerji, bir toplumun yaşam standartlarını belirleyen en temel gereksinimlerden biridir. Günlük hayatımızı sürdürebilmemiz için gerekli olan tüm süreçlerde ihtiyaç duyulan bir olgu olan enerji endüstrileşme, eğitim, sağlık ve ulaştırma gibi alanlarda kullanımı açısından insanlık için vazgeçilmez bir girdidir. Günümüz enerji kaynakları içerisinde en yaygın olarak kullanılan yakıt türü dünyada tüketilen enerji miktarının %87'sini oluşturan; petrol, kömür ve doğalgaz gibi hidrokarbon esaslı fosil yakıtlardır. BP Energy tarafından ortaya konulan 2015 yılına ait küresel enerji tüketim oranları Şekil 3.1'de görülmektedir [10].



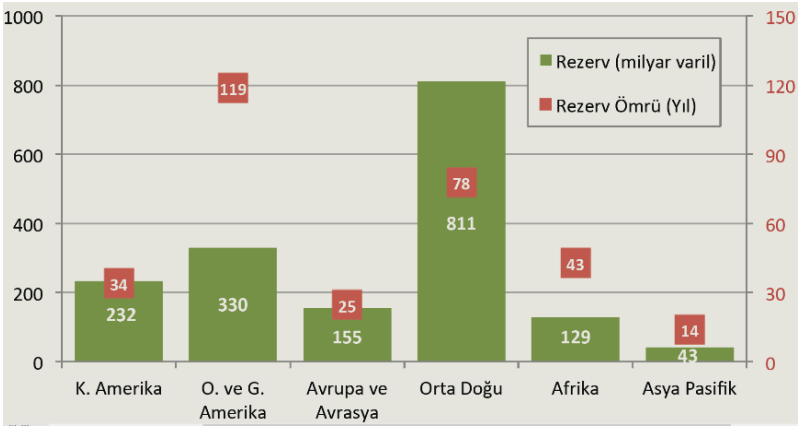
Şekil 3.1: 2015 yılı küresel ölçekte birincil enerji tüketim miktarları.

Özellikle ulaşım alanında yakıt olarak kullanılması nedeniyle dünyada birincil enerji tüketimi içerisinde en büyük paya petrol sahiptir. Büyük ölçüde ısınma ve elektrik üretimi amaçlı kullanılan kömür ve doğal gaz 2015 verilerine göre dünya enerji ihtiyacının toplamda %53,2'sini karşılamıştır. Gelişen teknoloji ve artan insan nüfusuna bağlı olarak küresel anlamda enerji tüketimi her geçen gün artmaktadır. Ancak, bu yakıtların kullanımına bağlı olarak başlıca iki sorun ile karşılaşılmaktadır.

Bunlardan birincisi, mevcut rezerv durumlarının giderek azalması ile yakın gelecekte tükenecek olmalarıdır. Bölgelere göre değişiklik gösteren 2014 yılına ait petrol ve doğal gaz rezerv durumu ve rezerv ömrü Şekil 3.2'de verilmiştir [11]. Bulgular değerlendirildiğinde yakın gelecekte dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmının geçmişte olduğu gibi petrol ve doğal gazdan karşılanacağı tahmin edilmektedir.



a)



b)

Şekil 3.2: 2014 yılı bölgelere göre rezerv durumu ve ömrü a) doğal gaz, b) petrol.

Bir diğeri ise fosil yakıtların kullanımı sonucu çevre ve insan sağlığına zarar veren karbondioksit (CO_2), kükürt (SO_x) ve azot (NO_x) esaslı gazların atmosfere salınımı ile küresel ısınmaya sebep vermeleridir. Enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanımının bu hızla devam edilmesi durumunda 21. yüzyılın sonlarında yeryüzü sıcaklığının 5 ^{o}C daha artacağı öngörülmektedir [12]. Atmosferin ısınması ile iklim geçişlerinde değişikliklerin meydana gelmesi tropikal felaketlerin öngörülemeyen

bölgelerde başlamasına, sıcaklık değişimine bağlı can kayıplarının artmasına ve hava kirliğine neden olmaktadır.

3.2. Hidrojen Enerjisi

Fosil yakıtların kullanımı sonucu karşılaşılan sorunlar dikkate alındığında fosil yakıtlara alternatif olabilecek, sürekliliği olan yeni tip enerji kaynaklarının kullanımı kaçınılmazdır. Ancak, her bir enerji kaynağının kullanımında mevcut bazı sıkıntılar söz konusudur. Örneğin, yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ve rüzgâr enerjisinin kullanımında depolama ve süreklilik gibi sorunlarla karşılaşılmaktadır. Yenilenemeyen temiz enerji kaynaklarının kullanımında karşılaşılan temel sorun ise gelecekte bir gün kullanımlarına bağlı tükenecek olmalarıdır. Umut verici durum ise teknolojideki hızlı gelişimin nükleer, güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi alternatif enerji kaynaklarının kullanılabilirliğine olanak sağlamasıdır. Tükenmezlik, yüksek enerji içeriği, kontrol edilebilirlik, çevre ve insan sağlığına zararlı yan ürün oluşturmama gibi özellikler ideal bir yakıtta aranan niteliklerdir. Tüm bu özelliklere sahip olan hidrojen hem taşıma hem de endüstriyel alanlarda kullanılan benzin, doğal gaz ve diğer geleneksel yakıtlara alternatif olarak dünya çapında kullanımı teşvik edilmektedir [13, 14]. Hidrojenle birlikte çeşitli yakıtların enerji ve karbon salınım değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir [15]. Verilen tablodaki değerlerden hidrojenin birim kütle başına enerji içeriğinin diğer tüm yakıt çeşitlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Isıl değer (141.9 j/kg) bakımından benzinden 2.9 kat, doğal gazdan 2.8 kat, kömürden ise 4.73 kat daha fazla ısıl değere sahiptir. Gaz formundaki hidrojenin birim kütle başına enerji değeri sıvı formundaki enerji değeri ile aynıdır. Ayrıca, belirtilen yakıt türleri içerisinde karbon salınımı olmayan tek yakıt türü hidrojendir. Hidrojen, yüksek enerji içeriğine sahip olmasının yanı sıra yanması sonucu sadece su buharı açığa çıkartan bir enerji taşıyıcısıdır. Saf hidrojen doğada moleküler halde bulunmadığından dolayı yapısında hidrojen ihtiva eden diğer maddelerden üretilmesi gerekmektedir. Hidrojen, yüz yıldan fazla bir süredir, rafineri, kimyasal işlemler ve roket itme gücü gibi ticari ve endüstriyel amaçlar için üretilmiş ve kullanılmaktadır. Sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek yoğunluk ve aşırı düşük sıcaklık değerine sahip olması nedeniyle kullanımında ek zorluklar ortaya çıkmaktadır. Asetilen hariç tüm gazlar arasında hava ortamında en geniş patlama-ateşleme aralığına sahiptir [16].

Tablo 3.1: Yakıt türlerinin enerji içerikleri ve karbon salınım değerleri.

Yakıt türü	Kütlece enerji içeriği (j/kg)	Hacimce enerji içeriği (j/m^3)	Karbon emisyonu ($kg_C/kg_{yakıt}$)
Hidrojen$_{(s)}$	141.9	10.10	0.00
Hidrojen$_{(g)}$	141.9	0.013	0.00
Mazot	45.50	38.65	0.84
Benzin	47.40	34.85	0.86
Metanol	22.30	18.10	0.50
Etanol	29.90	23.60	0.50
Biodizel	37.00	33.00	0.50
Doğal gaz	50.00	0.040	0.46
Kömür	30.00	-	0.50
Jet yakıtı	46.50	35.30	-
LPG	48.80	24.40	-
LNG	50.00	23.00	-

Hidrojen enerjisinin yaygın halde kullanılabilir olması için aşılması gereken en önemli konu taşıma ve depolama sırasında karşılaşılan güçlüklerdir. Gaz halde çok düşük yoğunluğa sahip olduğundan depolama işlemi sırasında hacimce çok yer kaplar. Bu yüzden özel olarak üretilmiş, tek cidarlı yekpare tanklarda veya tüplerde basınç altında sıkıştırılarak depolanır.

3.3. Hidrojenin Özellikleri

3.3.1. Fiziksel Özellikleri

En yaygın izotopu sadece bir proton ve bir elektron içeren hidrojen evrende en çok bulunan, evrenin ağırlıkça yaklaşık olarak %75'ini oluşturan, standart şartlarda renksiz, kokusuz ve tatsız özellik gösteren bir elementtir. Doğada moleküler yani biatomik halde bulunur. Elementler arasında en hafif olma özelliğine sahiptir. Havadan yaklaşık olarak 14 kat daha hafiftir ve bu özelliği ile diğer gazlara kıyasla daha hızlı yayılır. Basınç altında -253 ^oC'de sıvı formda iken, -259 ^oC'de ise katı halde bulunur. Sahip olduğu 1.2 kg/m^3 yoğunluk değeri ile yeryüzünde bilinen en hafif maddedir.

Katı formdaki metalik hidrojen diğer katı elementlerden daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, gaz formunda en yüksek ısı kapasitesine (14.3 $kj \cdot kg^{-1}K^{-1}$) sahip olan maddelerden biridir. Hidrojene ait bazı özellikler Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2: Hidrojene ait bazı özellikller.

ÖZELLİK	**DEĞER**
Molekül ağırlığı	2.01594 g/mol
Gaz yoğunluğu (0 ^oC 1 atm)	0.08987 kg/m^3
Katı yoğunluğu (-259 ^oC)	858 kg/m^3
Sıvı yoğunluğu (-253 ^oC)	708 kg/m^3
Erime sıcaklığı	-259 ^oC
Kaynama noktası (1atm)	-253 ^oC
Kritik sıcaklık	-240 ^oC
Kritik basınç	12.8 atm
Kritik yoğunluk	31.2 kg/m^3
Ergime ısısı (-259 ^oC)	58 kj/kg
Isıl iletkenlik (25 ^oC)	0.019 kj/kg
Viskozite (25 ^oC)	0.000892 cP
Gaz halde ısı kapasitesi (C_p) (25 ^oC)	14.3 kj/(kg ^oC)
Sıvı halde ısı kapasitesi (C_p) (-256 ^oC)	8.1 kj/(kg ^oC)
Katı halde ısı kapasitesi (C_p) (-259.8 ^oC)	2.63 kj/(kg ^oC)

3.3.2. Kimyasal Özellikleri

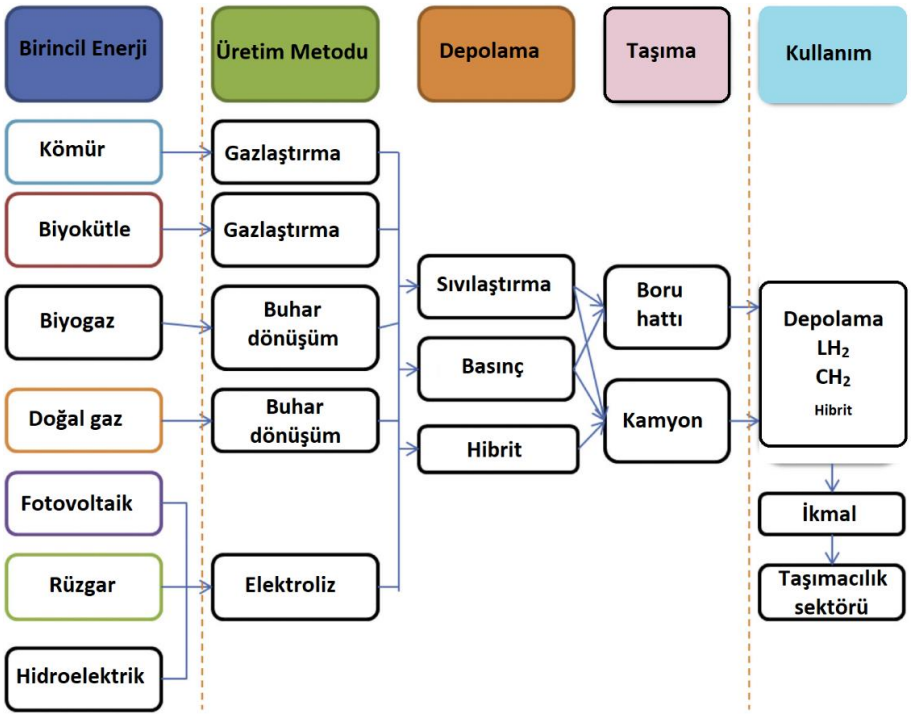
Hidrojen standart şartlar altında reaktif özellik göstermez. Yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak çok reaktiftir ve bu özelliğinden dolayı doğada serbest halde bulunamaz. Moleküler halde bulunan hidrojen gazının indirgeyerek atomik hidrojene dönüştürülmesi çok yüksek sıcaklık değerlerinde mümkündür. Örneğin, 5000 K gibi yüksek bir sıcaklıkta moleküler halde bulunan hidrojen gazının yaklaşık olarak %5'i atomik hidrojene dönüşmemiş halde kalır. Hidrojen, doğada çoğunlukla karbon veya oksijen atomları ile kovalent bağ yaparak bileşiklerin yapısında mevcuttur. Dolayısıyla hidrojenin diğer elementlerden ayırarak elde edilebilmesi için enerji harcanması gereklidir. Bu nedenle hidrojen, birincil bir enerji kaynağından elde edilen enerjiyi

depolayan ve taşıyan bir birim olarak düşünülerek enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmelidir. Başka bir deyişle hidrojen, fosil yakıtlar, su, kimyasal hidrürler ve biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından sentetik olarak üretilebilen bir enerji taşıyıcısıdır. Atomik halde bulunan hidrojen düşük sıcaklık değerlerinde bile yüksek indirgeyici özelliğe sahiptir. Örneğin, gümüş ve bakır gibi birçok metalin oksitleri veya klorür tuzları ile reaksiyona girerek serbest metalik formlarına dönüştürür.

Hidrojen azot oksitler, asetilen gibi doymamış hidrokarbonlar, florlu ve klorlu halojenler gibi oksitleyiciler ile şiddetle reaksiyona girer. Enerji taşıyıcısı olan hidrojen yanma veya elektrokimyasal dönüşüm sürecinde oksijen ile reaksiyona vererek enerji üretilirken oluşan reaksiyon yan ürünü sadece su buharıdır. Oda sıcaklığında yavaş gerçekleşen bu reaksiyon platin gibi uygun bir katalizör varlığında kontrollü şekilde hızlandırılabilir [17, 18].

3.4. Hidrojen Ekonomisi

"Hidrojen Ekonomisi", fosil yakıtların yerine hidrojenin kullanılmasına dayanan, toplumun enerji ihtiyacını karşılamak için gerekli olan altyapıyı ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Hidrojenin üretim ve dağıtım maliyetleri elde ediliş yöntemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ancak, endüstriyel anlamda hidrojenin pazar payının oluşturularak efektif şekilde kullanılabilir hale getirilebilmesi maliyet giderlerini önemsiz kılacaktır. Hidrojen ekonomisi; üretim, teslimat, depolama, dönüştürme ve uygulamalar olmak üzere teknolojik ilerlemenin farklı aşamalarında yer alan beş ana alt başlıktan oluşmaktadır [19]. Hidrojenin üretim ve taşıma süreçlerine ait şematik gösterim Şekil 3.3'de verilmiştir [20]. Araç güç kaynaklarındaki değişikliklerle birlikte malzeme üretmek üzere yeni endüstriyel ve araştırma alanlarının ortaya çıkmasına yol açacak olan hidrojen ekonomisi çevresel kirliliğin azaltılmasına katkıda bulunduğundan dolayı toplumlar için son derece gereklidir. Hidrojen ekonomisine geçiş yaşanılabilir bir çevre anlamında insanlığa büyük oranda fayda sağlamaktadır. İlaveten, orta doğu petrol rezervlerine olan ekonomik bağımlılığın azaltılmasına da katkısı vardır [21]. Günümüzde fosil yakıt kullanımına bağlı olarak toplumların karşılaştığı ekonomik sıkıntılar çok ciddi boyuttadır. Gelişmiş ülkelerin birçoğu hidrojen ekonomisine geçmeye çalışarak bu sıkıntıların giderilebilmesi için ciddi yatırımlar yapmaktadır.



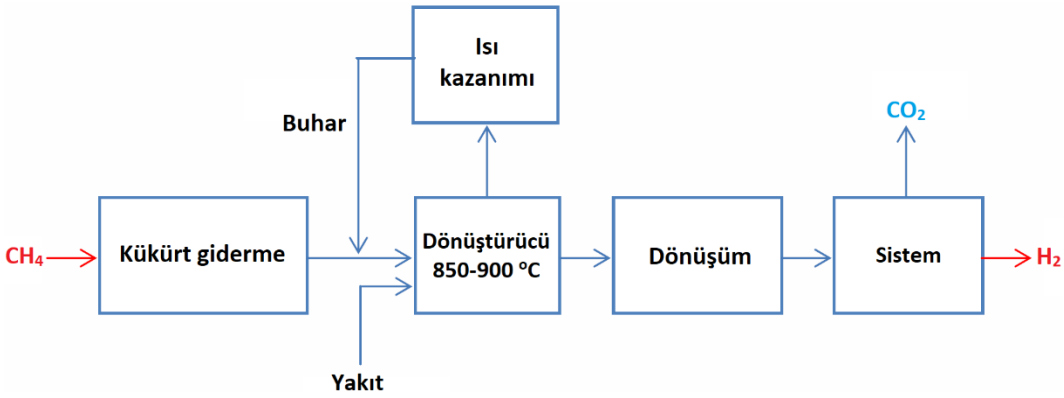
Şekil 3.3: Hidrojenin üretim ve taşıma süreçlerine ait şematik gösterim.

3.5. Hidrojen Üretim Yöntemleri

3.5.1. Metanın Buhar Dönüşümü

Katalitik dönüştürücü içerisinde uygun katalizör varlığında doğal gaz veya metan ihtiva eden gazların buhar ile reaksiyona sokulduğu hidrojen üretim sürecidir (Şekil 3.4). Endotermik özellik gösteren dönüşüm tepkimesi sonucunda yaklaşık olarak %70-75 oranında hidrojence zengin gaz karışımı oluşurken istenmeyen yan ürünler olarak, %2-6 oranında metan, %7-10 oranında karbon dioksit ve %7-10 oranında da karbon monoksit ortaya çıkar. Düşük sıcaklıkta yüksek verimde hidrojen üretilebilmesi özelliğinden dolayı sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Günümüzde kullanılan hidrojenin yaklaşık olarak yarısı doğal gazın buhar dönüşümü ile üretilmektedir [22]. Ancak, hidrojen ekonomisi açısından değerlendirildiğinde hidrojenin doğal gazın buhar dönüşümü ile eldesi sürdürülebilir bir yöntem değildir. Aşırı doğal gaz kullanımı sonlu rezervlerin tükenmesine ve jeopolitik açıdan dünyanın gerilmesine neden olabilir. İlaveten, doğal gazın hidrojene dönüştürülmesi sürecinde, doğal gazın direkt olarak yakılması sonucu gerçekleşen karbon monoksit ve karbon

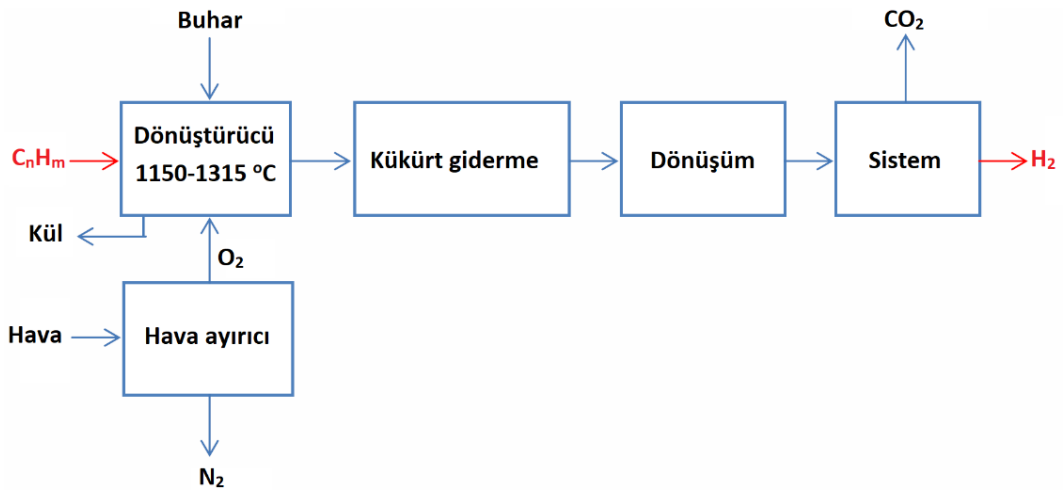
dioksit salınımlarına yakın değerlerde kirletici gazların oluşması çevresel açıdan büyük bir endişe oluşturmaktadır [23].



Şekil 3.4: Metan buhar dönüşüm sürecinin şematik gösterimi.

3.5.2. Hidrokarbonların Kısmi Oksidasyonu

Kısmi oksidasyon yöntemi, Hidrokarbonların oksijen ve buhar varlığında hidrojen ve karbon oksit türevlerine dönüşüm işlemidir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Hidrokarbonların kısmi oksidasyon sürecinin şematik gösterimi.

Yaklaşık 950 °C'de gerçekleştirilen katalitik süreçte metandan petrole kadar geniş bir girdi aralığında kısmi oksidasyon gerçekleştirilebilir. Katalitik süreçte ısı kontrolü yanma ile sağlanır. Katalitik olmayan oksidasyon ise 1150-1315 °C aralığında metan, ağır yağlar ve kömür de dahil olmak üzere hidrokarbonlar kullanılarak

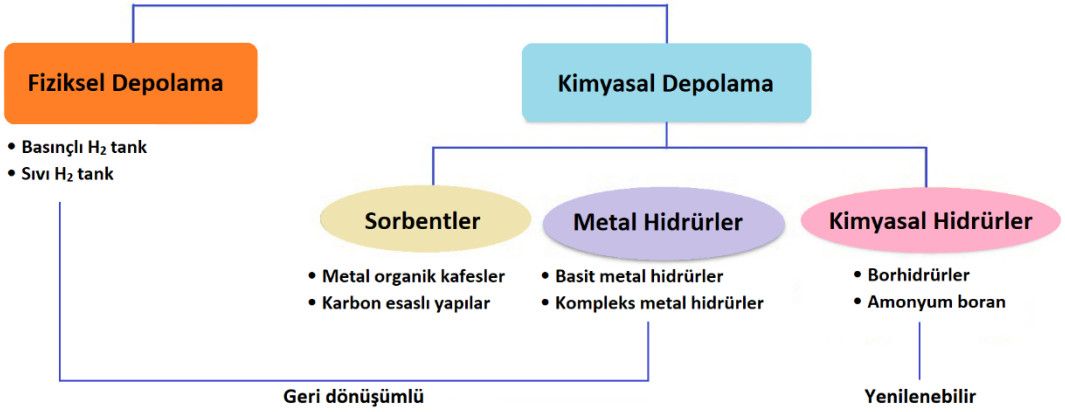
gerçekleştirilir. Sülfür giderme işleminden sonra besleme stokunu kısmen oksitlemek için saf oksijen kullanılır. Oksidasyon sürecinde yüksek sıcaklık değerlerine çıkılması, sistemin saf oksijenle beslenmesi, kükürt giderme işlemi ve düşük hidrojen üretim verimi yöntemin dezavantajlarındandır.

3.5.3. Suyun Elektrolizi

Elektroliz, su moleküllerinin bir elektrolizör cihazında elektrik kullanarak doğrudan hidrojen ve oksijen moleküllerine ayrışması sürecidir. Elektrolizör olarak, Potasyum hidroksit elketrolit (KOH) ve polimer membran elektrolitler yaygın olarak kullanılmaktadır. PEM elektrolizörleri KOH elektrolizörlerine kıyasla hidrojen üretim oranına açısından daha üstündür. Suyun elektolizi ile hidrojen üretimi prosesinde gerekli olan elektrik enerjisi rüzgar, hidroelektrik, güneş ve nükleer enerji kaynaklarından üretilebilir [22]. Elektroliz rekasiyonu sonucu saf hidrojen üretiminin yanısıra saf halde oksijende elde edilmektedir. Suyun elektrolizi ile saf halde hidrojen eldesi yaklaşık olarak 200 yıldır bilinmektedir. Ancak, yüksek maliyetli bir süreç olmasına ilaveten büyük ölçekte hidrojen üretim tesislerinin kurulumundaki zorluklar günümüz şartlarında kullanımını kısıtlamaktadır.

3.6. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin yakıt olarak kullanımında tercih edilmesindeki en önemli iki unsur sahip olduğu spesifik enerji değeri ve enerji yoğunluğudur. Ancak, hidrokarbonlara kıyasla hacimce daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu düşük yoğunluğundan dolayı hidrojenin depolama ve taşıma süreçlerinde birçok zorlukla karşılaşılmaktadır. Hidrojen enerjisinin yaygın olarak kullanılabilmesi için küçük hacimde yüksek miktarda depolama kapasitesine sahip hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen depolama yöntemleri; fiziksel veya kimyasal depolama olmak üzere iki ana başlıkta sıralanabilir. Hidrojen fiziksel olarak sıkıştırılmış gaz halde veya sıvılaştırılmış formda tanklarda depolanabilirken, kimyasal olarak yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin gözeneklerine sokularak veya metal hidrür ve kimyasal hidrürlerin yapısında depolanabilir. Hidrojen depolama yöntemlerine ait şematik gösterim Şekil 3.6'da verilmiştir [24].



Şekil 3.6: Hidrojen depolama yöntemleri.

3.6.1. Sıkıştırılmış Gaz Halde Depolama

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz halde depolanması günümüzde en çok kullanılan depolama yöntemidir. Bu yöntemde hidrojen, özel olarak üretilmiş alüminyum-çelik alaşım veya karbon kompozit yapısına sahip 50 litrelik silindirik tanklarda 20- 25 MPa basınç aralığında depolanır. Hidrojenin sıkıştırılarak yüksek basınçlı tankların içerisinde depolanması sırasında yakıtın enerji içeriğinin yaklaşık olarak %20'si kadarı harcanır. Sıkıştırılan hidrojen gazının doldurduğu hacim düşük yoğunluğundan dolayı oldukça büyüktür. Araştırmacıların genel hedefleri gelişen ileri teknolojinin kullanımı ile 70 MPa basınç değerlerine çıkılarak yeterince yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolamanın yapılabilmesidir [25]. Toyota ve Hyundai markalarının sırası ile Mirai ve Tucson modelleri 70 MPa basınç altında sıkıştırılmış hidrojen deposuna sahip araçlara örnek verilebilir. 122.4 L depo hacmine sahip Mirai modeli için menzil uzunluğu 500 km olarak belirtilmiştir [26]. 140 L depo hacmine sahip Tucson modelinin alabileceği maksimum menzil ise 426 km olarak bildirilmiştir [26]. Ancak, geliştirilen bu yeni sistemde yüksek basınç değerlerine çıkılmasına bağlı olarak standart benzinli araçlara kıyasla tank boyutlarının çok büyük olması güvenlik açısından düşündürücüdür.

3.6.2. Sıvı Halde Depolama

Hidrojen, atmosfer basıncında 20 K gibi düşük bir sıcaklıkta sıvı forma getirilerek termal olarak iyi izole edilmiş vakumlu tanklarda depolanmaktadır [27]. Sıvılaştırma işlemi, hidrojen atom veya moleküllerinin diğer elementlerle sıkı sıkıya bağlanmasını içerir. Sıkıştırılmış gaz tanklarında 0.03 kg/L depolanabilen hidrojen, sıvılaştırılmış halde sıvı hidrojen tanklarında 0.070 kg/L depolanabilmektedir [21]. Hidrojenin sıvı halde depolanması gravimetrik ve hacimsel açıdan daha verimli olduğundan, daha hafif ve daha dayanıklı tank malzemelerinin geliştirilmesi araştırmacıların odaklandığı önemli konulardan biri olmuştur. Ancak, toplam enerjinin yaklaşık %30-35'inin hidrojenin sıvılaştırılması için harcanması, tank malzemelerinin yüksek maliyetleri, mevcut güvenlik riskleri ve depolama tankının büyüklüğüne bağlı olarak %0.1'den %1'e değişen günlük buharlaşma kayıpları yöntemin dezavantajlarındandır [28, 29].

3.6.3. Hidrür Esaslı Depolama

Hidrür esaslı hidrojen depolama yöntemi metal, kompleks metal ve kimyasal hidrürler olmak üzere kendi içerisinde üç kısımda düşünülebilir. Hidrojenin metal hidrürlerin yapısında depolanması sürecinde, hidrojen tanecikleri hidrürün yapısında bulunan atomlar arası boşluklara yerleştirilir. Depolanan hidrojenin açığa çıkartılması için ısı verilmeli, yani enerji harcanmalıdır. Metal hidrürüler düşük hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmaları kullanımlarının önünde bir engeldir. Basit metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri yüksek sıcaklık değerlerine çıkılarak arttırılabilir. Yapılan bir çalışmada 2500 ^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda depolama kapasitesinin ağırlıkça %5-7 değerlerine ulaştığı belirtilmiştir [30].

Basit hidrürler ile karşılaştırıldığında, kompleks metal hidrürler ağırlıkça hidrojen depolama kapasitelerinin geliştirilmesi açısından daha elverişlidirler. Örneğin, sodyum alanata ($NaAlH_4$) ait ağılıkça %3-4 olan hidrojen depolama kapasitesi titanyum dop edilerek geliştirilmiş ve 450 ^{o}C'de ağırlıkça %7.4'e çıkartılmıştır [31]. Ancak, mobil sistemlerde kullanılabilirlik açısından elde edilen bu değer hala yeterli düzeyde değildir.

Hem basit hem de kompleks metal hidrürlere kıyasla ağırlıkça ve hacimce daha yüksek hidrojen kapasitesine sahip olmalarından dolayı alüminyum bor hidrür ($LiBH_4$), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) ve magnezyum bor hidrür ($Mg(BH_4)_2$) gibi kimyasal hidrürler araştırmacılar tarafından potansiyel hidrojen depolayıcılar olarak görülmüştür. İlaveten, hidrojenin herhangi bir depolama işlemine tabi tutulmadan ihtiyaç duyulduğu anda üretilerek kullanılabilir olması kimyasal hidrürlerin en büyük avantajıdır. Kimyasal hidrürlerden hidrojen üretimi, su ile doğrudan hidroliz veya termal ayrışma yoluyla olmak üzere iki mekanizma ile üretilebilir. Kimyasal hidrürlerin hidrolizi ile hidrojen üretimi pratik ve taşınabilir sistemler için en uygun olanıdır.

Yüksek hidrojen kapasitesinin yanı sıra hidroliz reaksiyonunun kontrol edilebilirliği, termodinamik olarak karalı olması gibi özellikler mobil sistemlerde hidrojen kaynağı olarak kullanılacak olan kimyasal hidrürün seçimi açısından önemlidir. Örneğin, ağırlıkça %18.5 hidrojen içeriğine sahip beyaz renkte bir hidrür olan $LiBH_4$, su ile düşük hızda reaksiyon vererek hidrojen açığa çıkartır. İlaveten, saf $LiBH_4$'den hidrojen üretimi 400 ^oC'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde gerçekleşen oldukça endotermik bir süreçtir [32]. Yüksek sıcaklık gereksinimi ve düşük hidroliz tepkime hızı $LiBH_4$'ün taşınabilir sistemlerde kullanımını kısıtlamaktadır. Kimyasal hidrürler içerisinde $NaBH_4$; yanıcı olmaması, hacimce ve ağırlıkça yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olması (ağ. %10.8), alkali ortamda kararlı halde depolanabilir olması, reaksiyon ısısının kontrol edilebilir olması ve hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan sodyum metaborattan ($NaBO_2$) geri dönüşümlü üretilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır. Toz veya granül halde bulunabilen, nem çekici özelliğe sahip beyaz renkli bir kimyasal olan $NaBH_4$, kuru hava ortamında 300 ^oC sıcaklık değerine kadar yapısal kararlılık gösterir. Vakum ortamında ise 400 ^oC sıcaklıkta kısmi yapısal bozulmalar görülmektedir. $NaBH_4$ çözeltilerinin raf ömrünü uzatmak için NaOH veya KOH gibi kimyasallar ilave edilerek alkali çözeltileri şeklinde depolanır. Normal saklama koşullarında ağırlıkça %12'lik alkaliniteye sahip $NaBH_4$ çözeltisinin yıllık ağırlıkça bozunma oranı % 0.1'den azdır.

4. İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

4.1. Giriş

İletken polimerler poliasetilenin 1970'lerde keşfi ile ortaya çıkmış nispeten yeni bir malzeme sınıfı olmasına rağmen istisnai özellikleri ve umut vadeden uygulama alanları ile son zamanlarda birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. İletken polimerler elektriksel, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle metallere benzeyen, sahip oldukları esneklik, dayanıklılık, işlenebilirlik ve mekanik özellikleri açısından polimerik özellik gösteren sentetik yapılardır. Çapraz bağlı aromatik bir yapıya sahip termoset özellik gösteren polipirol (PPy), polianilin (PAni) ve politiyofen (Pth), yaygın olarak kullanılan çözücülerde (örn, su, alkoller) çözünmemesi, alkali ortamda kararlı olması, düşük üretim maliyeti ve laboratuvar ölçeğinde kolaylıkla sentezlenebilmesi gibi nedenlerden dolayı iletken polimerler içerisinde, destek malzemesi olarak kullanımı açısından ön plana çıkan iyi birer adaydır. Destek malzemesinde aranan önemli özelliklerden bir tanesi yüzey morfolojisi ve sahip olduğu por dağılımıdır.

İletken polimerlerin yapısal özellikleri hazırlama yöntemi, reaksiyon süresi ve sentez sıcaklığına bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Polimer tozlarının yüzey morfolojisi, tanecik boyutu ve çapraz bağ yoğunluğu sadece sentez sırasında kullanılan oksitleyici ajanlar ve katkı maddelerinin türü ve miktarları optimize edilerek ayarlanabilir. Plazma polimerizasyonu, fotopolimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon veya kimyasal polimerizasyon iletken polimer sentez metotları arasında en yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [33]. Elde edilecek son ürün olan iletken polimerlerin kullanılacak alana yönelik yapısal özelliklerinin kontrol edilebilirliği açısından yaygın olarak başvurulan sentez yöntemi oksidatif polimerizasyon tekniğidir. Bu yöntem yalnızca polimer sentezi için farklı yollar sunmaz, aynı zamanda diğer sentez metotları ile şu anda mümkün olmayan büyük ölçekte toz halde polimer eldesi içinde olanak sağlar [34]. Oksidatif polimerizasyon tekniği ile iletken polimer sentezi sırasında $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $CuCl_2$, PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ gibi kimyasal oksidantlar yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla monomerleri aktif radikalik katyonik ara türlere dönüştürerek polimerizasyon sürecini başlatırlar. Fe(III) ve Cu(II) tuzları yaygın olarak kullanılan kimyasal

oksidantlardır. Geçiş metal ve tuzlarının sodyum borhidrürün hidrolizinde katalitik olarak aktivite gösterdikleri göz ardı edilmemesi gereken bir husustur. Kimyasal oksidant olarak metal tuzlarının kullanıldığı oksidatif polimerizasyon sonrası elde edilen toz haldeki çapraz bağlı polimerlerin gözeneklerinde eser miktarda da olsa kalabilecek metal kalıntıları sinerjik etki ile kullanılacak metal katalizörün aktivitesini değiştirebilir. Metal nanopartiküllerin katalitik aktivitesini tam olarak ölçebilmek için polimer sentezi sırasında yapısında metal içermeyen $(NH_4)_2S_2O_8$ kimyasal oksidant olarak tercih edilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak PPy, PAni ve Pth polimerleri sentezlenmiştir. Toz halde elde edilen iletken polimerler destek malzemesi olarak kullanılıp yeni tip heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Geliştirilen katalizörlerin katalitik aktivite testleri gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 4.1: İletken polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kullanılan Kimyasal	**M_A**(g/mol)	**Saflık** (%)	**Üretici firma**
Pirol (C_4H_5N)	67.09	98	Sigma Aldrich
Anilin ($C_6H_5NH_2$)	93.13	99	Sigma Aldrich
Tiyofen (C_4H_4S)	84.14	99	Sigma Aldrich
Nitrik asit (HNO3)	63.01	65	Riedel-de Haen
Perklorik asit ($HClO_4$)	100.46	70	Merck
Fosforik asit (H_3PO_4)	98.00	85	Merck
Amonyum per sülfat $(NH_4)_2S_2O_8$	228.19	98	Alfa Aesar
Heksadesil trimetil amonyum bromür ($CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$)	364.45	≥98	Alfa Aesar

Ticari olarak edinildikleri şekilde ekstra bir saflaştırmaya tabi tutulmadan iletken polimer sentezinde kullanılan kimyasallar Tablo 4.1'de verildiği gibidir. Polimer

sentezinde başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), yüzey aktif madde olarak heksadesil trimetil amonyum bromür (CTAB), monomer olarak pirol (Py), anilin (Ani) ve tiyofen (Th), dopant olarak nitrik asit kullanılmıştır.

4.2.2. Polipirol (PPy) Sentezi

PPy nanoparçacıkları literatürde bildirilen prosedürde [35] bazı modifikasyonlar yapılarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Genel olarak tipik bir sentezde 1500 ml 1 molar sulu nitrik asit çözeltisi içerisinde pirol monomeri (2 ml, 28.8 mmol) ile setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (9.1 g, 25 mmol) yüzey aktif maddesi manyetik karıştırıcı altında 5 ^{o}C'de üç saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Sıcaklığı önceden 5 ^{o}C'ye ayarlanmış olan 100 ml sulu amonyum persülfat çözeltisi (n_{Py}/n_{APS}: 1/1) hazırlanan karışıma tek seferde olacak şekilde ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon süresince tepkime sıcaklığı 5 ^{o}C'de sabit tutularak düşük molekül ağırlıklı çözünebilir ürünlerin oluşumunun önüne geçilmiştir. 12 saatlik polimerizasyon sonrasında elde edilen siyah renkli ürün süzülerek tepkimeye girmemiş monomer kalıntılarının giderilmesi için 18 saat boyunca etanol ile soksilet aparatı varlığında ekstrakte edilip 60 ^{o}C'de vakum altında kurutulmuştur.

4.2.3. Polianilin (PAni) Sentezi

300 ml 1 molar sulu nitrik asit çözeltisi içerisinde anilin monomeri (0.54 ml, 5.8 mmol) ile setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (1.82 g, 5 mmol) yüzey aktif maddesi manyetik karıştırıcı altında 5 ^{o}C'de üç saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Sıcaklığı önceden 5 ^{o}C'ye ayarlanmış olan 100 ml sulu amonyum persülfat çözeltisi (n_{Ani}/n_{APS}: 1/1) hazırlanan karışıma tek seferde olacak şekilde ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. 12 saatlik tepkime sonrasında elde edilen PAni tozları süzülerek 18 saat boyunca etanol ile soksilet aparatı varlığında ekstrakte edilip 60 ^{o}C'de vakum altında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen siyah renkli PAni tozları agat havanda öğütülüp şişelenip vakumlu desikatörde depolanmıştır.

4.2.4. Politiyofen (PTh) Sentezi

Tipik bir sentezde 500 ml lik üç boyunlu balon içerisinde 300 ml 1 molar nitrik asit varlığında (0.46 ml, 5.8 mmol) tiyofen monomeri ile setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (1.82g, 5 mmol) manyetik karıştırıcı altında 5 ^{o}C'de üç saat boyunca karıştırılarak süspansiyon karışım oluşturulmuştur. Elde edilen karışım ile aynı sıcaklığa sahip önceden hazırlanmış 100 ml amonyum persülfat çözeltisi hazırlanan süspansiyon karışıma tek seferde olacak şekilde ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. Başlatıcı ve monomer arasındaki stokiyometrik mol oranı n_{Pth}/n_{APS}: 1/1 olarak belirlenmiştir. 12 saatlik tepkime sonrasında elde edilen PTh tozları safsızlıkların uzaklaştırılması için süzülmüştür ve 18 saat boyunca etanol ile soksilet aparatı varlığında ekstrakte edildikten sonra 60 ^{o}C'de vakum altında kurutulmuştur.

4.3. Analitik Yöntemler

4.3.1. İnfrared Spektrometresi (F-TIR)

Sentezlenen polimerlerin IR spektrumları ATR kullanılarak bir Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi üzerinde 600-4000 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiştir.

4.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Analiz öncesi altın ile kaplanarak iletken hale getirilen örneklerin yüzey morfolojisi, 15 kV' da çalışan Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı büyütme oranlarında incelenmiştir.

4.3.3. BET Analizi (Brunauer-Emmett-Teller)

Nova 2200e, Quantachrome Instruments modeli ile 77 K sıcaklığında azot adsorpsiyon-desorpsiyon isotermlerinden yararlanılarak polimerlere ait BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı belirlenmiştir. BET analizi

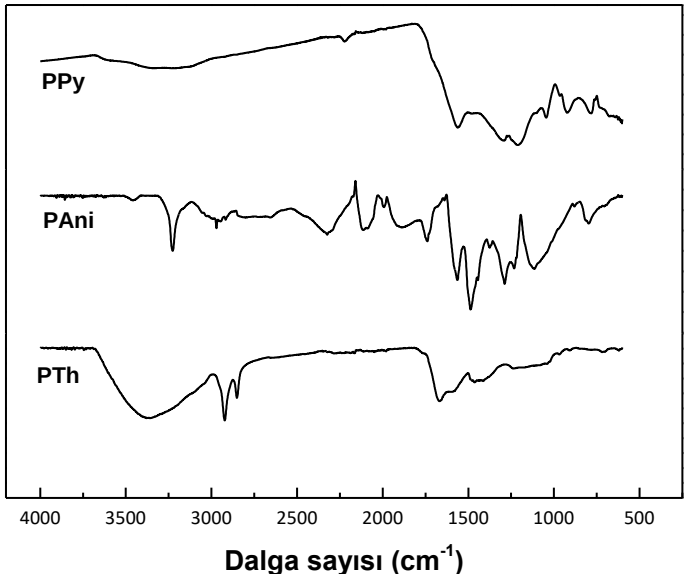
öncesinde tüm örnekler 423 K'de 18 saat süre ile gaz giderim işlemine (degassing) tabi tutulmuştur.

4.3.4. X-ışını Kırınım Desenleri (XRD)

Polimer tozlarının X-ışını kırınım analizleri Rigaku D/Max - 2200/PC X-ışınları difraktometresi ile 40 kV voltaj ve 50 mA akım ile 3°/dakika tarama hızında $2\theta=5–90^o$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde X-ışını kaynağı olarak Cu, Kα kullanılmıştır.

4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

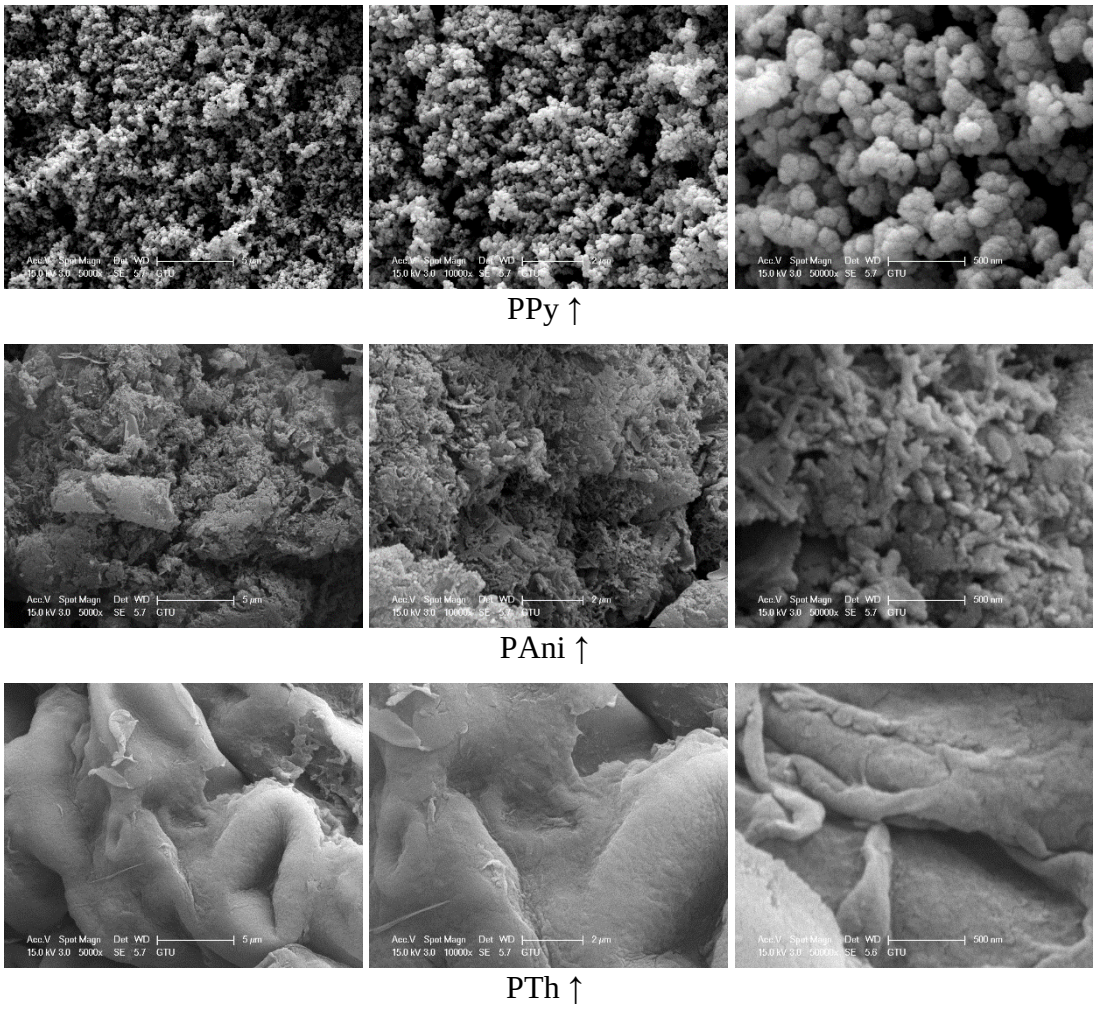
Sentezlenen polimerlere ait IR spektrumları, Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi üzerinde kaydedilmiştir. Şekil 4.1'de ATR kullanılarak elde edilen PPy, PAni ve PTh'e ait IR spektrumları verilmiştir. PPy'e ait Spektrum incelendiğinde (Şekil 4.1a) 3200-3450 cm^{-1} dalga aralığındaki bölgede N–H gerilmesine ait geniş absorpsiyon piki gözlemlenmiştir [35, 36]. 1564 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen spektrumdaki en şiddetli pik aromatik özellik gösteren pirolün halka gerilmesine karşılık gelmektedir [36]. 1294 ve 1044 cm^{-1}'de tespit edilen absorpsiyon pikleri =C–H düzlem içi titreşim ve düzlem içi deformasyon titreşimine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.1: PPy, PAni ve PTh destek malzemelerine ait FT-IR spektrumları.

783 ve 913 cm^{-1} de elde edilen pikler pirol halkasındaki C–H'ın düzlem dışı deformasyon titreşimine, 1203 cm^{-1}'de elde edilen pik C–N gerilmesine aittir [36, 37]. PAni örneğinden elde edilen spektrum (Şekil 4.1b) incelendiğinde sırası ile 1578 ve 1490 cm^{-1}'de kinoid ve benzenoid halkalarının C–C gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir [38]. 1288 cm^{-1}'de tespit edilen pik aromatik C–N gerilmesinden kaynaklanmaktadır [39]. 815 ve 1114 cm^{-1}'de gözlemlenen absorpsiyon pikleri 1,4 sübstitüe benzen halkasının düzlem içi C–H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [40, 41]. PTh'e ait spektrum (Şekil 4.1c) değerlendirildiğinde 3060 cm^{-1}'de tiyofen halkasının C–H gerilme titreşiminden kaynaklanan keskin absorbsiyon piki [42, 43], 1329 cm^{-1}'de ise C–C gerilme piki [44], 1490 ve 1441 cm^{-1}'de ise C=C simetrik gerilme pikleri gözlemlenmiştir [45]. Spektrumda 1031 ve 1115 cm^{-1}'de tespit edilen absorpsiyon pikleri düzlem içi aromatik C–H eğilme piklerine karşılık gelmektedir [44]. 784 cm^{-1}'de gözlemlenen spektrumdaki en şiddetli pik α-α bağlanmasına sahip 2,5-disübstitüe tiyofen halkalarının düzlem dışı C–H gerilmelerine karşılık gelirken [46], 690 ve 642 cm^{-1}'de absorpsiyon pikleri tiyofen halkasının C–S gerilmesinden kaynaklanmaktadır [46, 47]. Üç örnek için gözlemlenen FTIR spektrumları literatürde mevcut olan çalışmalar ile uyum göstermektedir.

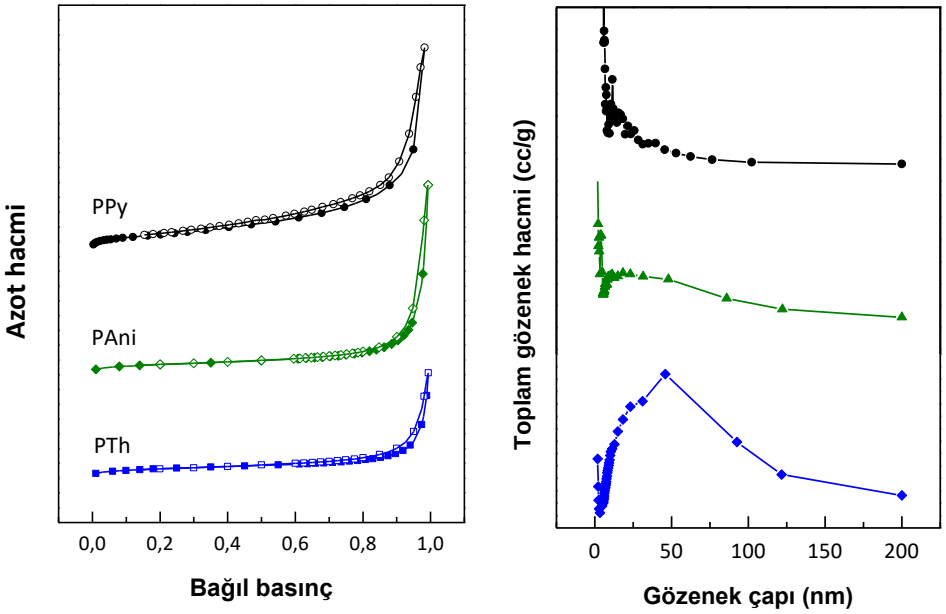
Sentezlenen polimerlerin yüzey morfoloji yüksek büyütme oranına sahip taramalı elektron mikroskobu varlığında analiz edilmiştir. 5k, 10k ve 50k büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde aynı tepkime koşullarında kimyasal polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenen polimerlerin farklı yüzey morfolojilerine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.2). PPy'nin yüzeyi benzer şekle sahip küresel özellik gösteren nanopartiküllerden oluşmaktadır. Saf PPy nanopartikülleri boyutsal olarak 50-100 nm gibi dar bir boyut aralığında değişiklik gösteren homojen ve düzenli bir yüzey sergilemektedir. PPy destek malzemesi nanopartiküller arası gözeneklerin mevcut olduğu poroz bir morfolojiye sahiptir. PAni örneğinden elde edilen SEM fotoğrafları incelendiğinde farklı şekillere sahip kısa fiber taneciklerin kümeleşmesinden oluşan bir yüzey görüntüsü tespit edilmiştir. Parçacık boyut dağılımı değişiklik göstermektedir. PTh'e ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde PPy ve PAni'e ait örneklerin analizi ile elde edilen SEM görüntülerinden çok farklı olarak partiküller arası boşlukların olmadığı, sıkı halde istiflenmiş, çamurumsu yapıda buruşuk bir yüzey morfolojisi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2: Polimer destek malzemelerine ait farklı büyütmede SEM görüntüleri.

Nano boyuttaki PPy, PAni ve PTh tozların Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile elde edilen izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.3'de verilmiştir. IUPAC sınıflandırmasına göre adosrbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplar esas alınarak üç gruba ayırmak mümkündür. Gözenek çapı 2 nm'den küçük ise mikro gözenekli, 2-50 nm aralığında ise mezo gözenekli ve 50 nm'den büyük ise makro gözenekli yapılar olarak tanımlanır. Hazırlanan tozların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri değerlendirildiğinde üç polimer örneğininde mezo/makro gözenek içeren malzemelerin adsorpsiyonunu ifade eden ve IUPAC sınıflandırmasına göre tanımlanmış BDDT (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) sınıflandırmasında yer alan Tip II izoterm şekli gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.3a). Örneklere ait gözenek boyut dağılımı grafiği incelendiğinde (Şekil 4.3b) polimerlerin ortalama por çapı değerlerinin mezo gözenekli yapıların varlığını gösteren 2-50 nm aralığında bulunması

gelişmiş mikro gözeneklere sahip olmalarının yanısıra ağırlıklı olarak mezo gözenekli yapıların mevcut olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.3: a) PPy, PAni ve PTh tozlarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri b) gözenek boyut dağılımı.

PPy, PAni ve Pth destek malzemelerine ait özgül yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama por çapı değerleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

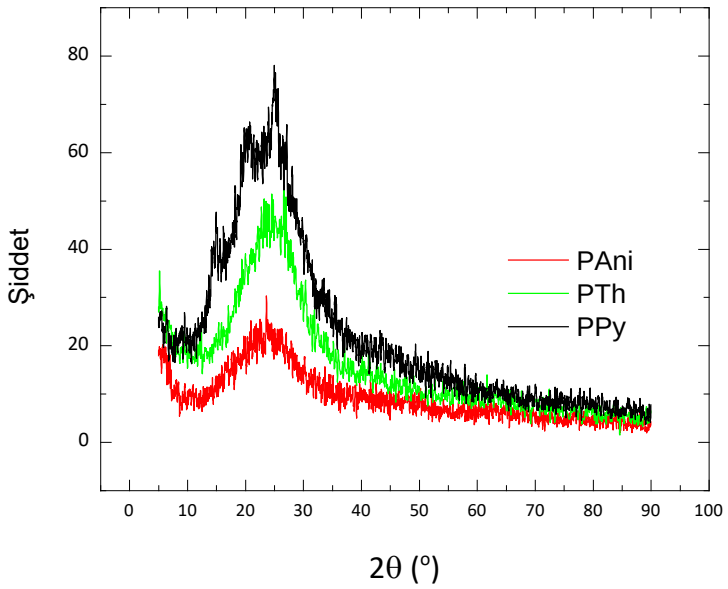
Tablo 4.2: PPy, PAni ve PTh tozların yapısal özellikleri.

Örnek	S_{BET} **(m²/g)**	V_t **(cm³/g)**	D_P **(nm)**
Polipirol	150.08	0.382	4.73
Polianilin	61.465	0.493	11.9
Politiyofen	4.6973	0.021	8.31

S_{BET}: BET yüzey alanı, V_t: Toplam gözenek hacmi
D_P: BJH Desorpsiyon ortalama por çapı (4V/A)

X-ışını kırınım desenleri (XRD) malzemelerin kristal yapılarının aydınlatılmasında büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden, maddelerin yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için XRD eğrileri incelenmektedir. XRD analizi, kristal fazların kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak analiz sırasında örnek ile etkileşime

giren X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için elde edilen kırınım eğrileri özgüldür ve bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Polimerlerin kristallik dereceleri yapısındaki atomların türüne ve dizilimlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. XRD spektrumunda yüksek şiddette gözlemlenen keskin ve düzgün piklerin varlığı yapının kristal özellikte olduğunu belirtir. Ancak, net olarak seçilemeyen yayvan ve düşük şiddetteki piklerin varlığı yapının amorf özellik göstermesinden kaynaklanır. Sentezlenen polimer destek malzemelerinin 3°/dk tarama hızında 5–90° aralığındaki X-ışını kırınımı eğrileri Şekil 4.4'de görülmektedir. X-ışını kırınımı eğrilerinden sentezlenen numunelerin amorf yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Amorf polipirole ait geniş karakteristik pik literatür ile uyumlu şekilde $2\theta=24.83^o$ bulunmuştur (Şekil 4.4a). PAni'e ait XRD spektrumu (Şekil4.4b) değerlendirildiğinde $10–30^o$ aralığında polimer zincirinin paralel ve dikey yöndeki periyodik özelliklerinden kaynaklanan karakteristik yayvan pik gözlemlenmiştir. XRD Spektrumunda $2\theta=19.34^o$ *ve* $2\theta=25.66^o$'de gözlemlenen iki tepe noktası kinoid ve benzenoid halka yapısının polimer zincirleri boyunca düzenli olarak tekrarlanıyor olmasından kaynaklanmaktadır ve amorf özelliğe sahip PAni'e kısmi de olsa kristalin özellik kazandırdığı düşünülmektedir [48]. Saf PTh'ın X-ışını kırınım deseni incelendiğinde amorf yapının baskın olduğu polimer örneklerinde görülen yayvan pik $12–30^o$ aralığında gözlemlenmiştir. Spektrumun iki tepe noktası olan $2\theta=17.56^o$ *ve* $2\theta=26.34^o$'de PTh'a ait karakteristik pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.4: PPy, PAni ve PTh X-ışını kırınımı eğrileri.

5. İLETKEN POLİMER DESTEKLİ RUTENYUM KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

5.1. Giriş

Günümüzde araştırmacıların yoğunlaştığı en önemli konulardan biri, küresel ısınma, asit yağmuru ve hava kirliliğine yol açan fosil yakıtların kullanımı ile elde edilen enerji yerine alternatif olarak temiz ve sürdürülebilir yeni enerji kaynakları bulmaktır. Tüm enerji kaynakları arasında temiz ve çevre dostu olması açısından hidrojen umut verici bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonu sonucu oluşan tek yan ürün çevre ve insan sağlığına herhangi bir zararı bulunmayan sudur. Hidrojen enerjisinin kullanıldığı yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Otomotiv endüstrisinde, askeri savunma teknolojisinde ve hibrid araçlarda enerji dönüştürücü sistemler olarak yakıt hücrelerinin yakın gelecekte artan bir şekilde kullanılması hedeflenmektedir. Başta Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMYP), Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) ve Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP) olmak üzere her biri kendi spesifik çalışma özelliklerine sahip birçok yakıt pili türü mevcuttur [49]. Taşınabilir sistemler ve mobil uygulamalar için en uygun olan yakıt hücresi sistemleri DMYP ve PEMYP türleridir. Ancak, DMYP PEMYP'ne kıyasla sera gazı emisyonu ve düşük enerji yoğunluğu gibi bazı dezavantajlara sahiptir [50]. Özellikle polimer elektron yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı, hızlı devreye girme, sıfır emisyon ve yüksek verimlilikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir [51, 52]. Ağırlıkça yüksek enerji yoğunluğuna ve ideal yanma verimliliğine sahip hidrojen PEMYP'de enerji taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır [53]. Ancak, hidrojenin güvenli bir şekilde depolanması ve taşınması, PEMYP'nin büyük ölçekte kullanılarak yaygınlaşması açısından aşılması gereken çok önemli bir konudur [54]. Hidrojen, gaz veya sıvı formlarında basınçlı tanklarda, karbon nanotüplerde, kimyasal bileşiklerde ve metal hidrürlerde (örneğin LiH, MgH_2) depolanabilir [55]. Tüm bu depolama teknikleri dikkate alındığında KBH_4, $LiBH_4$, $NaBH_4$ vb. gibi kompleks kimyasal hidrürler ortam sıcaklığı ve atmosfer basıncında katı bir biçimde hidrojenin depolanabildiği en uygun yöntem olduğu için hidrojen kaynağı olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [56]. Periyodik tablonun 1, 2 veya 3. gruplarında

yer alan Na, B veya Al gibi düşük ağırlıklı elementler çeşitli metal-hidrojen kompleksleri oluştururlar. Düşük ağırlıklarına ek olarak, metal atomu başına bağlayabildikleri yüksek miktardaki hidrojen atomu kapasiteleri bu elementleri ilginç kılmaktadır. Kompleks hidrürlerin yapısında bulunan hidrojen atomu genellikle merkezde bor veya alüminyum atomunun bulunduğu bir tetrahedron yapısının köşelerinde konumlanmıştır. $[BH_4]^-$ and $[AlH_4]^-$ gibi negatif yüklü anyonlar Li ya da Na gibi elementlerin katyonları ile birleşerek boratlar ve alanatları oluşturur. Alanatlar iki basamakta dehidrasyona uğrayarak ayrışırken, boratların ayrışması yalnızca yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Alkalin sodyum borohidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi;

- Düşük maliyet
- Ağırlıkça ve hacimce yüksek hidrojen yoğunluğu (%10,8)
- Alkali çözeltilerde kimyasal kararlılık
- Hidroliz tepkime ısısının kontrol edilebilirliği

gibi avantajlarından dolayı diğer kimyasal hidrürlere kıyasla daha çok tercih edilmektedir [57]. Katı haldeki sodyum bor hidrür nem çekici özelliğe sahiptir ve su ile temas ettiğinde düşük sıcaklıklarda bile kendi kendine hidrolize uğrayarak hidrojen gazı açığa çıkartır. Kendiliğinden hidroliz oranı sıcaklık ve pH değerine göre değişmektedir [58]. Sodyum bor hidrürün kendiliğinden hidrolize uğramasını geciktirmek veya engellemek amacı ile NaOH varlığında bazik sulu çözeltileri hazırlanarak depolanır. Uzun süreli depolama durumlarında düşük sıcaklık ve yüksek Ph değerlerinde bile katalizör kullanmadan eser miktarda dahi olsa hidrolize uğrayarak hidrojen açığa çıkmaktadır. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonun tek yan ürünü $NaBO_2$ oluşmaktadır. Suda çözünebilen özelliğe sahip bir bileşik olan sodyum metaborat, $NaBH_4$'ün geri dönüşüm sürecinde reaktant olarak kullanılmaktadır [59]. Ekzotermik özellik gösteren sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi eşitlik (5.1)'de verildiği gibidir.

$$NaBH_4 + (2+x)\ H_2O \rightarrow 4H_2 \uparrow + NaBO_2 \cdot xH_2O + ısı \qquad (5.1)$$

Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesinde kullanılan katalizörün türü ve bileşimi hidrojen üretim hızını (HGR) doğrudan etkilemektedir. Hidroliz tepkimesinden etkin şekilde hidrojen üretimi için özellikle Co, Ni ve Fe gibi geçiş metaller olmak üzere şimdiye kadar birçok katalizör geliştirilmiştir ve hidroliz prosesinde aktivite testleri gerçekleştirilerek çok kapsamlı şekilde incelenmiştir. Ancak, geçiş metal katalizörlerin gösterdikleri sınırlı aktivite sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesindeki kullanımlarını kısıtlamaktadır. Sentez yönteminin katalitik aktiviteye etkisini incelediğimiz bir önceki çalışmamızda destek malzemesi olarak farklı iki karbon türevi kullanılarak kobalt katalizörler geliştirilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı, çöktürme – indirgeme tekniği kullanılarak sentezlenen karbon siyahı destekli kobalt katalizörün kullanıldığı denemelerde elde edilmiş ve aktivasyon enerjisi 56.7 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır [60]. Metin ve ark. hidrojen fosfat ve poliakrilik asit stabilizatörleri kullanarak elektrostatik ve sterik stabilizasyonun kobalt katalizörlerin katalitik aktivitesine ve kararlılığına olan etkisini araştırdılar. Hidrojen fosfat stabilizörü varlığında geliştirilen kobalt katalizörün poliakrilik asit ile stabilize edilmiş formuna kıyasla hidroliz tepkimesi süresince daha kararsız olduğunu, hidrojen üretim hızı açısından ise daha yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğunu tespit ettiler [61]. Ortaya konan başka bir çalışmada Shih ve ark. alkali sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretimi için gözenekli yapıya sahip SiO_2'i destek malzemesi olarak kullanıp ferromanyetik metallare (Co, Ni, ve Fe) ait heterojen katalizörler sentezledi. Özdeş koşullarda gerçekleştirdikleri aktivite testlerinde katalizörlere ait hidrojen üretim değerlerini Co/SiO_2 > Ni/SiO_2 > Fe/SiO_2 olarak gözlemlediler [62]. Literatürde mevcut önceki çalışmalar sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesinde yüksek hidrojen üretim hızlarına Ru, Pd ve Pt gibi soy metal katalizörlerin katalizlediği hidroliz tepkimelerinde ulaşıldığını göstermektedir. Özellikle rutenyum temelli katalizörler ile en yüksek aktivite sonuçları elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimi titanyum dioksit (TiO_2) destekli Ru ve Pt esaslı bimetalik katalizörler kullanılarak araştırılmıştır. Farklı kompozisyonlarda geliştirilen bimetalik soy metal katalizörlerinin gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda hidrojen üretim hızlarının sırası ile Ru ~ Ru_2Pt_1> RuPt ~ Ru_1Pt_2> RuPd> RuAg ~ Pt> RuCu> PtAg olacak şekilde azaldığı bulunmuştur. En yüksek aktivite değeri 15.2 L min^{-1} g^{-1}(RuPt) hidrojen üretim hızı değeri ile Ru_2Pt_l/TiO_2 katalizörünün katalizlediği denemelerde elde edilmiştir [58]. Destek malzemesi kullanılarak geliştirilen heterojen yapıdaki rutenyum katalizörlerin desteksiz formlarına kıyasla daha iyi katalitik aktivite

gösterdiğini ve alkali özellikteki tepkime koşullarında diğer metallere kıyasla daha kararlı nano yapılar olduğunu belirten birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Liang ve arkadaşları iyileştirilmiş emdirme-indirgeme yöntemi ile grafit destekli rutenyum katalizörler sentezleyerek destek malzemesi kullanımının katalizörün aktifliği ve kararlılığı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Grafit destekli rutenyum katalizörün desteksiz haline göre daha kararlı olduğunu, 32.3 L min^{-1} g^{-1}_{Ru} hidrojen üretim oranı ile daha yüksek katalitik performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır [63]. Başka bir çalışmada, Zou ve arkadaşları $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen eldesinde destek malzemesi yapısının katalizörün hidrojen üretim hızına olan etkisini incelemek amacıyla toz ve küresel şekle sahip karbon türevlerini kullanarak destekli rutenyum katalizörler geliştirmişlerdir [64]. Toz karbonun destek malzemesi olarak kullanıldığı denemelerde daha yüksek hidrojen üretim hızına ulaşmışlardır. Bunun, kütle ve ısı transferinin toz karbon varlığında daha efektif olarak gerçekleşmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varmışlardır. Düşük yüzey alanı, homojen parçacık dağılımının sağlanamaması, termal kararsızlık ve ekzotermik hidroliz reaksiyonu sürecinde aktif fazların topaklanması desteksiz metal katalizörlere ait hidrojen üretim hızının düşmesine yol açan temel unsurlardır. Katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen bu problemlerin polimerler, metal oksitler, zeolitler ve karbon türevleri gibi spesifik yüzey alanına sahip kimyasal olarak inert destek malzemelerinin kullanımı ile giderilip yüksek hidrojen üretim hızlarına çıkılabilmesi birçok araştırmacının buluştuğu ortak payda haline gelmiştir.

Tez çalışmasının bu kısmında sodyum borohidrürün hidrolizinden etkin şekilde hidrojen üretmek için polipirol destekli rutenyum katalizörler geliştirilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin kinetiği farklı çalışma koşulları için ayrıntılı olarak incelenmiştir. Hazırlanan Ru/PPy nanokompozitler TEM, SEM, BET, XRD ve FT-IR gibi etkin teknikler ile karakterize edilmiştir. Aktivitesi en yüksek olan nano katalizörler tespit edilmiş ve bu katalizörlerin optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

5.2. Deneysel Çalışmalar

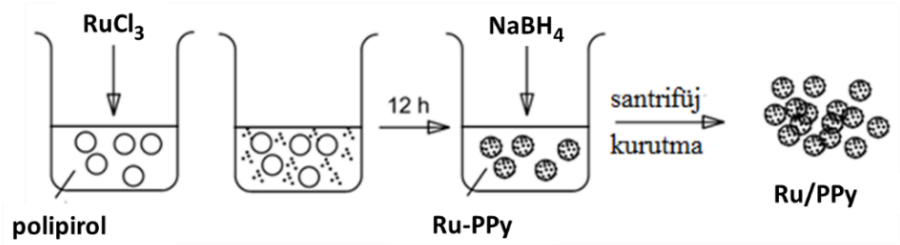
Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar ticari olarak edinildikleri şekilde ekstra bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bölüm 4'de belirtilen

iletken polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallara ek olarak tez çalışmasının bu kısmında katalizör hazırlanmasında metal kaynağı olarak rutenyum klorür trihidrat ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$, Alfa Aesar, 99.9%), hidrojen kaynağı ve indirgen madde olarak sodyum borohidrür ($NaBH_4$, Alfa Aesar, 98%) kullanılmıştır.

5.3. Polimer Destek Malzemesinin Sentezlenmesi

Aromatik yapıdaki çapraz bağlı polimer tozları (PPy, PAni ve PTh) bölüm 4'de belirtilen sentez prosedürü ile hazırlanarak rutenyum esaslı heterojen katalizörlerin geliştirilmesinde destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

5.4. Ru/X (X: PPy, PAni ve PTh) Katalizörlerin Sentezi



Şekil 5.1: Ru/X (X: PPy, PAni ve PTh) katalizörlerin sentezine ait şematik gösterim.

Rutenyum bazlı katalizörler, rutenyum klorürün destek malzemesine impregnasyonu ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi ile elde edilmiştir. Polimer destekli rutenyum katalizörlerinin sentezine ait şematik gösterim Şekil 5.1'de verildiği gibidir. Bu yöntemde öncelikle etüvde kurutulan 0.96 g polimer destek malzemesi 30 ml saf su ile karıştırılarak 5 dk ultrasonik prob altında muamele edilmiştir. Su içerisinde iyice dağıtılmış destek malzemesine rutenyum klorür çözeltisi (10.34 ml, 9.89 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 12 saat boyunca emdirmeye bırakılmıştır. Emdirme işleminden sonra santrifüj yardımıyla ayrılan katalizöre 0.1 M sulu $NaBH_4$ (0.075 g) çözeltisi buz banyosu altında damla damla ilave edilerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgenmenin tam olarak sağlanabilmesi için Ru/$NaBH_4$ oranı molce 1:5 olacak şekilde alınmıştır. Elde edilen katalizör bol miktarda saf su ile yıkanarak vakum ortamında 60 ^{o}C'de kurutulduktan sonra desikatörde saklanmıştır.

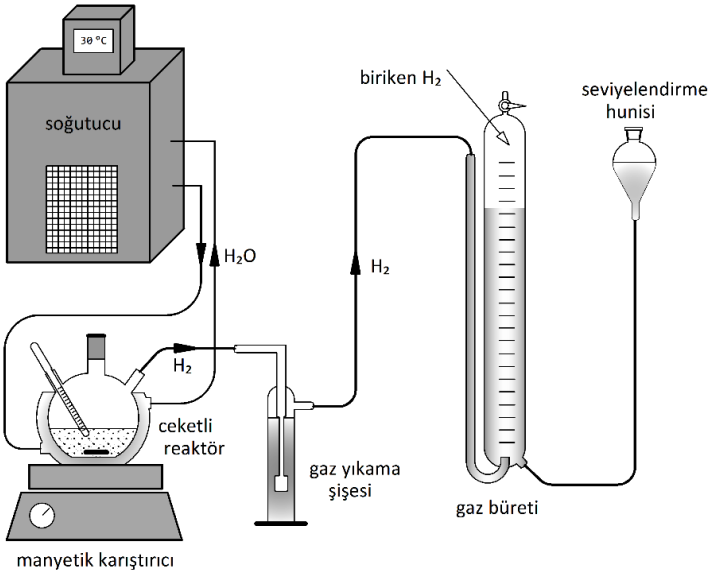
5.5. Hidrojen Üretim Testleri

Sodyum borhidrürün su ile hidrolize uğrayarak hidrojen ve sodyum metaborata dönüşüm oranı tepkime sıcaklığına ve çözeltinin pH'ına göre değişiklik göstermektedir. Belirli bir sıcaklıktaki $NaBH_4$ çözeltisinin yarı ömrü çözeltinin pH değerinin yükseltilmesiyle uzatılabilir. Kreevoy ve Jacobson [65]'a göre çözelti yarı ömrü eşitlik (5.2)'de verilen denklemle hesaplanabilir.

$$\log_{10} t_{1/2} = \mathrm{pH} - (0.034\,\mathrm{T} - 1.92) \tag{5.2}$$

Burada $t_{1/2}$ dakika cinsinden yarılanma ömrünü, T ise Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı ifade eder.

Sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek amacıyla Şekil 5.2'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Hidrojen üretim testlerine ait deneysel düzenek.

Bu düzenek yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için -30 ^{o}C ile 60 ^{o}C aralığında ceketten su sirkülasyonunu sağlayan kriyostata bağlanmıştır. Aktivite testleri su devridaimini düzenleyen soğutma termostatı ile donatılmış ceketli

üç boyunlu cam bir reaktör içerisinde 700 rpm'de manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tipik bir hidrojen üretim testinde, ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilmiş 10 mL sulu $NaBH_4$ (%5 ağ.) çözeltisi reaktöre yerleştirilerek soğutma termostat sıcaklığı 30 ^oC'ye ayarlanmıştır. 0.125g ağırlıkça %4 Ru/X (X: PPy, PAni ve PTh) ilavesi ile hidrojen üretim testleri başlatılmış olup gaz çıkışı sonlanıncaya kadar 1.5 dakikalık periyodlarda üretilen hidrojen gaz büretinden ölçülerek her bir deneme sırasında açığa çıkan toplam hidrojen hacmi gram katalizör başına tespit edilmiştir. Ayrıca, $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde katalizör performansını doğrudan etkileyen optimum metal yüzdesi, sıcaklık, NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonu gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiş ve tartışılmıştır.

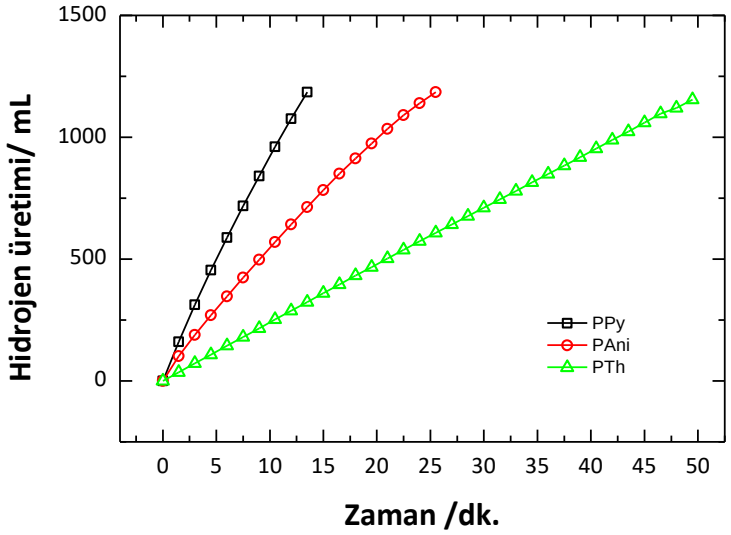
5.6. Analitik Yöntemler

Hazırlanan tozların X-ışını kırınım desenleri (XRD) Cu, Kα radyasyonu ile 40 kV ve 50 mA' de çalışan Rigaku D/Max - 2200/PC modeli kullanılarak 3°/dakika tarama hızı ile $2\theta=5–90^o$ aralığında belirlenmiştir. Geliştirilen katalizörlerin azot adsorpsiyon - desorpsiyon ölçümleri Nova 2200e, Quantachrome Instruments modeli ile sıvı azot kullanılarak -196 ^oC' de gerçekleştirilmiştir. PPy ve PPy destekli rutenyum katalizörünün yüzey alan değerleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile kısmi basınç (P/P_0) değeri 0.05 – 0.30 arasındaki adsorbsiyon verilerinden bulunmuştur. Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları Barrette-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak azot desorpsiyon izoterm eğrilerinden tayin edilmiştir. Toplam gözenek hacmi 0.99'luk bağıl basınçta adsorblanan sıvı azot hacmi olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisi ve elementel dağılımları, 15 kV'da çalışan Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Elde edilen tozların parçacık boyutu, 200 kV'de çalışan Tecnai G2 F20 S-TWIN geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile karakterize edilerek belirlenmiştir. Mikroskobik incelemeden önce toz örnekler 3 dk. boyunca alkol içerisinde sonikatör kullanılarak homojen bir şekilde dağıtılıp karbon kaplı bakır ızgaraya yerleştirilerek hazırlanmıştır. FTIR spektrumları, ATR kullanılan bir Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazında 600-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir.

5.7. Sonuçların Değerlendirilmesi

5.7.1. Ru/PPy, Ru/PAni ve Ru/PTh Katalizörlerin Performans Testleri

Destekli rutenyum katalizörlerin geliştirilmesinde uygun destek malzemesinin belirlenmesi için farklı iletken polimerler varlığında rutenyum esaslı yeni tip Ru/PPy, Ru/PAni ve Ru/PTh katalizörleri ilk kez bu tez çalışması kapsamında sentezlenerek sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi sürecinde kullanılmıştır. Üç farklı polimer destek malzemesinin rutenyum katalizörünün performansına olan etkisi incelenerek kendi içlerinde karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3).



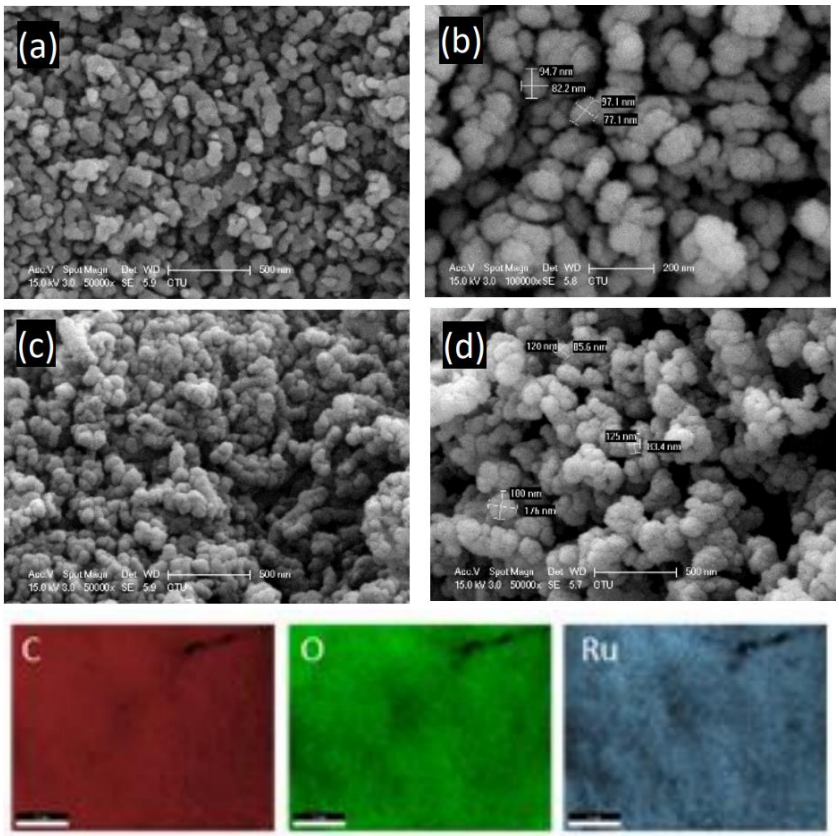
Şekil 5.3: Ru/PPy, Ru/PAni ve Ru/PTh katalizörlerinin aktivite karşılaştırması.

Katalitik aktivite denemelerinde aktif faz olan rutenyum miktarı polimer destekli katalizörler için 5 mg olacak şekilde belirlenmiştir. Farklı polimer malzemeleri ile desteklenen rutenyum katalizörlerinin gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda hidrojen üretim hızlarının Ru/PPy > Ru/PAni > Ru/PTh olacak şekilde sıralandığı tespit edilmiştir. En yüksek aktivite değerine PPy destekli rutenyum katalizörün kullanıldığı hidrojen üretim testinde ulaşılmıştır. Elde edilen aktivite sıralamasının katalizör sentezinde taşıyıcı olarak kullanılan destek malzemelerinin yapısal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Desteksiz rutenyum katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla rutenyum nanopartikülleri yüksek yüzey alanına sahip

gözenekli bir yüzey üzerine kaplanarak sentezleri gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi kullanımında ki temel amaç, metali spesifik yüksek yüzey alanına sahip bir taşıyıcı üzerinde homojen bir şekilde dağıtarak katalizörün kullanımı sırasında oluşabilecek partikül topaklaşmasının (aglomerasyon) önüne geçmektir. PPy, PAni ve PTh polimerlerine ait spesifik BET yüzey alanları sırası ile 150.08 m^2/g, 61.465 m^2/g ve 4.697 m^2/g olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). PAni ve PTh'a kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip PPy tozları, rutenyum nanopartiküllerinin daha homojen dağılmasını sağlar ve hidroliz sürecinde aktif faz ile $NaBH_4$ temasını arttırır. Bölüm 4'de verilen SEM analizi ile elde edilen polimerik malzemelere ait yüzey görüntüleri BET analiz sonuçları ile uyum içerisinde olup destekler niteliktedir. PAni destek malzemesi kısa boyutlu fiber taneciklerden oluşan dağınık bir yüzeye sahip iken PTh sıkı istiflenmiş gözeneksiz bir morfolojiye sahiptir. PPy ise ideal bir destek malzemesinde olması istenen partiküller arası boşlukların bulunduğu, düzenli ve gözenekli bir yüzeye sahiptir.

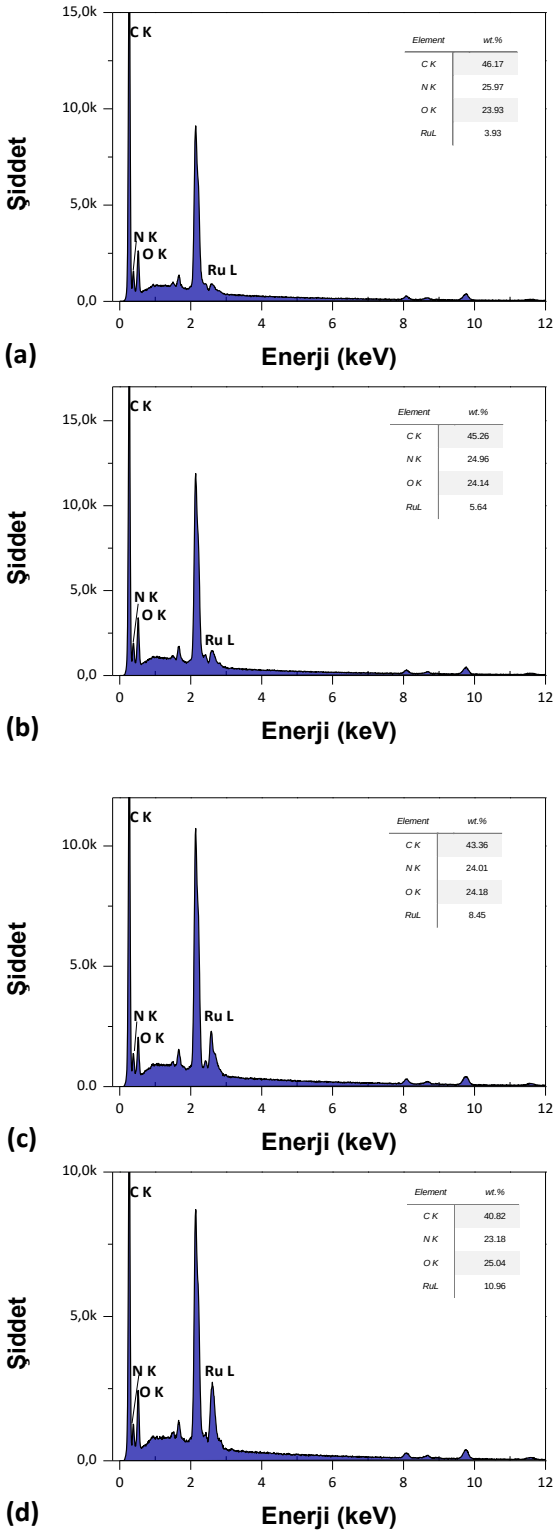
5.7.2 Katalizör Karakterizasyonu

Oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilen PPy destek malzemesinin ve emdirme-indirgeme yöntemi ile hazırlanan Ru/PPy katalizörlerinin yüksek büyütme altında taramalı elektron mikroskopu kullanılarak analiz edilen yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Yüzey etkin madde (CTAB) kullanılarak sentezlenen PPy tozları çapları 70 ila 100 nm gibi bir dar aralıkta değişiklik gösteren, küresel şekle sahip benzer topaklanma eğilimi gösteren nanopartiküllerin birleşmesinden oluşmuş gözenekli bir morfolojiye sahiptir. Sürfektant olarak CTAB'ın kullanılması ile saf PPy'ye ait partiküllerin aglomere olmasının önüne geçilip poröz yapıya sahip homojen bir yüzey elde edilmiştir (Şekil 5.4.a-b). Ayrıca, CTAB kullanımı parçacıkların biraraya gelerek büyüme ihtimalini azaltıp daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip PPy tozlarının elde edilmesini sağlamıştır. Rutenyum nanopartiküllerinin PPy destek malzemesi üzerine başarılı bir şekilde yüklenmesi PPy'nin yüzey morfolojisi üzerinde gözlemlenebilir bir değişime neden olmamıştır. Rutenyum ilavesinin olmadığı PPy tozlarının SEM analizi ile elde edilen yüzey morfolojisine benzer yapıya sahip nanometrik ölçekte küresel parçacıklardan oluşan gözenekli bir yüzey morfolojisi gözlemlenmiştir(Şekil 5.4.c-d).



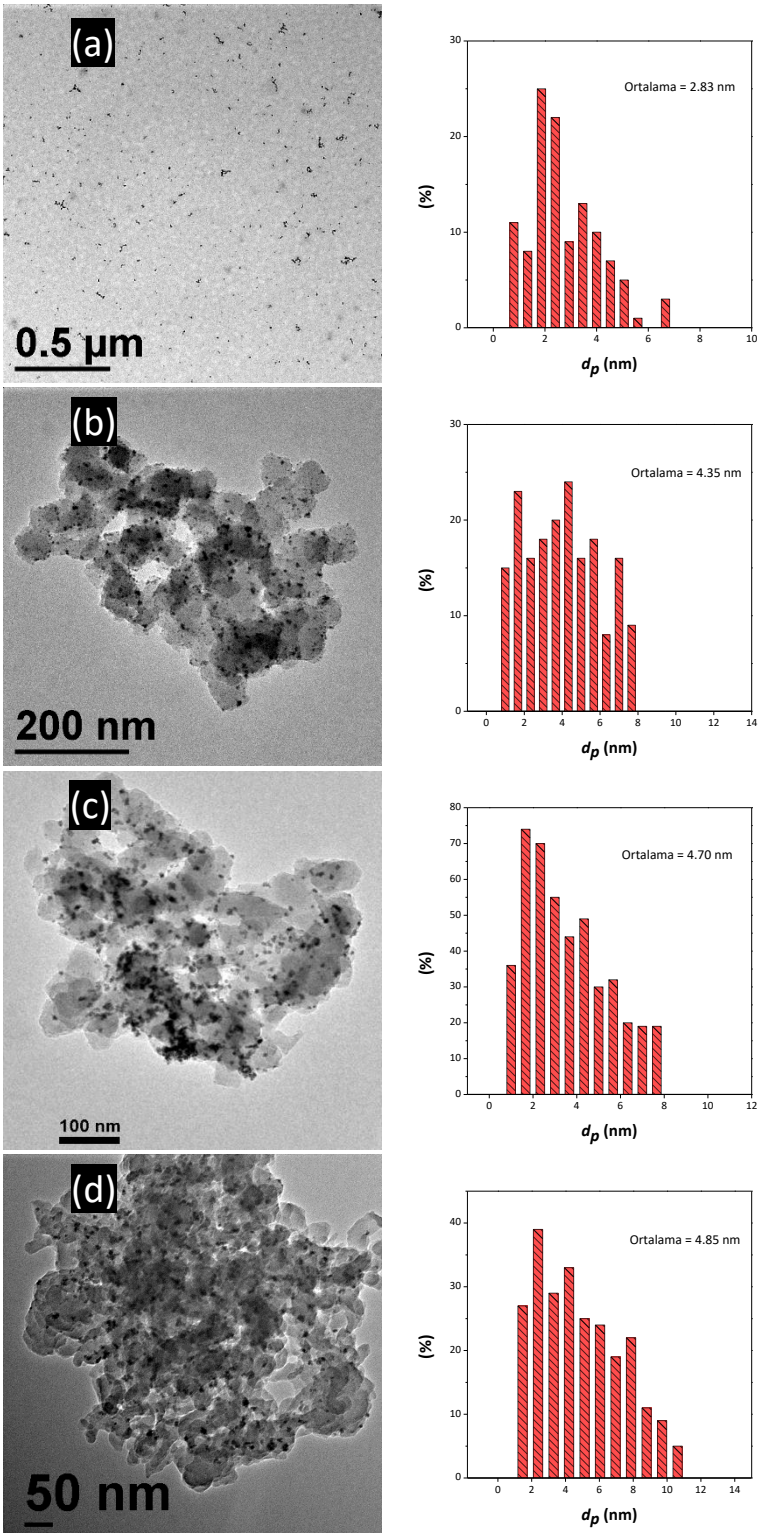
Şekil 5.4: Yüksek büyütme oranlarında saf polipirol ve destekli rutenyum katalizöre ait SEM görüntüleri ve element dağılım haritası.

Ağırlıkça farklı yükleme oranlarında (Ru: %4, %6, %8, %10) PPy destekli rutenyum katalizörlere ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumları (EDX) Şekil 3.3'de verilmiştir. EDX analizleri 50µm x 50µm ’lik bir alanın 2.5 µm'lik bir derinlikte taranması ile elde edilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde belirli enerji bölgelerinde, rutenyum (Ru), oksijen (O), azot (N) ve karbon (C) pikleri görülmektedir. Farklı rutenyum yüzdesine sahip katalizörlere ait kantitatif element analizi yapıldığında Şekil 4'deki grafiklerin iç kısmında yer alan sayısal değerler elde edilmiştir. Elemental analiz sonuçları rutenyum nanopartiküllerin istenilen yükleme oranına yakın bir oranda destek malzemesi PPy üzerinde başarılı bir şekilde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'de verilen element dağılım haritası ile tutarlılık içerisindedir. Dağılım haritası üzerinde beklenilenin dışında herhangi bir elemente ait emarenin bulunmaması geliştirilen katalizörün belirgin düzeyde istenmeyen bir safsızlık içermediğini göstermektedir.



Şekil 5.5: Ru katalizörlerine ait EDX spektrumları a) 4Ru/PPy, b) 6Ru/PPy, c) 8Ru/PPy ve d) 10Ru/PPy

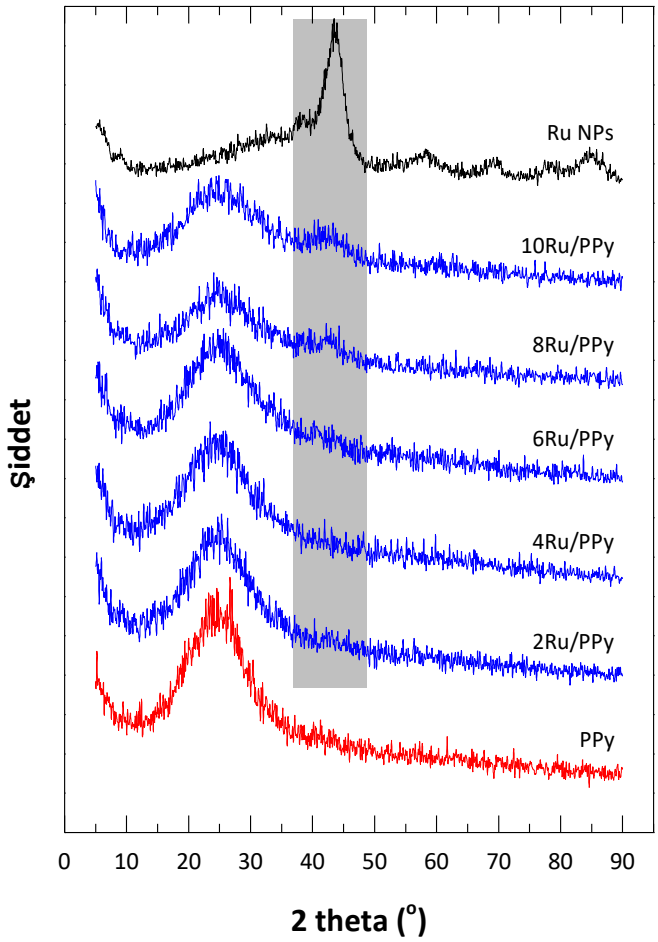
PPy destekli Ru katalizörlerinin katalitik aktivite öncesine ve sonrasına ait TEM görüntüleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6: Rutenyum nanopartiküllere ve katalizörlere ait TEM görüntüsü ve parçacık boyut dağılımı a) Ru NPs, b) 4Ru/PPy, c) 10Ru/PPy ve d) 4Ru/PPy-test sonrası.

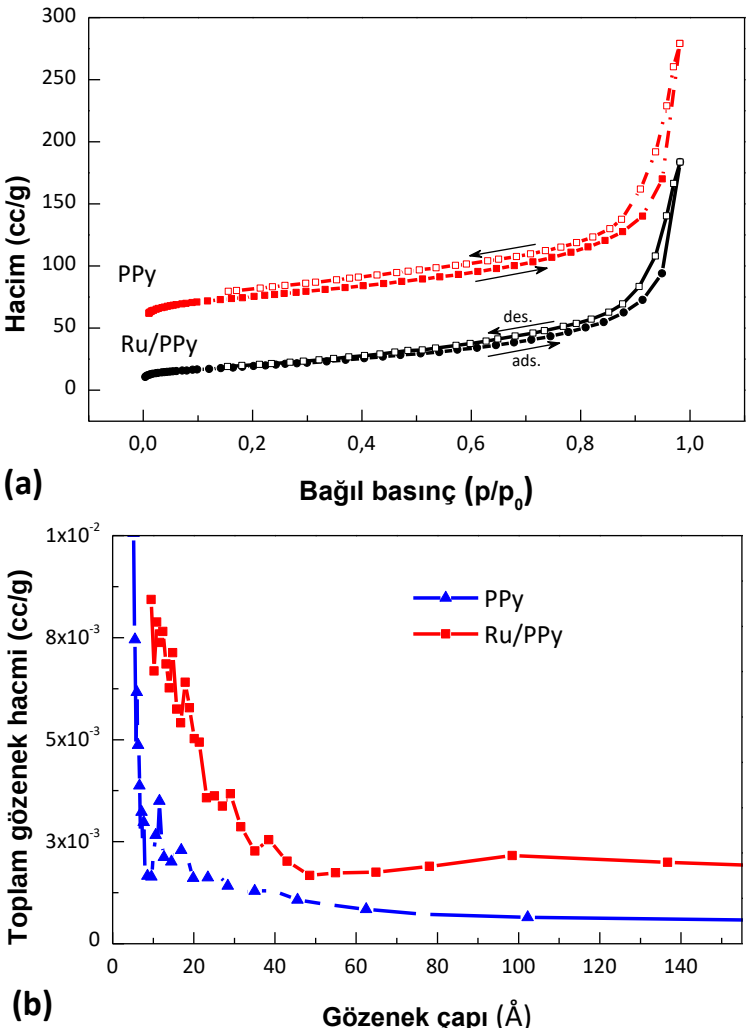
Desteksiz rutenyum nanopartiküllerin ortalama parçacık boyutu 2.83 nm bulunmuş olup karşılaştırma için ayrıca verilmiştir (Şekil 5.6.a). Rutenyum nanopartiküllerin (<5 nm) destek malzemesi üzerinde oldukça homojen bir dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Farklı yükleme yüzdelerinde elde edilen katalizörlerin parçacık boyut dağılımı incelendiğinde düşük yükleme yüzdesinde Ru nanopartiküllerinin ortalama büyüklüğü 4.35 nm olarak bulunmuşken yüksek yükleme yüzdesinde Ru nanopartiküllerinin ortalama büyüklüğü 4.70 nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.6.b-c). Buradan düşük yükleme yüzdesinde daha küçük parçacık boyutuna sahip rutenyum nanopartiküllerin elde edildiği buna bağlı olarak da daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Küçük parçacık boyutu yüksek yüzey alanının bir ölçüsüdür ve buda katalizörün yüksek katalitik etkinliğe sahip olmasını sağlar. Katalitik aktivite testleri sonrasında yıkanarak tekrar kurutulan katalizöre ait TEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 5.6.d), test sonrası yüzey morfolojisinde herhangi bir değişiklik olmadığı, emdirme indirgeme yöntemi ile başarılı bir şekilde yüzeye tutturulan rutenyum nanopartiküllerin hidrojen üretim testi sonrasında hala yapıda mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Sentez sonrası 4.35 nm olan ortalama rutenyum parçacık boyutunun art arda gerçekleştirilen beş hidrojen üretim testi sonrasında partiküllerin topaklanma eğilimi göstermesinden dolayı yaklaşık %10'luk büyüme ile 4.85 nm'ye ulaştığı tespit edilmiştir.

Saf polipirol, rutenyum nanopartikül ve ağırlıkça %2-10 arası metal yüklemesi yapılmış PPy destekli rutenyum katalizörlere ait X-ışını kırınımı ölçümleri 3°/dk tarama hızında 5–90° aralığında gerçekleştirilmiştir (şekil 5.7). X-ışını kırınımı eğrilerinden sentezlenen numunelerin amorf yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Amorf polipirole ait geniş karakteristik pik literatür ile uyumlu şekilde $2\theta=24.83^o$ bulunmuştur. Rutenyum nanopartiküle ait XRD deseni ICDD veri tabanından alınan 00-006-0663 PDF kart numaralı hekzagonal rutenyuma ait olan desenle uyum içerisindedir. Polipirol destekli rutenyum katalizörüne ait X-ışını kırınımı eğrisi incelendiğinde düşük metal yükleme yüzdesi ve homojen dağılımdan dolayı ağırlıkça %6 metal yüklemesinin altındaki değerlerde rutenyum metaline ait herhangi bir spesifik pik (38.4, 43.5, 58.4 ve 69.1) olmadığı, amorf polipirol ile benzer kırınım desenine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Metal yükleme oranını ağırlıkça %6 – %10 aralığında ise $2\theta=43.5^o$'de rutenyum nanopartiküllerine ait karakteristik pik gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7: Polipirol ve Ru/PPy X-ışını kırınımı eğrileri.

PPy ve Ru/PPy nanoparçacıklarının -196 °C'de gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile elde edilen izoterm eğrileri Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Her iki örnek de geniş gözenek boyutu dağılımına sahip mezo/makro-gözenekli malzemelerin karakteristik özelliklerine ait olan Tip IIb izoterm şekli göstermektedir (Şekil 5.8.a-b). Desorpsiyon izoterm eğrisinin histerisis döngü göstermesi kapiler yoğuşmanın porlar içerisinde olduğunun bir göstergesidir. P/P_o değerinin 0.4'ten büyük olduğu kısmi basınç değerlerinde görülen bu histerisis döngü H3 tip olarak isimlendirilir ve bu da slit şekilli gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Rutenium parçacıklarının PPy destek malzemesi yüzeyinde sabitleştirilmesinden önce, 0.05-0.3 kısmi basınç aralığında BET eşitliğine göre 150.08 m^2/g olarak hesaplanan yüzey alanı, metal yükleme sonrası 68.2 m^2/g' a düşmüştür. Yüzey alanındaki bu belirgin azalmanın rutenyum nanopartiküllerin polipirol gözeneklerine yerleşmesi ve gözenek hacminin azalmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.8: a) PPy ve Ru/PPy nanoparçacıklarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri, b) PPy gözenek boyut dağılımı.

BJH yöntemi ile elde edilen ortalama gözenek çapı değerlerinin 4.70 nm (PPy) ve 9.49 nm (Ru/PPy) olması numunelerin mezo-gözenekli olduğunu desteklemektedir. PPy ve Ru/PPy nanoparçacıklarının yapısal özelliklerine ait parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: PPy ve Ru/PPy tozlarının kimyasal ve yapısal özellikleri.

Örnek	**Ru (% ağ)[a]**	**S_{BET} (m²/g)**	**V_t (cc/g)**	**D_P (nm)**
Polipirol	–	150.08	0.382	4.73
Ru/PPy	3.93	68.21	0.284	9.49

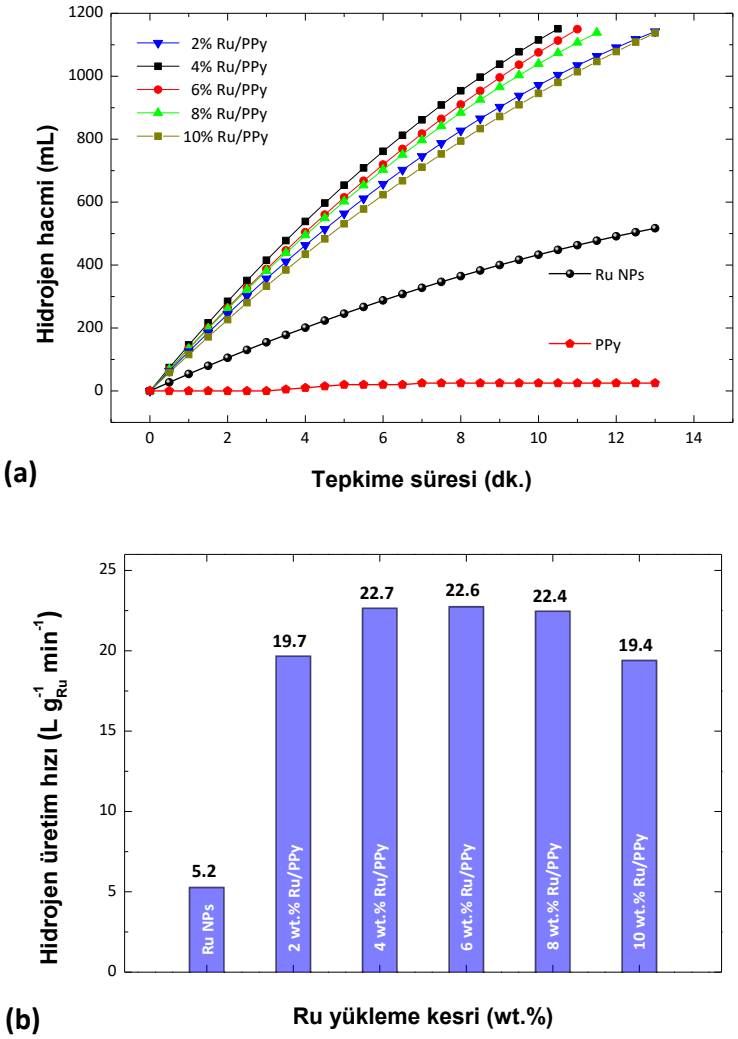
a: EDX ölçümleri ile elde edilen Ru miktarı

S_{BET}: BET yüzey alanı, V_t: Toplam gözenek hacmi

D_P: BJH Desorpsiyon ortalama por çapı (4V/A)

5.7.3 Optimum Rutenyum Yükleme Miktarının Belirlenmesi

Farklı metal yükleme oranlarına sahip katalizörlerin eşdeğer miktarda rutenyum içeren örneklerine ait hidrojen üretim hızları Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Heterojen katalizör hazırlamada taşıyıcı olarak kullanılması düşünülen bir malzemede olması gereken en önemli özelliklerden birisi uygulanacak olan proseste herhangi bir aktivite göstermemesidir.



Şekil 5.9: a) Ru yükleme miktarının hidrojen üretim hacmine olan etkisi (Ru: sbt. 5 mg), b) Farklı rutenyum yükleme oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları.

Bir gram PPy destek malzemesi varlığında hidrojen üretim testi gerçekleştirildiğinde sodyum borhidrürün hidrolizinde herhangi bir aktivite göstermediği saptanmıştır. Farklı rutenyum yükleme oranlarına sahip tüm PPy destekli katalizörler varlığında elde edilen hidrojen üretim oranları eşdeğer miktarda rutenyum

içermelerine rağmen desteksiz rutenyum nanopartikül varlığında elde edilen hidrojen üretim oranına kıyasla belirgin derecede yüksektir (Şekil 5.9.a). Optimum rutenyum yükleme miktarı ağırlıkça %4 ila %8 arasında tespit edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı ağırlıkça %4 rutenyum içeriğine sahip katalizör varlığında, 22.74 L min^{-1} g_{Ru}^{-1} olarak bulunmuştur. Düşük rutenyum yüklemesine sahip (ağ. %2) katalizör kullanılarak gerçekleştirilen aktivite denemelerinde $NaBH_4$ hidrolizi için gerekli olan yeterli miktarda aktif merkez oluşmamasından dolayı düşük hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Öte yandan, Rutenyum yükleme oranını ağırlıkça %8'in üzerine çıkartıldığı denemelerde düşük rutenyum yüklemesinde elde edilen sonuçlara benzer şekilde aktivitenin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.9.b). Katalizör performansındaki bu düşüşün yüksek yükleme oranında rutenyum nanopartiküllerin topaklanarak daha büyük partiküller oluşturması sonucu homojen dağılımı sınırladığı, buna bağlı olarak da hidroliz tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli aktif bölge sayısının azalarak düşük hidrojen üretim hızına yol açtığı düşünülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, NaOH ve $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisinin incelendiği sonraki çalışmalar optimum olarak belirlenen %4 rutenyum içeriğine sahip katalizör varlığında test edilmiştir.

5.7.4. Optimum NaOH Konsantrasyonunun Bulunması

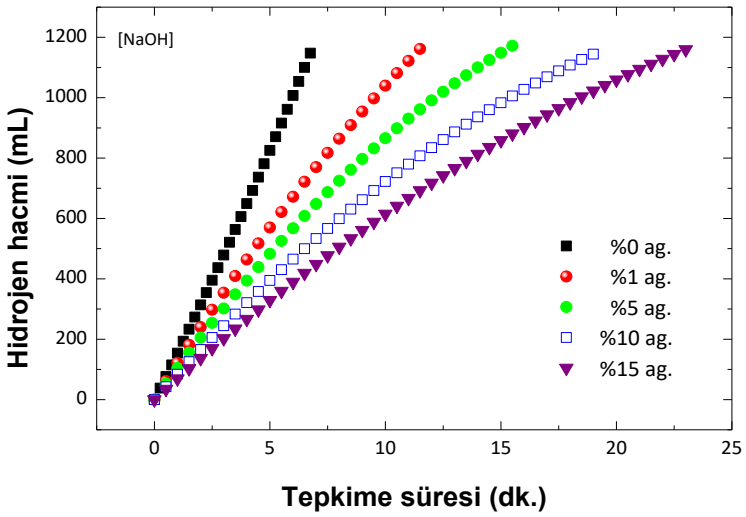
$NaBH_4$ sulu stok çözeltileri hazırlanırken su ile hidrolizini engellemek için inhibitör özellik gösterdiğinden dolayı NaOH'li alkali çözeltileri hazırlanır. NaOH ilavesinin kullanılan metalin türüne bağlı olarak katalitik aktiviteye olumlu yada olumsuz etkisi mevcuttur. $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretiminde soy metal olmayan Co, Ni ve Fe gibi geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı birçok çalışmada, NaOH konsantrasyonunun belirli bir değere kadar artışı ile hidrojen üretim hızının artığı belirtilmiştir [66, 67]. Hidroliz prosesinde etkin metal olarak rutenyumun kullanıldığı çalışmalarda ise NaOH konsantrasyonunun artışının hidrojen üretim hızı üzerine olumsuz etki yaptığı gözlemlenmiştir [68]. Negatif etki mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, daha önce Amendola ve diğerleri tarafından belirtildiği gibi, su ve OH^- etileşiminin $NaBH_4$'ün hidrolizi için gerekli su miktarını azaltması ile açıklanabilir [69]. Literatürde bulunan tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi için 0.125 gram %4 Ru/PPy katalizör

varlığında, reaksiyon sıcaklığı (30 ^{o}C) ve $NaBH_4$ konsantrasyonu (ağ. %5) sabit tutularak farklı NaOH konsantrasyonlarında (ağ.% 0, 1, 5, 10 ve 15) katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilere ait pH değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: Farklı NaOH konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilere ait pH değerleri.

$NaBH_4$ (% ağ.)	**NaOH (% ağ.)**	**pH**	**T (K)**
5	0	9.54	295
5	1	12.62	295
5	5	13.00	295
5	10	13.09	295
5	15	13.10	295

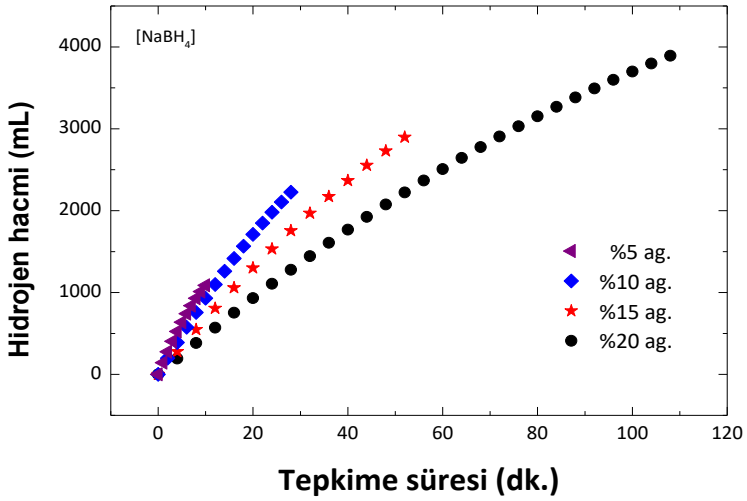
Hidrojen üretim test sonuçları değerlendirildiğinde NaOH konsantrasyonunun ağırlıkça %0' dan %15'e kademeli olarak artışı ile birlikte hidrojen üretim hızının 36.4 L $min^{-1}g_{Ru}^{-1}$ değerinden 10.4 L $min^{-1}g_{Ru}^{-1}$ değerine görünür şekilde düştüğü belirlenmiştir (Şekil 5.10). En yüksek aktiviteye (36.4 L $min^{-1}g_{Ru}^{-1}$) NaOH ilavesinin olmadığı (ağ. %0) deneysel çalışmada ulaşılmış olmasına rağmen sodyum bor hidrürün kendi kendine hidrolize uğramasını engellemek adına sonraki denemelerde ikinci en yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği ağırlıkça %1 NaOH ile stabilize edilmiş sodyum borhidrür çözeltileri hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.10: NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

5.7.5. $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonu hidrojen üretimi açısından yüksek enerji yoğunluğu anlamına gelmektedir. Ancak, $NaBH_4$ konsantrasyonunun belirli bir değerin üstünde olması, katalitik hidroliz işlemini olumsuz yönde etkileyebilir. $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisinin incelendiği denemeler 0.125 gram %4 Ru/PPy katalizör varlığında, reaksiyon sıcaklığı (30 ^oC) ve NaOH konsantrasyonu (ağ. %1) sabit tutularak farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında (ağ.%5, 10, 15 ve 20) gerçekleştirilmiştir. $NaBH_4$ konsantrasyonunun ağırlıkça %5'den % 20'ye artması ile birlikte hidrojen üretim hızının negatif yönde etkilenerek 22.74 L $min^{-1}g_{Ru}^{-1}$ değerinden 8.96 L $min^{-1}g_{Ru}^{-1}$ değerine düştüğü saptanmıştır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11: $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

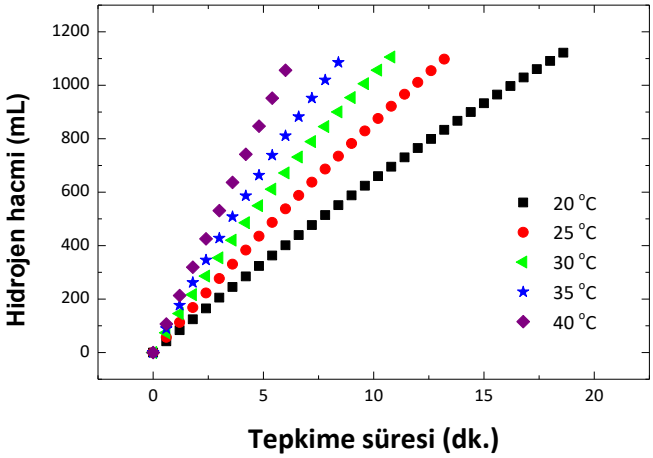
Hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen gazı üretiminin yanında yan ürün olarak $NaBO_2$ da oluşmaktadır. Oluşan $NaBO_2$, $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ ve $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ olmak üzere iki ana formda kristallenmektedir. Doygunluğa ulaşmış $NaBO_2$ çözeltisi 54 ^oC'nin altındaki sıcaklık değerlerinde tetrahidrat formunda kristalleşirken bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde dihidrat formunda kristalleşir [70]. Çözünürlüğü nispeten düşük olan $NaBH_4$'ün (25 ^oC'de 55g/100 mL H_2O) hidrolizi sonucu kendisinden daha düşük çözünürlüğe sahip olan $NaBO_2$ (25 ^oC'de 28g/100 mL H_2O) yan ürün olarak oluşmaktadır. Yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonlarında hidroliz reaksiyonu süresince daha fazla $NaBO_2$ oluşur ve çözünürlük limitine ulaşılmasıyla birlikte çökelme gerçekleşir [71]. Çözelti sıcaklığının 105 ^oC'ye kadar arttırılması ile birlikte $NaBO_2$

çözünürlüğü artarken bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde azalmaya başlar. Ağırlıkça %5'in üzerinde ki $NaBH_4$ konsantrasyonlarında hidroliz reaksiyonunun yan ürünü olan hidrate $NaBO_2$'ın daha fazla oluşması, $NaBH_4$'ün hidrolizi ve çözünmesi için gerekli miktarda suyun giderek azalmasına yol açmaktadır. Artan yan ürün konsantrasyonuna bağlı olarak artan çözelti vizkozitesi reaktanlar ile katalizör yüzeyi arasındaki kütle transferini yavaşlatmakta ve bu durum hidrojen üretim hızının düşmesine neden olmaktadır.

5.7.6. Reaksiyon Sıcaklığının Katalitik Aktiviteye Olan Etkisinin İncelenmesi

$NaBH_4$ ün hidroliz tepkimesi egzotermik özellik gösterdiğinden dolayı katalitik aktivite testleri sırasında reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerine etkisi büyüktür. Önceki kısımlarda belirlenen optimum $NaBH_4$ ve NaOH konsantrasyonları dikkate alınarak, ağırlıkça %1 NaOH ile stabilize edilmiş 10mL %5 $NaBH_4$ çözeltisi kullanılarak 0.125g %4 Ru/PPy katalizör varlığında beş derecelik arttırımlar ile 20-40 ^oC sıcaklık aralıklarında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sıcaklık değerlerinde katalizörlere ait performans testlerinin minumum hata ile gerçekleştirilebilmesi için çözelti sıcaklığının ± 0.5 ^oC hassasiyette kontrol edilmesine olanak sağlayan krisyostat kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre reaksiyon sıcaklığı artışının katalizör performansı üzerinde olumlu yönde etkisi mevcuttur, tepkime sıcaklığının yükselmesi ile hidrojen üretim oranı önemli ölçüde yükselmiştir (Şekil 5.12). 20 ^oC'de gerçekleştirilen aktivite testinde hidrojen üretim hızı 15.5 L dk^{-1} g_{Ru}^{-1} olarak hesaplanırken, 40 ^oC'de ise yüksek miktarda artış göstererek 44.9 L dk^{-1} g_{Ru}^{-1} olarak bulunmuştur. Sıcaklık etkisinin incelendiği sonuçlar değerlendirildiğinde, reaksiyon ısısının kontrol edilebilirliği sağlanabildiği takdirde hidroliz tepkimesinin ekzotermik özellik göstermesi yüksek hidrojen üretim hızlarına çıkılabilmesi açısından önemli bir avantaj sağlayabileceği açık bir şekilde ifade edilebilir. Ayrıca, doğrusal bölgedeki eğim değerinin tepkime süresi boyunca artması geliştirilen Ru/PPy katalizörün stabil katalitik etkinliğe sahip olduğunu ifade eder. Hidrojen üretim oranının zamandan bağımsız olarak sabit olması hidroliz reaksiyonunun sıfırıncı dereceden olduğunu göstermektedir. Geliştirilen katalizörün katalitik etkinliğinin literatürde mevcut olan diğer sonuçlarla karşılaştırabilmesi için

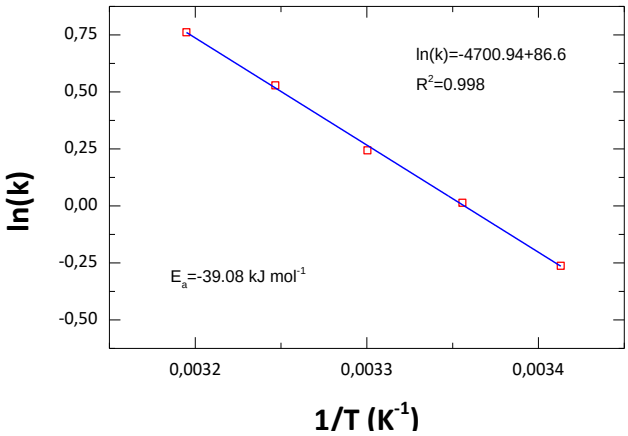
eşitlik (5.3)'de verilen Arrhenius Denklemine göre, Ru/PPy katalizörüne ait farklı sıcaklıklardaki (20-40 °C) hidrojen üretim hızları k (L dk^{-1} g_{Ru}^{-1}) kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 5.12: Reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \tag{5.3}$$

k; hidrojen üretim hızı, k_0; hız sabiti (ml dk^{-1} g^{-1}), Ea; aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), R; ideal gaz sabiti (8.3143 kJ mol^{-1} K^{-1}) ve T; reaksiyon sıcaklığı (K).



Şekil 5.13: PPy destekli Rutenyum nanopartikülleri ile katalizlenmiş $NaBH_4$ hidrolizine ait Arrhenius eşitliği.

ln k ya karşı çizilen mutlak sıcaklık (1/T) grafiğinden (şekil 5.13) elde edilen eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi 39.08 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

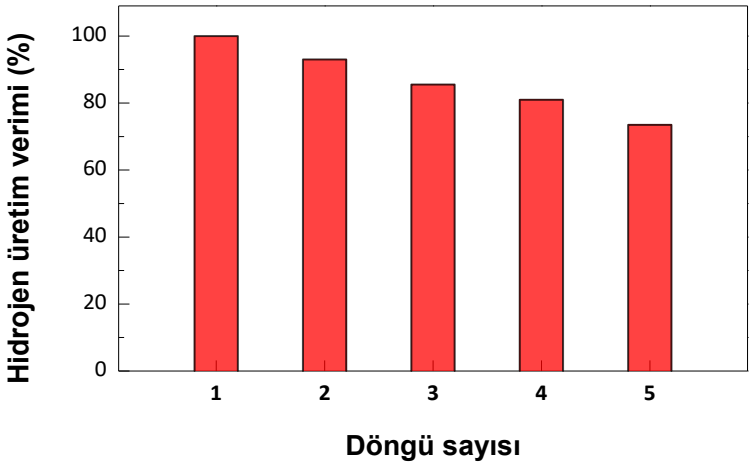
Tablo 5.3: Ru/PPy katalizörüne ait hidrojen üretim hızının literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılması.

Katalizör	**E_A (kJ/mol)**	**Sentez metodu**	**Reaksiyon şartları**		**H.Ü. hızı ($L\ min^{-1}\ g_{Ru}^{-1}$)**	**Ref.**
			$NaBH_4$(ağ.)	**NaOH(ağ.)**		
Ru–Pt/TiO_2	n.a	emdirme	% 2	% 4	15.2 (20 ºC)	[58]
Ru/Graphite	61.10	emdirme	% 10	% 5	32.3 (30 ºC)	[63]
Ru/C powder	50.74	emdirme-indirgeme	% 5	% 2	-	[64]
Ru/C spherical	52.12	emdirme-indirgeme	% 5	% 2	-	[64]
Ru/$Ti_3C_2X_2$	22.1	indirerek çöktürme	% 10	% 5	59.0 (25 ºC)	[68]
Ru–RuO_2/C	n.a	yer değiştirme reak.	% 5	% 1	16.8 (50 ºC)	[72]
Ru/IRA–400	47	iyon değişim	% 20	% 10	3.98 (25 ºC)	[73]
Ru	n.a	indirerek çöktürme	% 5	% 5	18.6 (60 ºC)	[74]
Ru/Al_2O_3	41.8	emdirme-indirgeme	% 10	% 1	13.2 (25 ºC)	[75]
Ru–Zeolite–Y	34.9	in-situ sentez	% 1.1	% 5	16.1 (25 ºC)	[76]
Ru/$LiCoO_2$	68.5	mikrodalga	% 10	% 5	5.00 (25 ºC)	[77]
Ru/IR–120	49.72	emdirme-indirgeme	% 5	% 1	0.13 (25 ºC)	[78]
p(AMPS)–Ru	27.5	emdirme-indirgeme	50 mM	% 5	8.20 (30 ºC)	[79]
Ru/Polypyrrole	39.08	emdirme-indirgeme	% 5	% 1	22.7 (30 ºC)	Tez

Ru/PPy katalizörüne ait aktivasyon enerjisi (39.08 kJ mol^{-1}) Tablo 5.3'de bulunan literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında 22.1 kJ mol^{-1}, 27.5 1 kJ mol^{-1} ve 34.9 1 kJ mol^{-1} [68, 76, 79] gibi aktivasyon enerjisi değerlerinden daha yüksek olmasına rağmen 41.8 kJ mol^{-1}, 50.74 kJ ol^{-1} ve 61.10 kJ mol^{-1} [63, 64, 75] gibi tabloda yer alan birçok değerden daha düşük olduğu açıkca görülmektedir.

5.7.7. Tekrar Kullanılabilirlik Denemeleri

PEM tipi yakıt hücresi gibi mobil amaçlı geliştirilen sistemlerde enerji taşıyıcısı olarak kullanılacak hidrojenin sodyum borhidrürün hidrolizinden elde edilmesinde aktivitesinden yararlanılan katalizörlerin tekrar kullanılabilir olması prosesin maliyeti ve uzun süreli kullanımı açısından oldukça önemlidir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen polipirol destekli rutenyum katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için standart şartlar altında (10 ml ağ. %5 $NaBH_4$ - %1 NaOH, T:30 ºC) seri halde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: Ru/PPy katalizörünün tekrar kullanılabilirlik denemeleri.

Birinci aktivite testinin tamamlanmasından sonra reaksiyon ortamından alınan destekli rutenyum katalizörü bol saf su ile yıkanıp 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Kurutulmuş katalizör varlığında belirlenen standart şartlar altında ikinci bir aktivite testi gerçekleştirilip hidrojen üretim hızı belirlenmiştir. Aynı prosedür ardışık olacak şekilde beş kez tekrar edilmiştir. İlk aktivite testi sonrası Ru/PPy katalizörüne ait elde edilen 22.7 L min^{-1} gRu^{-1}'lik hidrojen üretim hızı ardışık takip eden döngüler sonrası giderek azalarak 16.7 L min^{-1} gRu^{-1} düşmüştür.

Polipirol destekli rutenyum katalizöre ait hidrojen üretim hızı beş ardışık deneme sonunda belirli bir oranda düşmüş olmasına rağmen desteksiz rutenyum nanopartiküller varlığında elde edilen hidrojen üretim hızı ile karşılaştırıldığında (5.2 L min^{-1} g_{Ru}^{-1}) hala daha yüksektir. Hidrojen üretim hızındaki bu düşüş, katalizör yüzeyinde mevcut olan aktif rutenyum nanopartikül sayısının biribirini takip eden denemeler sonrası giderek azalması ile açıklanabilir. Ayrıca, hidroliz tepkimesi sonucu oluşan $NaBO_2$ katalizör gözeneklerinde birikerek aktif merkez sayısının azalmasına neden olur. Sulu $NaBH_4$ çözeltisinin katalizör yüzeyi ile temasının kısıtlanması ile sonuçlanan bu durum katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyerek düşük hidrojen üretim hızına sebebiyet verir.

6. İLETKEN POLİMER DESTEKLİ KOBALT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

6.1. Giriş

Gelecekte enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği açısından hidrojen şüphesiz büyük bir potansiyele sahiptir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte insanoğlunun yakıt tercihi petrol kullanımından doğal gaz kullanımına doğru değişiklik göstermiştir. Nihai son hedef ise temiz enerji kaynağı olan hidrojenin kullanılmasıdır. Hidrojenin oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonunun tek yan ürünü su buharıdır ve küresel ısınmaya sebep olan CO_2 emisyonuna yol açmaması nedeniyle enerji kaynakları arasında öne çıkmaktadır [80]. Enerji kaynağı olarak kullanılan diğer yakıt türlerine kıyasla hidrojen üç kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Hidrojen, birim kütle başına 142 MJ kg^{-1} kimyasal enerji değerine sahipken hidrokarbonların kimyasal enerji değeri sadece 42 MJ kg^{-1}'dir [81]. Ayrıca hidrojen, su veya hidrokarbonların yapısına sokularak tekrar geri dönüştürülebilir. Ancak, hidrojenin doğal halde bulunabilir olmamasından dolayı yüksek üretim maliyeti bu gazın yüksek miktarda enerji tüketen endüstri alanlarında kullanımının önünde büyük bir engeldir. Aynı zamanda, düşük yoğunluğa sahip hidrojen gazının güvenli bir şekilde depolanabilmesi için yekpare ve özel olarak üretilmiş tek cidarlı malzemelerin kullanımı da bir başka sorundur. Endüstriyel açıdan uygun bir hidrojen üretim sürecinin geliştirilmesi, hidrojenin taşıma ve depolama sorunlarının giderilerek yaygın şekilde enerji kaynağı olarak kullanılabilir olması açısından gereklidir. Tüm bu sorunlar dikkate alındığında, hidrojenin, formik asit (HCOOH), hidrazin ($N_2H_4.H_2O$), amonyum boran (NH_3BH_3) ve sodyum borhidrür ($NaBH_4$) gibi bileşiklerde kimyasal depolanması gaz halde depolanmasına alternatif olarak düşünülmüştür. Bu bileşikler arasında $NaBH_4$'ün hidrolizi ile hidrojen gazının üretimi son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. $NaBH_4$'ün ticari açıdan düşük üretim maliyeti bu ilginin öncelikli sebebidir. İlaveten, teorik olarak ağırlıkça %10.8 gibi yüksek hidrojen içeriğine sahip olması endüstriyel açıdan büyük ölçekte kullanılabilir anlamına gelmektedir. Beyaz renkte, toz veya granül halde bulunabilen bir kimyasal hidrür olan $NaBH_4$'ün bir molünün hidrolizi ile dört mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Elde edilen dört mol hidrojen gazının yarısı sudan sağlanmaktadır. Ekzotermik hidroliz prosesi sonrasında açığa çıkan reaksiyon ısısı

kontrol edilebilir düzeydedir. Ayrıca, sulu çözeltisi ortam sıcaklığındaki yüksek pH değerlerinde bile kararlılık gösterir. İlaveten, $NaBH_4$'ün hidrolizinden yüksek saflıkta hidrojen üretimi sırasında suda çözülebilir özellik gösteren sodyum metaborat yan ürün olarak oluşmaktadır ve $NaBH_4$'ün geri dönüşümünde kullanılabilmektedir. $NaBH_4$'ün alkali olmayan sulu çözeltisi kararlı değildir ve 0 ^oC'de bile kendi kendine hidrolize uğrar. Kendiliğinden hidroliz ile açığa çıkan hidrojen mikarı pek çok uygulama için gerekli anlık hidrojen hızını sağlayamamaktadır. Bu nedenle, $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun aktif bir katalizörle katalizlenmesi ve hidrojen üretim hızının artırılması gerekmektedir. Yüksek hidrojen üretim hızları rutenyum, platin ve diğer soy metaller varlığında elde edilmiş olmasına rağmen, soy metallerin bulunabilirliklerinin düşük olmasına bağlı olarak yüksek maliyetleri yaygın olarak kullanımlarının önünde bir engeldir. Bu durum, soy metallere kıyasla bulunabilirlikleri yüksek ve daha ucuz olan geçiş metal katalizörlerin alternatif olarak düşünülmesine yol açmıştır. Başta kobalt borid ve türevleri olmak üzere metal borid katalizörler üzerine birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş hidroliz şartlarında kobalt esaslı katalizörlerin diğer soy metal katalizörler kadar etkinlik göstererek umut verici katalitik aktiviteye sahip oldukları tespit edilmiştir. Kobalt borid esaslı katalizörlerin katalitik aktivitesinin artırılması üzerine gerçekleştirilen farklı çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Ancak, kobalt borit esaslı katalizörlerin yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için hâlihazırda çözülmesi gereken iki temel sorun vardır: (i) ekzotemik hidroliz reaksiyonu sırasında metal partiküllerin kümeler halinde topaklanmasına bağlı olarak aktivitenin düşmesi ve (ii) kararlı ve tekrar kullanılabilir yeni tip kobalt katalizörlerin geliştirilmesi.

(i) Yüksek spesifik yüzey alanına sahip destek malzemelerinin üzerine kobalt partikülleri tutturularak belirtilen sorunlardan ilkinin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Burada ki amaç destek malzemesini altlık olarak kullanıp metal parçacıklarının homojen dağılımını sağlamaktır. Destek malzemesi kullanımı ile topaklaşmanın önüne geçilmesinin yanı sıra, aynı zamanda katalizör ile yakıt çözeltisi arasındaki temas alanı da arttırılmış olur. İlaveten, nano boyuttaki metal parçacıkların uygun destek malzemesi üzerine sabitlenmesi hidroliz sonrası reaksiyon ortamından katalizörün alınarak geri kazanılmasını da kolaylaştırmaktadır. Gerçekleştirilen bir çalışmada, Taek ve arkadaşları farklı kalınlık ve por yapısına sahip farklı yüzey alanına sahip nikel köpüklerin destek malzemesi olarak kullanımının Co-P katalizörün aktivitesini önemli ölçüde etkilediğini tespit etmişlerdir [82]. Ayrıca, gram katalizör

başına üretilen hidrojen miktarının destek malzemesinin yüzeyine tutturulan katalizör miktarının 0.1 m^2/g'dan 1.27 m^2/g'a çıkması ile arttığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada Yih ve arkadaşları, Co-B/TP-207 ve Co-B/IR-120 katalizörlerini iyon değişim yöntemi ile sentezleyerek farklı reçine türlerinin kullanımının Co-B katalizörünün $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonundaki aktivitesine olan etkisini incelemişlerdir [83]. Co-B/TP-207 katalizör hidrojen üretim değerinin Co-B/IR-120 katalizörün hidrojen üretim değerinden 1.4 kat daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Hidrojen üretim hızındaki bu farkın reçinelerin spesifik yüzey alanlarının farklı olmasından kaynaklandığını, IR-120 reçinesine kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip TP-207 reçinesinin destek malzemesi olarak kullanımının daha fazla metal yüklemesini mümkün kıldığını öne sürmüşlerdir.

(ii) Geliştirilen kobalt katalizörün alkali hidroliz şartlarında kararlılık göstermesi, sodyum borhidrürden hidrojen eldesinde katalizör olarak kullanılabilirlik potansiyelini belirleyen önemli bir faktördür. Kobalt katalizörlerin kararlılık göstererek tekrar kullanılabilir olması tepkime süresince oluşan yan ürünlerin varlığından doğrudan etkilenmektedir. Hidroliz süresince hidrojen üretiminin yanı sıra oluşan borat türevleri katalizör yüzeyini kaplayarak katalitik aktivitenin zamanla düşmesine sebep olurlar. Kahri ve arkadaşları kobalt katalizörlerin bu katalitik aktivite düşüşünün, kobaltın elektron yoğunluğunu arttıracak ikinci bir geçiş metali ilavesi ile borat adsorbsiyonunun önüne geçilerek engellenebileceğini belirtmişlerdir [84]. Bimetalik veya çoklu metal katalizör sistemlerinin geliştirilmesi için yaygın olarak kullanılan geçiş metalleri bakır, zirkonyum, tungsten vb. metallerdir. Örneğin, Eugenio ve arkadaşları bimetalik $Cu_{85}Co_{15}$ katalizörünün monometalik Co_{100} ve Cu_{100} katalizörlerinden daha yüksek katalitik performans gösterdiğini belirtmiştir. Bir geçiş metali olan bakırın, hidroliz tepkimesinde kobalta kıyasla katalitik etkinliğinin daha düşük olmasına rağmen, bakır köpüklere eser miktarda yapılan kobalt ilavesi bimetalik Cu-Co katalizörünün katalitik aktivitesinin önemli ölçüde artmasına sebep olmuştur. Ayrıca, geliştirilen yeni tip bimetalik katalizörün ard arda gerçekleştirilen aktivite testleri sonrasında monometalik Co_{100} formuna kıyasla daha stabil ve daha kararlı olduğunu saptamışlardır [85]. Bakır metaline benzer şekilde zirkonyum metalinin de bimetalik katalizör geliştirilmesinde ikinci metal olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Xuan ve arkadaşları karbon destekli kobalt katalizör (Co/C) ile zirkonyum katkılı karbon destekli kobalt katalizörün (Co-Zr/C) katalitik etkinliklerini karşılaştırdıkları çalışmalarında, zirkonyum katkılı bimetalik formunun belirgin

şekilde daha yüksek hidrojen üretim hızına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Zirkonyum ilavesinden kaynaklanan hidrojen üretim hızındaki bu artışın, Co_3O_4'in kristal boyutunun artması ve kobalt ile destek malzemesi arasındaki etkileşimin yoğunlaşmasına bağlı olduğunu savunmuşlardır [86]. Bir başka çalışmada, Patel ve arkadaşları $NaBH_4$'ün hidroliziyle hidrojen üretimi için Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi üzerine çeşitli W/Co molar oranlarda katılan tungstenin etkisini araştırmışlardır. Tungsten konsantrasyonunun molce %5 olduğu katalizör ile hidrojen üretim hızının önemli ölçüde arttığını, %5'in üzerindeki tungsten artırımlarında ise katalitik aktivitenin olumsuz yönde etkilenerek hidrojen üretim hızının kademeli olarak azaldığını saptamışlardır. En yüksek aktivite değerine molce %5 tungsten ilavesinin olduğu deneysel çalışmada ulaşmışlardır. Tungsten konsantrasyonunun %5'in üzerinde arttırılması ile aktif faz olan kobalt partikül yüzeyinin tungsten parçacıkları ile kaplandığını, bununda düşük hidrojen üretim hızına yol açtığını öne sürmüşlerdir. Tungsten ilavesinin katalizörün performansına olan olumlu etkisini ise katalizör yapısında bulunan tungsten oksit türlerinin kobalt partiküllerinin topaklanmasını engelleyerek homojen dağılıma katkıda bulunması ile açıklamışlardır. Ayrıca, tungsten türlerinin alkali hidroliz ortamında levis asidi gibi davranıp daha iyi OH^- absorbsiyonuna yol açarak katalizörün aktivitesini arttırdığını belirtmişlerdir [87].

Tez çalışmasının bu bölümünde kimyasal polimerizasyon yöntemi ile üretilen polipirol, polianilin ve politiyofen iletken polimer tozları kullanılarak destekli monometalik Co-B/X (X: polipirol, polianilin ve politiyofen) katalizörler sentezlenmiştir. Geliştirilen katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının belirlenebilmesi amacıyla sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi sürecinde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızına sahip polimer destekli kobalt katalizör varlığında bimetalik Co-W-B/PPy katalizör geliştirilmiştir. Tungsten ilavesinin (farklı n_{Co}/n_W oranlarında) kobalttın aktivitesine olan etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenerek optimum tungsten konsantrasyonu tespit edilmiştir.

6.2. Deneysel Çalışmalar

6.2.1. Kullanılan Kimyasallar

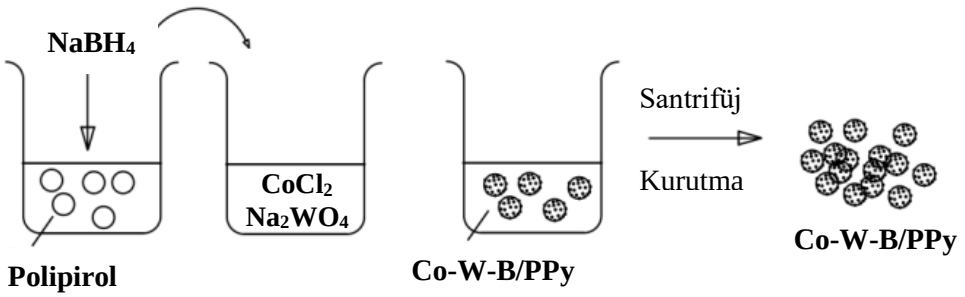
Katalizör sentezinde kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta olup ekstra bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ticari olarak edinildikleri şekilde kullanılmıştır. Önceki bölümlerde kullanılan kimyasallara ek olarak tez çalışmasının bu kısmında bimetalik katalizör sentezinde metal kaynağı olarak kobalt nitrat hekzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - Sigma Aldrich) ve sodyum tungsten dihidrat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ - Sigma Aldrich) tuzları kullanılmıştır. Polipirol üretiminde bir önceki bölümde dopant olarak kullanılan nitrik asite ilaveten bu bölümde farklı olarak perklorik asit ve fosforik asit kullanılarak polipirol sentez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

6.2.2. Polipirol Destek Malzemesinin Sentezi

Mikron boyuttaki polipirol tozları, bölüm 5.3'de belirtilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak sentezlenmiştir. Polipirol destek malzemesinin hazırlanmasında yüksek verimlilik oranında toz halde polimer eldesi için en uygun yöntem olan kimyasal polimerizasyon tekniği tercih edilmiştir. Bu yöntemde ilk olarak sentezlenecek polipirolün hangi oranlarda kimyasal kullanılarak üretileceği belirlenmiştir. Genel olarak tipik bir sentezde, 250 ml'lik balon joje içerisinde 80 ml 1 molar sulu perklorik asit çözeltisi varlığında pirol monomeri (0.7362 ml, 010.6 mmol) ile setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (2.975 g , 8.1 mmol) yüzey aktif maddesi manyetik karıştırıcı altında 5 ^{o}C'de üç saat boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. 80 ml 1.0 M sulu perklorik asit çözeltisi içerisinde önceden çözülen ve sıcaklığı 5 ^{o}C'ye ayarlanmış amonyum persülfat çözeltisi (n_{Py}/n_{APS}: 1/1) hazırlanan karışıma tek seferde olacak şekilde ilave edilerek polimerizasyon başlatılmıştır. 12 saatlik reaksiyon sonrasında oluşan ürün süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanmıştır. Polimerizasyona girmemiş reaktant kalıntılarının herhangi bir kirliliğe yol açmaması ve oluşabilecek muhtemel safsızlıkların uzaklaştırılması için elde edilen polipirol tozu 18 saat boyunca soksilet ekstraktöründe etanol ile ekstrakte edildikten sonra 40 ^{o}C'de vakum altında kurutulmuştur.

6.2.3. Polipirol Destekli Kobalt (Co-W-B/PPy) Katalizörlerin Sentezi

Kobalt-tungsten içeren polipirol destekli bimetalik katalizörler, kolay uygulanabilirlik, kısa sürede katalizör eldesi ve net metal yüklemesi gibi üstün özelliklere sahip bir yöntem olan çöktürme-indirgeme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır [60]. Bu yöntemde öncelikle farklı n_{Co}/n_{W} molar oranlarda Co-W-B partikülleri sentezlenmekte ve hemen akabinde ise sentezlenen partiküller destek malzemesinin üzerine tutturulmaktadır. Co-W-B/PPy katalizör sentezine ait şematik gösterim Şekil 6.1'de verildiği gibidir.



Şekil 6.1: Co-W-B/PPy katalizör sentezine ait şematik gösterim.

Tipik bir sentezde öncelikle 0.074 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.0068 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tuzları 50 ml distile suda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Diğer yandan ayrı bir beherde 0.182 g polipirol destek malzemesi, hidrofilik özelliği arttırmak için 4:6:1 oranında olacak şekilde hazırlanmış olan 44 ml lik methanol, su ve isopropanol çözeltisi içerisine eklenerek süspansiyon karışım oluşturulup 3 dakika ultrasonik prob ile muamele edildikten sonra -5 ^{o}C'ye soğutulmuştur. Elde edilen soğuk süspansiyon karışım içerisine $NaBH_4$ indirgeyici ajan ilave edildikten sonra şiddetli karıştırma altında tek bir seferde olacak şekilde önceden hazırlanmış olan metal tuz çözeltisi üzerine eklenmiştir. İndirgenmenin tam olarak sağlanabilmesi için metal/$NaBH_4$ oranı molce 1:5 olacak şekilde alınmıştır. Elde edilen katalizörler (Co-W-B/PPy) santrifüj ile ayrılmış, 3x50 mL su ve 50 mL etanolle yıkanmıştır. Son olarak sentezlenen katalizörler vakum ortamında kurutulduktan sonra agat havanda öğütülerek hidrojen üretim testlerinde kullanılmak üzere vakumlu desikatörde depolanmıştır. Destek malzemesi kullanımı ve tungsten ilavesinin katalizör aktivitesine olan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için desteksiz Co-B ve polipirol destekli Co-B/PPy $_{HClO_4}$ katalizör yukarıda belirtilen prosedüre göre

sentezlenerek hidrojen üretim hızları ayrıca tespit edilmiştir. Farklı Co/W oranlarında hazırlanan bimetalik Co-W-B/PPy katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları Tablo 6.1'de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Tablo 6.1: Tungsten ilavesinin etkisinin incelendiği denemelerde kullanılan kimyasal miktarları.

Katalizör kodu	**%Metal (ağ.)**	**$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (mmol)**	**$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (mmol)**	**PPy (g)**	**n_W/n_{Co}**
L1	5.00	0.1696	0.00435	0.190	0.0256
L2	5.00	0.1696	0.00892	0.190	0.0525
L3	5.00	0.1696	0.01375	0.190	0.0810
L4	5.00	0.1696	0.01882	0.190	0.1109
L5	5.00	0.1696	0.02991	0.190	0.1763
L6	5.00	0.1696	0.04242	0.190	0.2501

Kobalt ve tungsten metalleri arasındaki uygun stokiyometrik oranın belirlenmesinden sonra optimum metal yükleme yüzdesinin belirlenmesi için gerçekleştirilen denemelerde kullanılan kimyasal miktarları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Optimum metal yüklemesinin tespit edildiği denemelerde kullanılan kimyasal miktarları.

Katalizör kodu	**%Metal (ağ.)**	**$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (mmol)**	**$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (mmol)**	**PPy (g)**
K1	2.50	0.0848	0.00688	0.194
K2	5.00	0.1696	0.01376	0.188
K3	7.50	0.2545	0.02067	0.182
K4	10.0	0.3393	0.02752	0.176
K5	12.5	0.4242	0.03440	0.170
K6	15.0	0.5090	0.04128	0.160

6.2.4. Hidrojen Üretim Testleri

Sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek amacıyla 5.bölüm'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Düzenek, reaksiyonun gerçekleşeceği üç boyunlu bir reaktör, manyetik karıştırıcı ve sıcaklığı sabit tutmak için kullanılacak bir kriyostattan oluşmaktadır. Reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen önce yıkama ünitesinden geçirildikten sonra analog olarak gaz büretinden belirli zaman aralıklarında gözlemlenerek katalizörlere ait üretim hızları belirlenmiştir. Katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması için ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilen %10'luk $NaBH_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak gerçekleştirilmiş denemeler sonunda zamana bağlı olarak hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. Deneysel parametreler ve ortalama hidrojen üretim hızları kaydedilmiştir.

6.2.5. Analitik Yöntemler

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel dağılım haritalaması (EDX) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM), analizleri gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım desenleri Cu, Kα radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku D/Max 2200/PC modeli ile, 3°/dakika tarama hızı ve 2θ=5–90° aralığında elde edilmiştir. Numunelerin morfolojisi ve elementel dağılımları, Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Metal nanopartiküllerinin boyutlarının belirlenmesinde 200 kV'da çalışan Tecnai G2 F20 S-TWIN geçirimli elektron mikroskopu (TEM) kullanılmıştır. IR spektrumları, ATR kullanılarak bir Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi üzerinde kaydedilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri sıvı azot kullanılarak -196 ^oC sıcaklığında elde edilmiştir. Ölçümler başlatılmadan önce katalizörler yüksek vakum altında 150 ^oC'de 18 saat süresince degas işlemine tabi tutulmuştur. BET yüzey alan değerleri kısmi basınç (P/P_o) değeri 0.05 ile 0.30 aralığındaki adsorbsiyon verilerinden belirlenmiştir. Katalizörlerin gözenek dağılımları BJH desorpsiyon verisinden elde edilmiştir.

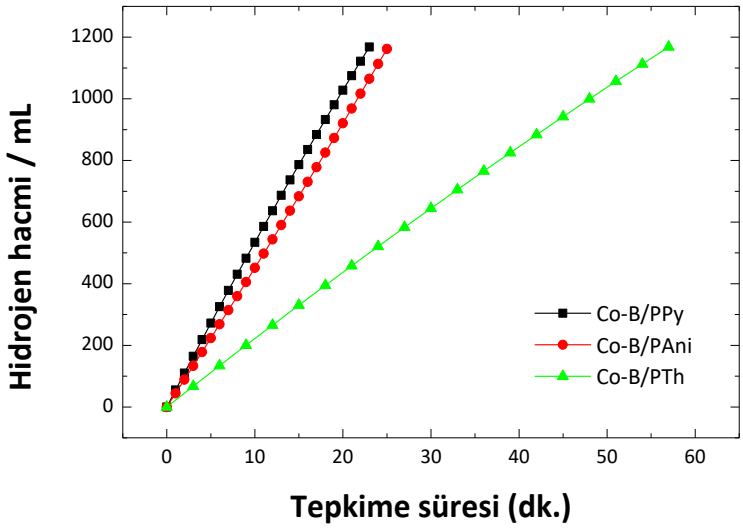
Katalizörlerin toplam gözenek hacimleri, Vt, mezo gözenek hacimleri, Vmezo ve makro gözenek hacimleri, Vmakro, DFT metodu kullanılarak bulunmuştur.

6.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

6.3.1. Co-B/PPy, Co-B/PAni ve Co-B/PTh Katalizörlerin Performans Testleri

Ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilmiş %5 $NaBH_4$ varlığında 0.12 g %5 metal yüklenmiş katalizörler kullanılarak destek malzemesi türünün kobalt katalizörlerin aktivitesine olan etkisi incelenmiştir (şekil 6.2). Bölüm 4.'de belirtilen prosedür ile sentezlenen polimer tozlarının destek malzemesi olarak kullanıldığı denemelerde en yüksek aktivite değeri Co/PPy katalizör varlığında elde edilmiş olup hidrojen üretim hızı sıralaması Co-B/PPy> Co-B/PAni> Co-B/PTh şeklinde bulunmuştur. PPy ve PAni destekli kobalt katalizörlerin performans sonuçları arasında çok büyük farklılığın olmadığı saptanmıştır. Co-B/PPy katalizörün kullanıldığı denemede 23 dk. süren toplam hidroliz süresi Co-B/PAni katalizör varlığında 25 dk. da tamamlanmıştır. Co-B/PTh katalizör varlığında ise PPy ve PTh destekli kobalt katalizörlerin kullanıldığı testlerde elde edilen üretim hızlarına kıyasla çok düşük hidrojen üretim değeri gözlemlenmiş olup hidroliz dönüşümü için toplam tepkime süresi 57 dk. olarak ölçülmüştür. Katalitik aktivitedeki bu sıralama destek malzemesi olarak kullanılan polimerlerin BET analiz sonuçları (Tablo 4.2) ve SEM yüzey görüntüleri (Şekil 4.2) ile uyum içerisindedir. PAni ve PTh'a kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip PPy'nin destek malzemesi olarak kullanımı kobalt partiküllerin taşıyıcı yüzeyine daha homojen bir şekilde yayılması sağlamaktadır. Böylece, topaklaşmanın önüne geçilerek hidroliz tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli aktif fazların sayısı artmış olur. PPy'nin yüksek yüzey alanına sahip olmasının yanı sıra partiküller arası boşlukların bulunduğu gözenekli bir morfolojiye sahip olması kobalt partiküllerin destek malzemesi yüzeyinde homojen dağılmasına katkıda bulunmaktadır. İletken polimerlerin destek malzemesi olarak kulanıldığı heterojen katalizörler içerisinde en yüksek hidrojen üretim hızına PPy'nin destek malzemesi olarak kullanıldığı kobalt katalizör varlığında ulaşılmasından dolayı, PPy'nin sentezi sırasında dopant olarak kullanılan asit türü ve

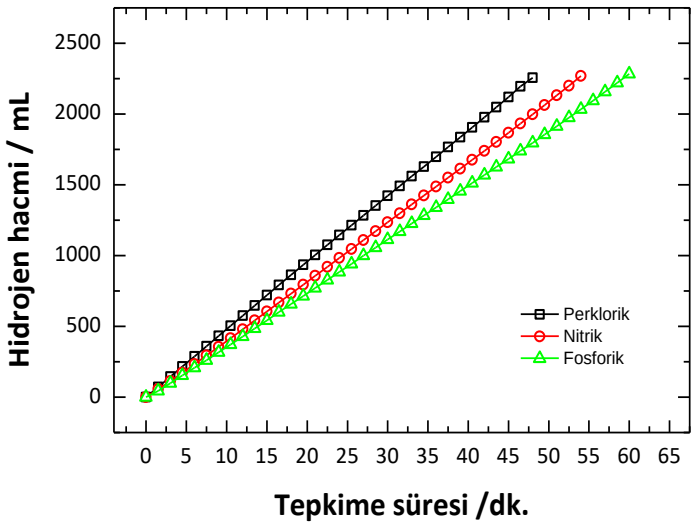
konsantrasyonunun kobalt katalizörün aktivitesine olan etkisi ilerleyen bölümlerde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 6.2: Co/PPy, Co/PAni ve Co/PTh katalizörlerinin aktivite karşılaştırması.

6.3.2. Asit Türünün Belirlenmesi

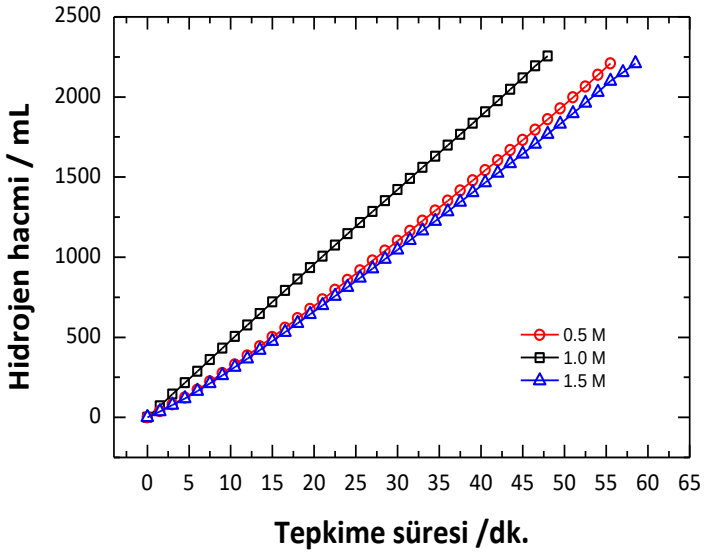
PPy destek malzemesinin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanması sırasında dopant olarak kullanılan asit türünün katalizörün performansına olan etkisinin belirlenmesi amacıyla HNO_3, $HClO_4$ ve H_3PO_4 asitler varlığında PPy tozlarının sentezleri gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon ortamında kullanılan asit derişimi 1.0 M olarak belirlenmiştir. Sentez asidinin türüne bağlı olarak değişen dopant türünün kobalt katalizörün katalitik aktivitesine olan etkisi Şekil 6.3'de görülmektedir. En yüksek hidrojen üretim hızı değerine $HClO_4$ asidinin dopant olarak kullanıldığı PPy destekli kobalt katalizör varlığında ulaşılmıştır (Test şartları: 0.15 g %4 Co-B/PPy, 10 ml %10 $NaBH_4$ - %5 NaOH, T:30 ^oC). Ayrıca, HNO_3 ve H_3PO_4 ortamında elde edilen PPy verimi $HClO_4$ ortamında kıyasla daha düşük değerde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, daha sonraki çalışmalarda PPy'nin sentezi sırasında dopant olarak $HClO_4$'ün kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.3: Asit türünün kobalt katalizörün aktivitesine olan etkisinin incelenmesi.

6.3.3. Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Destek malzemesinin sentezinde kullanılan asit konsantrasyonunun aktiviteye etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde asit çözeltileri hazırlanarak PPy sentezi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, tepkime süresi, monomer ve başlatıcı derişimi gibi polimerizasyon şartları sabit tutulmuş olup 0.5, 1.0 ve 1.5 M $HClO_4$ asit derişiminde polimerizasyonlar gerçekleştirilerek katalitik aktivite açısından en uygun değer belirlenmeye çalışılmıştır. Değişen asit konsantrasyonuna bağlı olarak Co-B/PPy katalizörüne ait elde edilen hidrojen üretim hız değerleri Şekil 6.4'de verilmiştir.



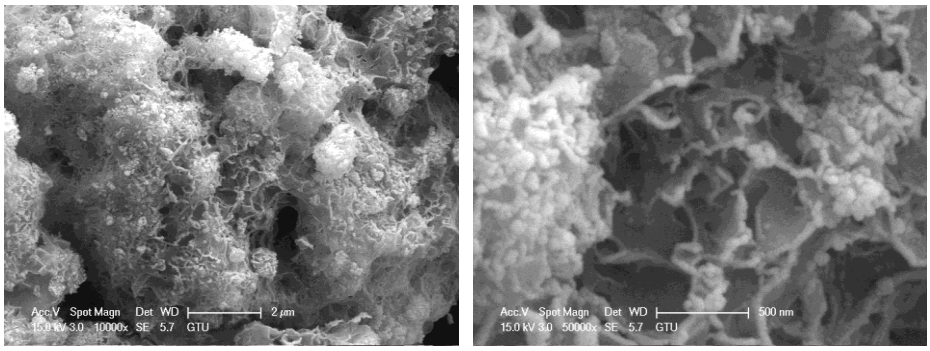
Şekil 6.4: Asit derişiminin kobalt katalizörün aktivitesine olan etkisinin incelenmesi.

En yüksek hidrojen üretim hızı değerine $HClO_4$ asit konsantrasyonunun 1 M olarak kullanıldığı PPy destekli kobalt katalizör varlığında ulaşılmıştır.

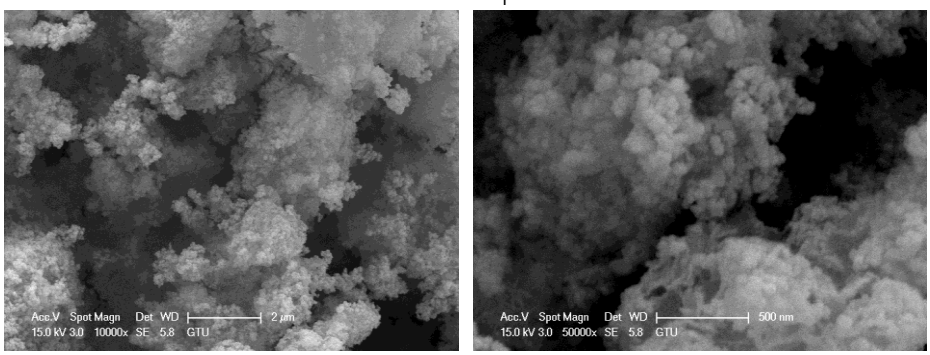
6.3.4. Katalizör Karakterizasyonu

Polipirol destek malzemesi ve Co katalizörlerin yüzey yapısının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen 10k ve 50k büyütme oranlarında çekilmiş olan SEM analizleri ile elde edilen yüzey fotoğrafları Şekil 6.5'de verilmiştir. Tungsten ilavesi ile birlikte desteksiz Co-B katalizörün yüzey morfolojisinde görünür şekilde değişiklikler meydana geldiği SEM görüntülerinden rahatlıkla anlaşılmaktadır. Kobalt katalizör yüzeyi farklı büyüklükte boşlukların mevcut olduğu ağ örgülüye benzer bir yüzey morfolojisine sahip iken tungsten nanopartiküllerinin katkılandırılması ile küresel şekle benzer nano boyutta parçacıkların bulunduğu daha homojen bir yüzeye kavuşmuştur.

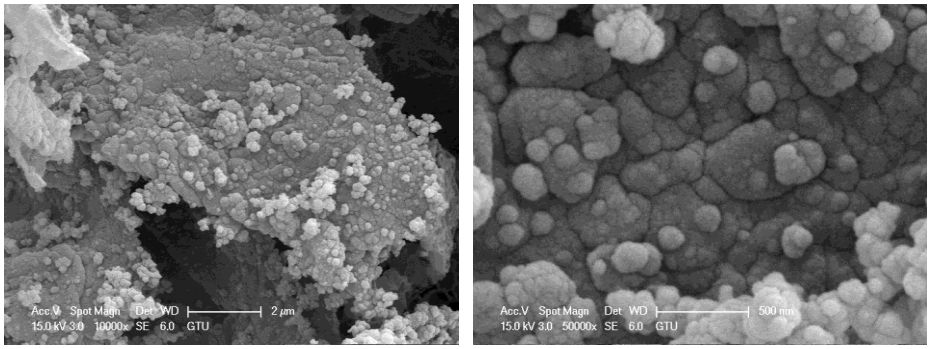
Benzer sonuçlar polipirol destekli monometalik Co-B/PPy ve Co-W-B/PPy bimetalik katalizörler içinde söylenebilir. Sadece kobalt yüklemesinin gerçekleştirildiği polipirol destekli monometalik katalizörün SEM analizlerinden düzensiz bir yüzey yapısı görülürken tungsten ilavesi ile birlikte polipirol destekli bimetalik katalizörün yüzeyi nano boyutta daha düzenli küresel şekle benzer partiküllerin birleşmesinden oluşmaktadır. Partikül boyutları 150-200 nm gibi dar bir aralıkta dağılım göstermektedir. Tungsten nanopartiküllerinin ilavesinin hem desteksiz (Co-B) hem de destekli (Co-B/PPy) kobalt katalizörlerin yüzey morfolojisini daha düzenli kıldığı gözlemlenmiştir.



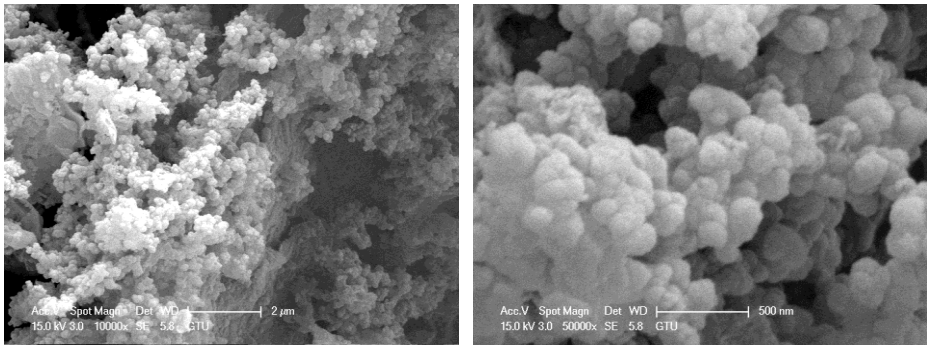
Co-B ↑



Co-W-B ↑

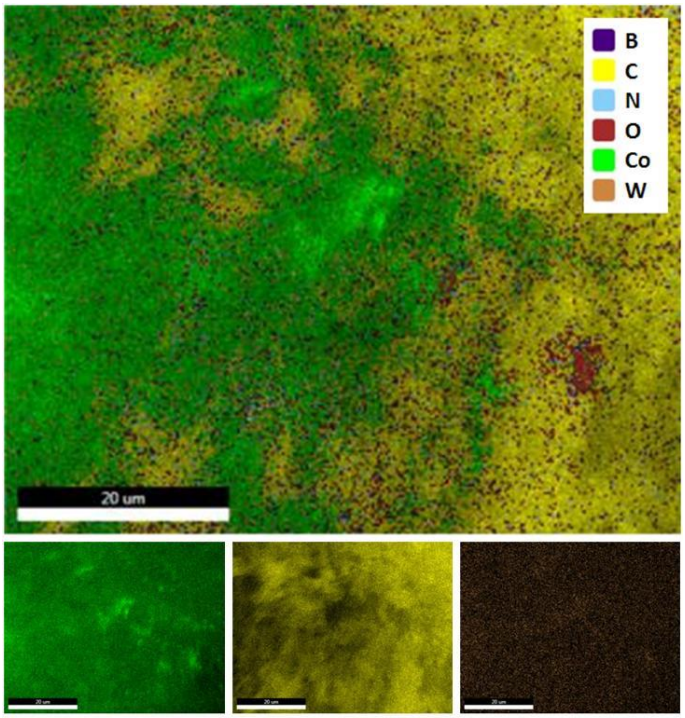


Co-B/PPy ↑



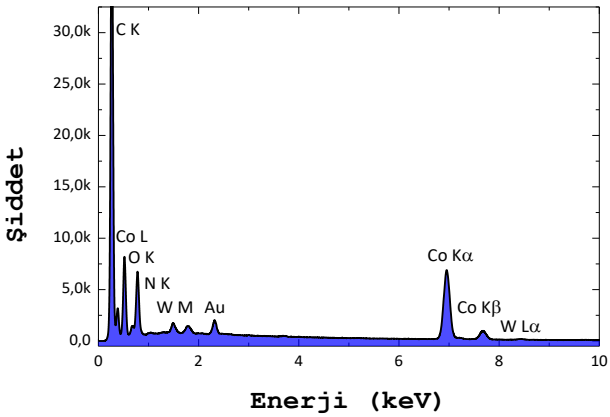
Co-W-B/PPy ↑

Şekil 6.5: Co katalizörlerine ait farklı büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 6.6: Co-W-B/PPy'e ait element dağılım haritası.

Element dağılım haritası değerlendirildiğinde Co-W-B nanopartiküllerinin destek malzemesinin üzerinde ve içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı açıkça görülmektedir (Şekil 6.6). Bununla birlikte, beklenenin dışında başka element veya elementlere ait herhangi bir belirtinin dağılım haritası üzerinde görülmemesi geliştirilen katalizörün yapısında belirgin düzeyde istenmeyen safsızlıkların mevcut olmadığının göstergesidir.



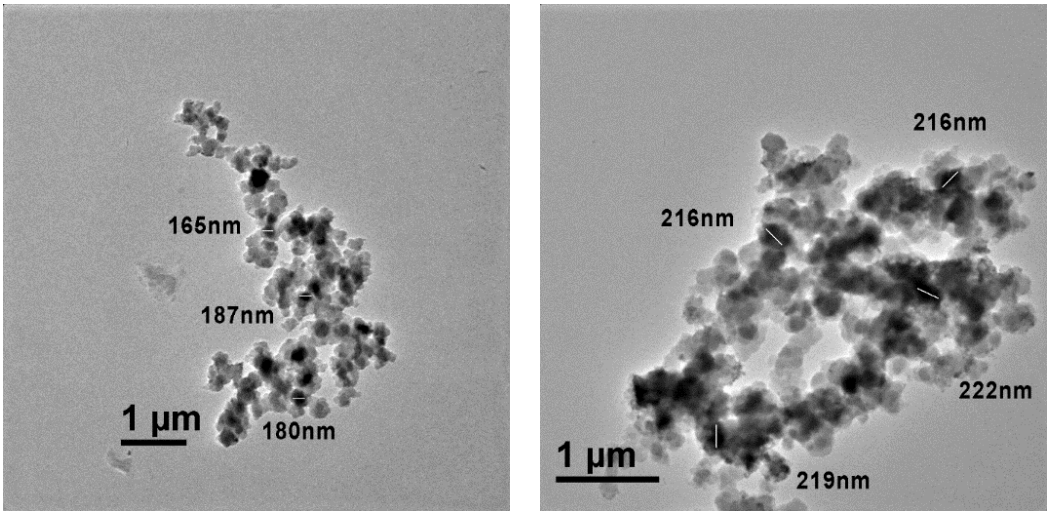
a)

Element	Ağırlık %	Atomik %
B K	6.22	7.54
C K	58.59	63.94
N K	16.71	15.63
O K	14.74	12.08
CoK	3.57	0.79
W L	0.18	0.01

b)

Şekil 6.7: a) Co-W-B/PPy katalizörüne ait EDX spektrumu, b) kantitatif element içerikleri.

Co-W-B/PPy katalizörüne ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumunu ve kantitatif element analiz sonuçları Şekil 6.7'de görülmektedir. EDX analizleri 50µm x 50 µm'lik bir alanın 2.5 µm'lik bir derinlikte taranması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7'de verilen spektrum incelendiğinde belirli enerji bölgelerinde, kobalt (Co), tungsten (W), azot (N), oksijen (O) ve karbon (C) ve pikleri görülmektedir. Altın metaline ait pik, analiz öncesinde kaplanan örneklerin kaplama malzemesinden kaynaklanmaktadır. Bimetalik Co-W-B/PPy katalizörün kantitatif element analiz sonuçlarından, hidroliz tepkimesinde aktif metal olan kobalttın polipirol destek malzemesi üzerinde mevcut olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ikinci metal olarak tunsgten nanopartiküllerinin katalizör yapısına başarılı bir şekilde katkılandırıldığı açıkça görülmektedir.

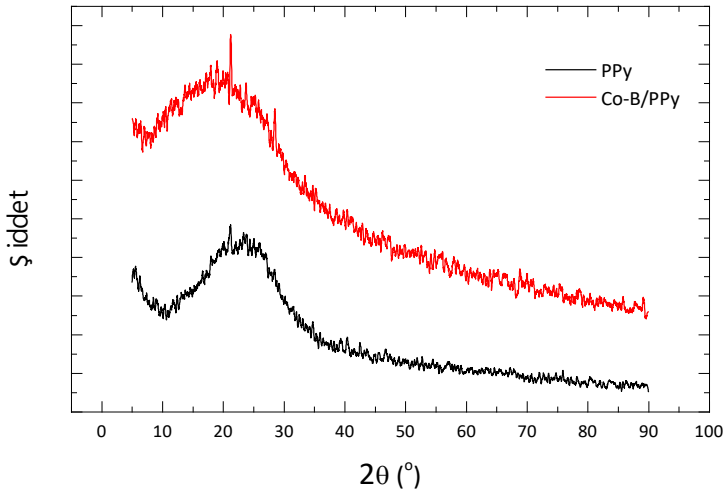


a) **b)**

Şekil 6.8: a) Sentez sonrası, b) aktivite testi sonrası Co-W-B/PPy Kobalt katalizöre ait TEM görüntüleri.

Polipirol destekli bimetalik kobalt katalizörün katalitik aktivite öncesi ve sonrasına ait TEM görüntüleri Şekil 6.8'de verilmiştir. Çöktürme-indirgeme yöntemi ile kobalt partiküllerinin destek malzemesinin yüzeyine başarılı bir şekilde tutturulduğu Şekil 6.8.a)'da görülmektedir. Kobalt partiküllerin destek malzemesi yüzeyinde homojen bir dağılıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarından polipirol destekli katalizördeki Co nanopartiküllerinin ortalama olarak 177 nm büyüklüğünde olduğu hesaplanmıştır. Sentez aşamasında Co nanopartiküllerinin destek üzerinde birleşerek kümeler oluşturduğu düşünülmektedir. Aktivite testi sonrasında polipirol destekli kobalt katalizörüne ait TEM görüntüsünden kobalt partiküllerinin destek malzemesinin yapısında hala mevcut olduğu saptanmıştır (Şekil

6.8.b). Sentez sonrası destekli kobalt katalizöre ait ortalama parçacık boyutu 177 nm olarak hesaplanmışken aktivite testi sonrasında ekzotermik özellik gösteren hidroliz tepkimesinin partiküllerin topaklanmasına neden olması ile ortalama parçacık boyutu artarak 205 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 6.9: PPy ve Co-W-B/PPy X-ışını kırınımı eğrileri.

Polipirol destek malzemesi ve polipirol destekli bimetalik Co-W-B katalizörlerin 3°/dk tarama hızında 5-90° aralığındaki gerçekleştirilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 6.9'da verildiği gibidir. X-ışını kırınımı eğrilerinden sentezlenen örneklerin amorf yapıda oldukları görülmektedir. Oksidatif polimerizasyon tekniği ile sentezlenen polipirolün XRD deseninde $2\theta=24.46^{o}$ açı değerinde amorf polipirole ait geniş karakteristik pik literatür ile uyumlu şekilde elde edilmiştir. Çöktürerek indirgeme yöntemi ile hazırlanan katalizör örneğinde ise polipirol destek malzemesinin XRD desenine benzer sonuç elde edilmiş olup amorf özellik gösteren kobalt ve tungsten metallerine ait herhangi bir spesifik pik gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür de mevcut diğer çalışmalarla uyum içerisindedir [87, 88]. Metal yüklemesinin polipirol destek malzemesinin amorf yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı tespit edilmiştir.

Saf polipirol ve polipirol destekli bimetalik kobalt-tungsten katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 6.10.a)'da verilmiştir. Adsorblanan gaz hacmi PPy destek malzemesine ait örnekte en yüksek değerine ulaşırken bimetalik Co-W-B' de en düşük değeri vermiştir. Toplam gözenek hacminin gözenek çapına bağlı değişiminin gösterildiği Şekil 6.10.b)'den sentezlenen her iki örneğinde geniş gözenek

boyut dağılımına sahip mezo/makro-gözenekli malzemelerin karakteristik özelliklerine ait olan Tip IIb izoterm şekli gösterdiği tespit edilmiştir. Metal yüklemesi destek malzemesinin izoterm şeklinde herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Ortalama gözenek çapı değerlerinin 6.48 nm (PPy) ve 6.68 nm (Co-W-B/PPy) olması numunelerin mezo-gözenekli özelliğe sahip olduğunu desteklemektedir. Adsorpsiyon eğrileri yardımıyla BET yöntemine göre spesifik yüzey alanı, desorpsiyon verileri yardımıyla gözenek hacmi ve gözenek çapı belirlenmiş olup yapısal özelliklerine ait elde edilen sayısal değerler Tablo 6.3'de verildiği gibidir.

Tablo 6.3: PPy ve Co-W-B/PPy tozlarının kimyasal ve yapısal özellikleri.

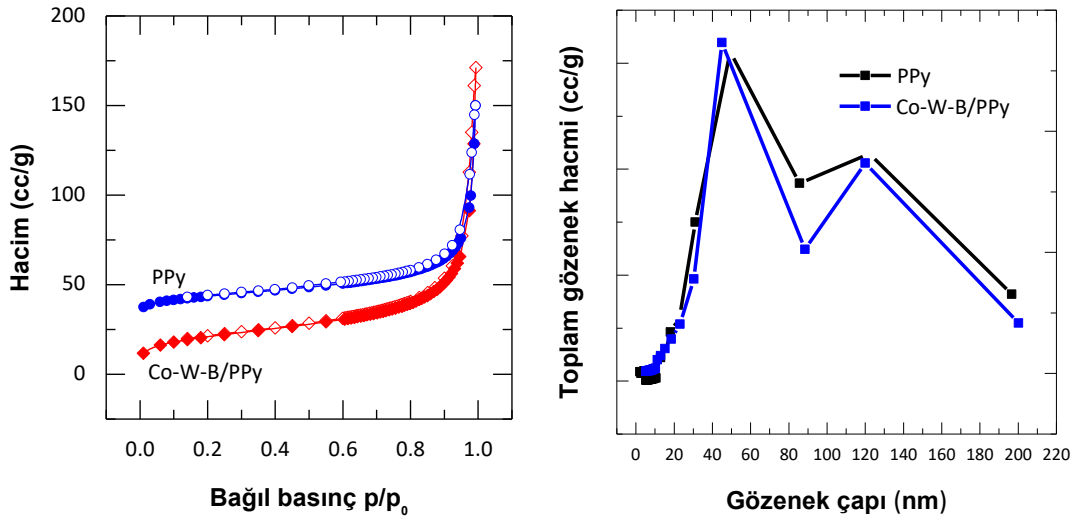
Örnek	**Co (% ağ)[a]**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_t (cm^3/g)**	**D_P (nm)**
Polipirol	–	72.71	0.252	6.48
Co-W-B/PPy	7.5	48.67	0.179	6.68

a: EDX ölçümleri ile elde edilen Co miktarı

S_{BET}: BET yüzey alanı, V_t: Toplam gözenek hacmi

D_P: BJH Desorpsiyon ortalama por çapı (4V/A)

Perklorik asit varlığında sentezlenen saf polipirolün spesifik yüzey alanı 72.71 m^2/g, toplam gözenek hacmi 0.252 cm^3/g, ortalama gözenek çapı ise 6.48 nm olarak bulunmuştur. Metal yüklemesi ile birlikte polipirolün yüzey alanı, kobalt ve tungsten nanopartiküllerinin polipirole ait mezo ve/veya makro gözeneklere yerleşmesinden dolayı 48.67 m^2/g'a düşmüştür. Ayrıca, kobalt ve tunsgten nanopartiküllerinin polipirol destek malzemesinin yüzeyinde sabitleştirilmesinden önce 0.252 cm^3/g olarak bulunan toplam gözenek hacmi metal ilavesi ile birlikte 0.179 cm^3/g olarak hesaplanmıştır. Metal yüklemesi polipirol destek malzemesinin yüzey alanı ve gözenek hacminin önemli ölçüde azalmasına sebep olmuşken ortalama gözenek çapında ciddi bir değişikliğe yol açmayarak kısmen artmasına neden olmuştur.



a) b)

Şekil 6.10: a) PPy ve Co-W-B/PPy nanoparçacıklarının azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri, b) Gözenek boyut dağılımı.

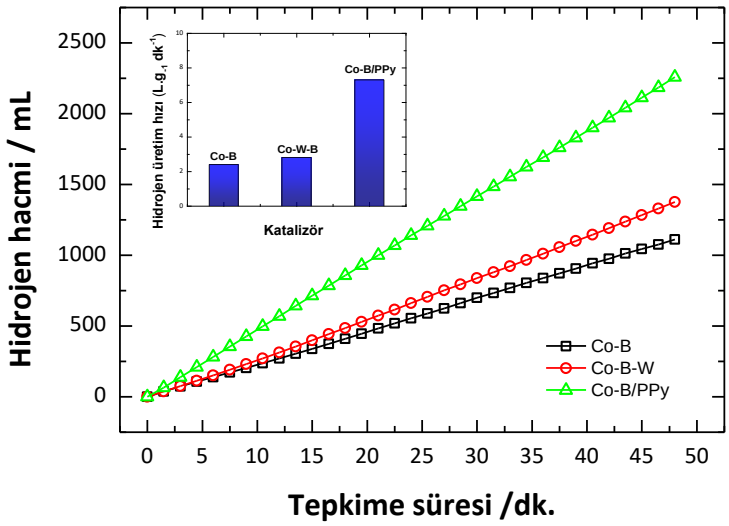
6.3.5. Aktivite Testleri

Hidrojen üretim testleri sıcaklık kontrolü altında 700 rpm'de manyetik karıştırıcı kullanılarak polipirol destekli Co-W-B katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. 10 mL %5 NaOH ile stabilize edilmiş sulu $NaBH_4$ (ağ. %5) çözeltisi üç boyunlu reaktöre yerleştirilerek kriyosyat varlığında sıcaklık 30 ^oC'ye ayarlanmıştır. 0.12 g Co/PPy (Co: ağ. %5) ilavesi ile hidrojen üretim testleri başlatılmış olup her 1.5 dakikada bir üretilen hidrojen tamamen gaz çıkışı sonlanıncaya dek zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

6.3.6. İkinci Metal İlavesinin Aktiviteye Etkisinin İncelenmesi

İkinci metal ilavesinin desteksiz Co-B katalizörün aktivitesi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada (Şekil 6.11) eşdeğer miktarda kobalt içerecek şekilde monometalik Co-B ve bimetalik Co-W-B katalizörlerin katalitik aktivite testleri gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızları belirlenmiştir. Aynı şartlarda yapılan deneysel çalışmalarda molce % 5 tungsten ilavesinin katalitik aktiviteye olumlu yönde etki yaptığı, Co-W-B katalizörün Co-B katalizöre göre daha yüksek hidrojen üretim hızına sahip olduğu tespit edilmiştir. Polipirol destekli kobalt katalizörün (Co-B/PPy) ise hem monometalik (Co-B) hemde bimetalik (Co-W-B) formlarına kıyasla daha

yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Tungsten ilavesinin aktiviteye olumlu etki yapmasının belirlenmesi üzerine hem monometalik (Co-B) hemde bimetalik (Co-W-B) formlarına kıyasla daha yüksek aktivite gösteren polipirol destekli kobalt katalizör varlığında optimum tungsten miktarının bulunması için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalarda, en aktif katalizörlerden biri olan kobalt boridlerin uzun süreli hidroliz tepkimelerinde yeterli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle özellikle yüzey aktif madde kullanılarak nispeten yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin sentezine çalışılmıştır. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ise istenen yüksek yüzey alanına sahip, düşük maliyetli ve tekrar kullanılabilir polipirol destekli kobalt katalizörler (Co-W-B/PPy) başarılı bir şekilde geliştirilmiş olup desteksiz Co-B formuna nazaran hidrojen üretim hızında yaklaşık olarak beş kat artış elde edilmiştir.

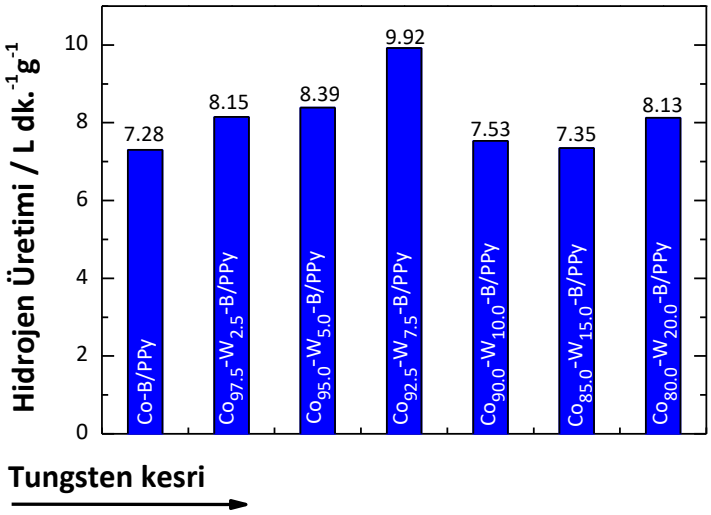


Şekil 6.11: Polipirol destekli ve desteksiz kobalt katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması.

6.3.7. Optimum Tungsten Miktarının Belirlenmesi

Yüksek yüzey alanına sahip taşıyıcı yüzey üzerinde optimum tungsten miktarının belirlenmesinde ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilmiş 10 ml'lik ağırlıkça %5'lik sulu $NaBH_4$ çözeltisi hidrojen kaynağı olarak kullanılmış olup 30 ^oC'de aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. İkinci metal ilavesinin kobalt katalizör performansına olan etkisinin incelendiği denemelerde kullanılan katalizörler L1-L6 aralığındaki kodlarla isimlendirilmiş olup sentezlenmeleri sırasında aktif faz olan kobalt konsantrasyonu sabit tutulup ilave edilen tungsten çözeltisi konsantrasyonunda değişiklikler

yapılmıştır (Tablo 6.1). Tüm hidrojen üretim testlerinde ağırlıkça kobalt değeri 6 mg olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tungsten kobalt mol oranının (n_W/n_{Co}) 0.0256'dan 0.081'e artması ile birlikte hidrojen üretim hızının pozitif yönde etkilenerek 8.15 L dk^{-1} g_{Co}^{-1}'den 9.92 L dk^{-1} g_{Co}^{-1}'e yükseldiği, 0.081'den 0.2501'e çıkılması ile birlikte ise katalitik aktivitenin negatif yönde etkilenerek hidrojen üretim hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Geliştirilen polipirol destekli tüm bimetalik katalizörlerin (Co-W-B/PPy) polipirol destekli monometalik kobalt katalizöre (Co-B/PPy) göre daha yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.11) Bu durum ikinci metal olarak tungsten ilavesi ile birlikte hidroliz tepkimesinde aktif faz olan kobalt partiküllerinin topaklaşmasının önüne geçilmesi ve destek malzemesinin yüzeyinde homojen şekilde dağılmasının sağlanmasıyla açıklanabilir. En yüksek aktivite değeri n_W/n_{Co} mol oranının 0.081 olduğu 9.92 L dk^{-1} g_{Co}^{-1} hidrojen üretim hızı ile L3 kodlu katalizör varlığında elde edilmiştir.

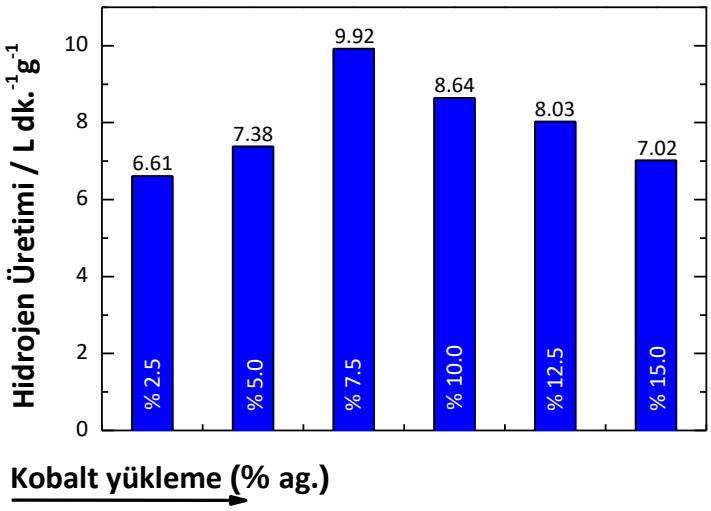


Şekil 6.12: Tungsten ilavesinin kobalt katalizörlerin aktivitesine olan etkisi.

6.3.8. Optimum Kobalt Yükleme Miktarının Belirlenmesi

Spesifik yüzey alanına sahip destek malzemelerinin sodyum borhidrürün hidrolizini katalizleyen heterojen katalizörlerin sentezinde kullanılmasının temel amacı aktif faz için daha etkin bir alan sunarak homojen dağılımın sağlanmasıdır. Böylelikle topaklaşmanın önüne geçilerek yüksek aktivite değerlerine çıkılabilir. Sodyum bor hidrürün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılan katalizörün

performansı içermiş olduğu metal miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ancak metal yükleme miktarındaki artış yüksek hidrojen üretim hız değerlerine çıkılacağı anlamına gelmez. Bu durum katalizörün aktivitesinin yalnız metal miktarının artmasına bağlı olmadığını, anı zamanda yüklenen metalin destek malzemesi üzerinde dağılma şekline bağlı olarak metalin tanecik boyutundan da etkilendiğinin bir göstergesidir. Aynı zamanda metal yükleme oranına bağlı olarak elde edilecek katalizörün yüzey alanı ve tanecik boyutu değişiklik gösterecektir. Tüm bu etkenler dikkate alındığında destek malzemesi ile metal arasında optimum bir yükleme yüzdesinin stokiyometrik olarak belirlenmesi gerekmektedir. Kobalt ve tungsten metalleri arasında belirlenen sinerjik mol oranı sabit tutularak optimum kobalt yükleme miktarının belirlenmesi için farklı kobalt yükleme oranlarına sahip polipirol destekli bimetalik katalizörler hazırlanarak K1-K6 aralığında kodlanmıştır. Tüm denemelerde gerekli katalizör miktarları eşdeğer miktarda kobal ve tungsten içerecek şekilde hesaplanarak hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır (Şekil 6.13).



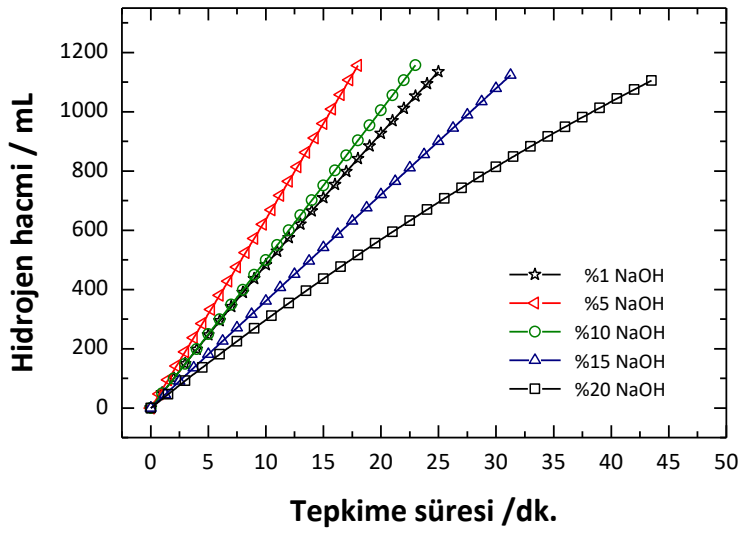
Şekil 6.13: Farklı kobalt yükleme oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları.

En yüksek hidrojen üretim hızı ağırlıkça %7.5 kobalt-tungsten içeriğine sahip K3 kodlu katalizör varlığında, 9.92 L min^{-1} g_{Ru}^{-1} olarak bulunmuştur. Buna karşılık ağırlıkça %2.5 metal yükleme oranında 6.61 L min^{-1} g_{Ru}^{-1} hidrojen üretim hızı ile en düşük aktivite değeri elde edilmiştir. Bu durum düşük metal yükleme oranlarında sodyum bor hidrürün hidrolizi için gerekli yeterli miktarda aktif merkezin oluşmaması ile açıklanabilir. Ağırlıkça %7.5'in üzerinde metal yüklemesine sahip katalizörler varlığında elde edilen hidrojen üretim hız değerlerinde kademeli bir düşüş

görülmüştür. Yüksek miktarda kobalt yüklemesinin gerçekleştirildiği katalizörlerde, Kobalt partiküllerinin artan yükleme miktarına bağlı olarak destek malzemesi üzerinde aglomere olması homojen dağılımın bozulmasına yol açmaktadır. Bu durum hidrolizin gerçekleşmesi için gerekli olan aktif merkez sayısını azaltarak kobaltın etkinliğini düşürmektedir.

6.3.9. Optimum NaOH Konsantrasyonunun Bulunması

Çözeltinin pH değeri, $NaBH_4$'ün hidroliz oranı üzerinde büyük etkiye sahiptir ve pH<10 ortam şartlarında $NaBH_4$ kendiliğinden hidrolize uğrayarak az oranda da olsa hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. $NaBH_4$'ün sulu çözeltisini oda sıcaklığında kararlı halde tutarak hidrolize uğramasını engellemek amacıyla NaOH yaygın bir şekilde stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Ancak, yüksek NaOH konsantrasyonlarında aktif katalizör varlığında bile $NaBH_4$'ün hidroliz tepkime hızında düşüş gözlemlenebilir. Aynı zamanda ticari olarak düşünülen taşınabilir bir yapıda kullanılacak kartuş sisteminde bulunan $NaBH_4$ yakıt besleme pompası yüksek pH değerlerinde ciddi anlamda korozyona uğrayabilir. Tüm bu etkenler dikkate alındığında belli bir koşul için optimum bir NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi hem kullanılacak katalizörün aktivitesi hem de sistemin uzun ömürlülüğü açısından önemlidir. Tez çalışmasının bu kısmında, NaOH derişiminin $NaBH_4$'ün hidrolizinden hidrojen eldesinde Co-W-B/PPy katalizörünün hidrojen üretim hızına olan etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Katalitik aktivite testleri 30 ^{o}C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup her bir deneme için 0.877 g K3 kodlu (%7.5 Co-W-B/PPy) katalizör kullanılmıştır. $NaBH_4$ derişimi ağırlıkça %5 olacak şekilde toplam çözelti hacmi 10 ml'ye ayarlanmıştır. Şekil 6.14'de verilen farklı NaOH konsantrasyonlarında (% ağ. 1, 5, 10, 15 ve 20) elde edilen hidrojen üretim test sonuçları değerlendirildiğinde, NaOH konsantrasyonunun ağırlıkça %1'den %5'e artması ile birlikte hidrojen üretim hızının önemli ölçüde arttığı, %5'in üzerindeki NaOH artırımlarında ise katalitik aktivitenin olumsuz yönde etkilenerek hidrojen üretim hızının kademeli şekilde azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek aktivite değerine ağırlıkça %5 NaOH ilavesinin olduğu deneysel çalışmada ulaşılmıştır. Kobalt temelli katalizörlerin katalizlediği sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sırasında stabilizatör olarak kullanılan NaOH'in varlığı birbiri ile yarışan iki mekanizmaya yol açarak katalitik aktiviteyi etkilediği düşünülmektedir.

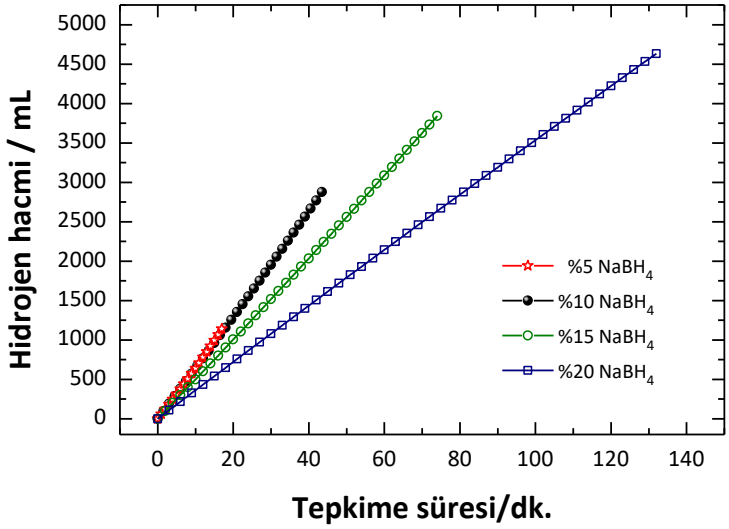


Şekil 6.14: NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

Birincisi, artan NaOH konsantrasyonu aktif faz olan kobalt borid oluşumunu artırmakta bu da aktiviteye olumlu etki yapmaktadır. Diğer taraftan, artan NaOH derişimi ile çözeltinin pH'ı artmakta, hidroliz tepkimesinde OH^- iyonlarının inhibitör rolü oynaması ve proton derişiminin azalmasına neden olmaktadır. $NaBH_4$'ün bu şekilde yavaş iyonlaşması katalitik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, yüksek NaOH konsantrasyonu, katalizörlerin düşük katalitik aktivitesine neden olan daha büyük boyutlu kobalt borid parçacıklarının daha fazla oluşmasına neden olmaktadır. Bu iki mekanizma dikkate alındığında %5'lik NaOH derişimine kadar birinci mekanizmanın sonrasında ise ikinci mekanizmanın daha aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler literatür de önceden bildirilen bazı sonuçlar ile uyumludur [89-91]. Bazı çalışmalarda ise bu tez çalışmasında optimum olarak bulunan %5 NaOH değerinden farklı sayısal değerlerde en yüksek aktivite değerine ulaşılmıştır. Bu farklılıklar ele alındığında, NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkilerinin büyük oranda katalizör bileşimine bağlı olduğu sonucuna varılabilir. Reaksiyon sıcaklığı ve $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisinin incelendiği sonraki çalışmalar optimum olarak belirlenen %5 NaOH ile stabilize edilmiş çözeltiler varlığında test edilmiştir.

6.3.10. Optimum $NaBH_4$ Konsantrasyonunun Bulunması

Mobil uygulamalar için yüksek yakıt miktarı teorik olarak uzun süreli kullanım anlamını taşımaktadır. Ancak uygun yakıt miktarının belirlenmesi verimlilik ve etkin kullanım açısından önemlidir. Bu amaçla $NaBH_4$ konsantrasyonunun Co-W-B/PPy katalizörünün katalitik aktivitesine olan etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenerek optimum $NaBH_4$ derişimi tespit edilmiştir. Tüm denemeler 0.877 g K3 kodlu (%7.5 Co-W-B/PPy) katalizör varlığında %5 NaOH ile stabilize edilmiş farklı $NaBH_4$ derişimlerine sahip (ağ. %5, 10, 15 ve 20) sulu çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.15).



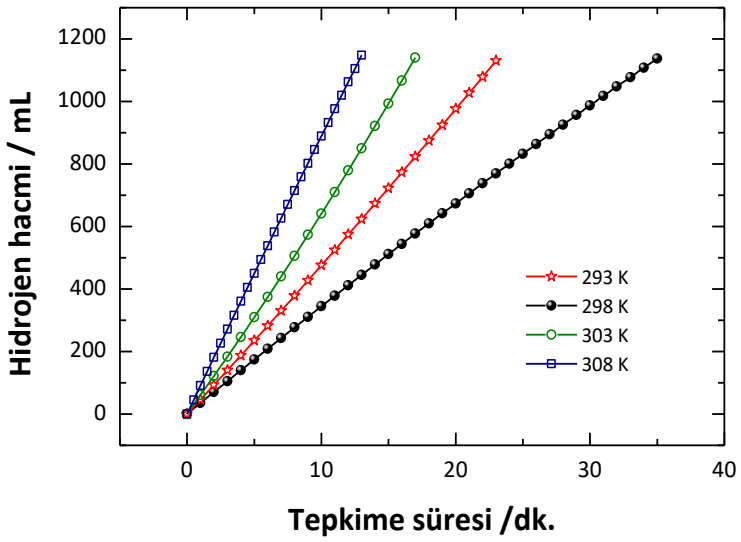
Şekil 6.15: $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

Tüm denemeler sırasında reaksiyon sıcaklığı kriyostat kullanılarak 30 ^{o}C'de sabit tutulmuştur. $NaBH_4$ konsantrasyonunun %5'den %10'a artmasıyla birlikte hidrojen üretim hızının çok fazla değişiklik göstermeyerek yaklaşık olarak sabit kaldığı, %10'nun üzerindeki $NaBH_4$ konsantrasyon değerlerinde ise aktivitenin olumsuz yönde etkilenerek ciddi anlamda azaldığı tespit edilmiştir. $NaBH_4$ konsantrasyonunun arttırılması reaksiyon ortamının viskozitesinin artmasına ve kütle aktarım hızının yavaşlatılmasına neden olur. İlaveten, hidroliz tepkimesi sonucu $NaBH_4$'e nazaran daha düşük çözünürlüğe sahip yan ürün olarak oluşan $NaBO_2$ katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri tahrip ederek katalizör ile $NaBH_4$ arasındaki teması engellemektedir. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hızına

olan etkisinin incelendiği sonraki hidrojen üretim testlerinde $NaBH_4$ derişimi en yüksek aktivite değerine ulaşılan ağırlıkça %5 yükleme oranında sabit tutulmuştur.

6.3.11. Tepkime Sıcaklığının Hidrojen Üretim Hızına Etkisinin İncelenmesi

Co-B-W/PPy katalizörüne ait $NaBH_4$'ün hidrolizine yönelik farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen üretim sonuçları Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Aktivite testleri sırasında sıcaklık değişiminden kaynaklanabilecek hataları minimize etmek için üç boyunlu cam reaktör -30 ºC ile 60 ºC aralığında ceketten su sirkülasyonunu sağlayan kriyostata bağlanmıştır ve tepkime sıcaklığı dijital termometreyle sürekli olarak kontrol edilmiştir.



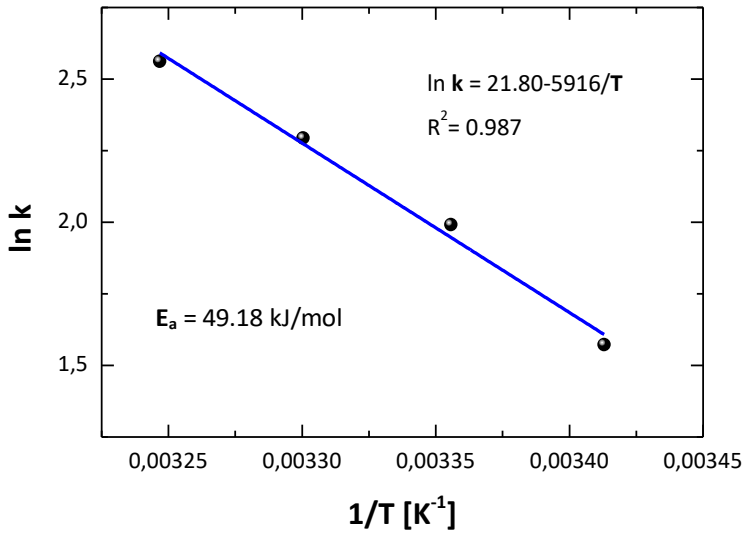
Şekil 6.16: Tepkime sıcaklığının hidrojen üretimi hızı üzerine etkisi.

Sıcaklık etkisinin incelendiği denemeler beş derecelik artırımlar ile 20-35 ºC sıcaklık aralıklarında 0.877 g K3 kodlu (%7.5 Co-W-B/PPy) katalizör varlığında toplam hacim 10 ml olacak şekilde % 5 NaOH ile stabilize edilmiş %5 $NaBH_4$ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekzotermik özellik gösteren katalitik reaksiyonun sıcaklık değişimine karşı çok duyarlı olduğu açıkça görülmektedir. 20 ºC'de gerçekleştirilen aktivite testinde hidrojen üretim hızı 3.70 L dk^{-1} g_{Co}^{-1} olarak hesaplanırken, 35 ºC'de ise yüksek miktarda artış göstererek 13.47 L dk^{-1} g_{Co}^{-1} olarak bulunmuştur. Elde edilen hidrojen üretim hızlarına ait eğrilerin doğrusal bölgedeki

eğim değerlerinin hidroliz tepkimesi süresince artmış olması geliştirilen katalizörün kararlı katalitik etkinliğini göstermektedir. Hidrojen üretim oranı zamana göre sabit olduğu için hidroliz reaksiyonu sıfırıncı dereceden kabul edilmiştir. Co-B-W/PPy katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrojen üretim testlerinden katalizöre ait ln *k* (L min^{-1} gCo^{-1}) reaksiyon hız sabitlerine karşı 1/T grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi aşağıdaki verilen Arrhenius eşitliğinde kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \tag{6.1}$$

k; hidrojen üretim hızı, k_0; hız sabiti (ml dk^{-1} g^{-1}), Ea; aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), R; ideal gaz sabiti (8.3143 kJ mol^{-1} K^{-1}) ve T; reaksiyon sıcaklığı (K).



Şekil 6.17: PPy destekli Co-W-B nanopartikülleri ile katalizlenmiş $NaBH_4$ hidrolizine ait Arrhenius eşitliği.

ln *k* ya karşı çizilen mutlak sıcaklık (1/T) grafiğinden (Şekil 6.17) elde edilen eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi 49.18 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

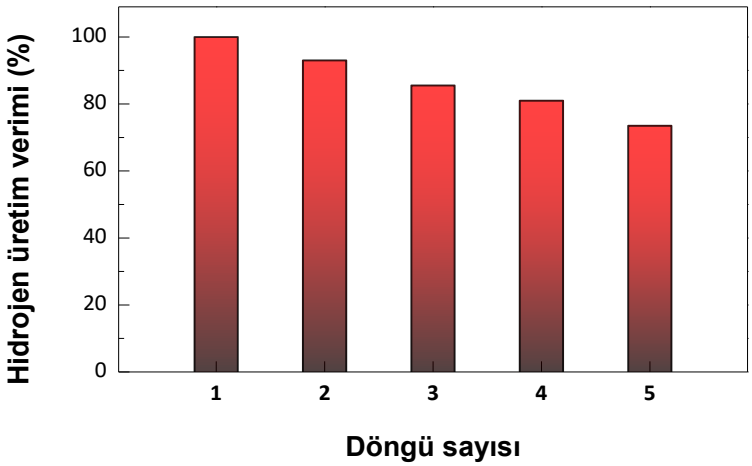
Co-W-B/PPy katalizörüne ait aktivasyon enerjisi Tablo 6.4'de bulunan literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında birçok aktivasyon enerji değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç tez çalışması kapsamında geliştirilen polipirol destekli bimetalik heterojen Co-W-B katalizörünün pahalı soy metal katalizörlere alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 6.4: Co-B-W/PPy katalizörüne ait hidrojen üretim hızının literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılması.

Katalizör	**E_A (kJ/mol)**	**Sentez metodu**	**Reaksiyon şartları**		**HÜ hızı ($Lmin^{-1}g_{Co}^{-1}$)**	**Referans**
			$NaBH_4$(ağ.)	**NaOH(ağ.)**		
Co_3O_4	49.52	çöktürme	% 0.6	-	1.77 (25 °C)	[92]
Co-Fe_3O_4-CNT_{12}	42.79	mikrodalga	% 1	-	1.21 (30 °C)	[93]
Co_3O_4NA/Ti	59.84	hidrotermal	% 1	% 1	1.94 (25 °C)	[94]
Co-P/Cu	27.90	elektroliz kaplama	% 5	% 1	2.27 (30 °C)	[95]
Co@C_2N	66.17	in-situ sentez	% 10	% 5	8.90 (30 °C)	[96]
LSC/AgCo	49.27	in-situ sentez	% 5	% 5	8.20 (30 °C)	[89]
Co-Zn-B/grafen	35.90	in-situ indirgeme	% 3	% 5	2.18 (30 °C)	[97]
Co-Ni-W-P/γAl_2O_3	49.19	akımsız kaplama	% 7	% 10	5.60 (45 °C)	[98]
Co@AHs	55.60	in-situ indirgeme	% 5	% 5	4.72 (30 °C)	[99]
Zr/Co/C	34.84	emdirme-indirgeme	% 5	% 2	1.70 (25 °C)	[86]
Co-B/C_B	56.72	çöktürme-indirgeme	% 10	% 5	8.03 (25 °C)	[60]
Co/SiO_2	59.00	emdirme	% 5	% 5	8.70 (40 °C)	[62]
PAN/$CoCl_2$/CNTs	52.85	elektrospinning	% 1	-	1.25 (25 °C)	[100]
Co-αAl_2O_3	51.50	emdirme	% 3	% 1	1.70 (40 °C)	[101]
Co-W-B/PPy	49.18	çöktürme-indirgeme	% 5	% 5	9.92 (30 °C)	Tez

6.3.12. Tekrar Kullanılabilirlik Denemeleri

Polipirolün Düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir teknik olan oksidatif polimerizasyon yöntemi ile kısa sürede büyük ölçekte üretilebilir olması tez kapsamında sentezlenen bimetalik heterojen Co-W-B katalizörünün ticarileşmesine olanak sağlamaktadır. Ancak, geliştirilen herhangi bir katalizörün endüstriyel açıdan kullanılabilir olmasının önündeki en büyük sorunlardan biri ilgili süreç şartlarında katalizör aktivitesinin uzun vadede korunup ekonomik olarak kullanılabileceği süredir. Katalizörün verimli bir şekilde kullanılabileceği maksimum süre katalizör ömrü olarak tanımlanmatadır. Teorik açıdan bir katalizörün aktivitesini yitirerek tükenmesi mümkün değildir. Ancak, kullanıldığı süreçte gerçekleşen tepkimelere bağlı olarak özellikle kimyasal açıdan olmak üzere istenmeyen değişimlere uğrayıp zamanla katalitik etkinliğinde düşüş meydana gelebilir. Diğer bir ifadeyle katalizörlerin katalitik ömürleri kullanıldığı proses şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Bazıları aktivitelerini birkaç dakika içerisinde yitirebilirken bazı türleride kararlılık göstererek daha uzun sürede kaybedebilirler. Böyle bir sorun katalizörün yenilenmesi veya değiştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkartır. Buda ek bir maliyete ve zaman kaybına yol açacağından endüstriyel açıdan istenmeyen bir durumdur. Tez kapsamında geliştirilen polipirol destekli bimetalik Co-W-B katalizörün kararlılığının tespit edilerek tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için seri halde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18: Co-W-B/PPy katalizörünün tekrar kullanılabilirlik denemeleri.

Biribirini takip eden tekrar kullanılabilirlik denemeleri 30 ^{o}C sıcaklık değerinde en yüksek aktivite değerine ulaşılan 0.877 g K3 kodlu (%7.5 Co-W-B/PPy) katalizör varlığında yürütülmüştür. Her aktivite testi sonrasında kullanılan katalizör reaktör yatağından alınarak aktif merkezlerin tıkanmasına yol açabilecek tortuların giderilmesi için bol saf su ile yıkanıp 60 ^{o}C'de vakum altında kurutultukdan sonra tekrar kullanılmıştır. Optimum olarak belirlenen ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilmiş 10 ml %5 $NaBH_4$ çözeltisi her bir deneme için taze olacak şekilde hazırlanıp yakıt olarak kullanılmıştır. İlk aktivite testi sonrası K3 katalizörüne ait hidrojen üretim hızı 9.9 L min^{-1} gCo^{-1} olarak bulunmuş olup birbirini takip eden seri denemeler sonucunda kademeli olarak azalarak 7.2 L min^{-1} gCo^{-1} değerine düşmüştür. Akitivitedeki bu düşüş hidroliz sürecinde oluşan sodyum metaboratın katalizör yüzeyine çökmesi ile açıklanabilir. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur. Birim kütledeki aktif merkez sayısının azalmasına sebebiyet veren yüzeydeki sodyum metaborata ait tortu birikiminin katalizörün etkinliğini azalatarak düşük hidrojen üretimine yol açtığı düşünülmektedir. Ayrıca, sentez sonrası 177 nm olarak hesaplanan destekli kobalt katalizöre ait ortalama parçacık boyutunun aktivite testi sonrasında artarak 205 nm değerine ulaşması (Şekil 6.8) hidrojen üretim hızındaki bu düşüşe sebep olan bir başka etkendir. İlaveten, her bir deneme sonrası gerçekleştirilen yıkama işlemi sırasında katalizöre ait ince tozların kaybedilmesi düşük hidrojen üretim hızına neden olan bir diğer faktördür. Beş çevrim sonrasında K3 katalizörünün etkinliğinde azalmalar meydana gelmiş olmasına rağmen elde edilen hidrojen üretim hızı değeri desteksiz monometalik (Co-B) ve bimatalik (Co-W-B) formları varlığında elde edilen hidrojen üretim hızına kıyasla hala daha yüksektir. Bu sonuç taşıyıcı olarak polipirol destek malzemesi kullanımının kobalt katalizöre ait hidrojen üretim hızı üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Art arda aktivite testleri gerçekleştirilmiş olmasına rağmen polipirol destek malzemesinin altlık olarak kullanımı, desteksiz formlarında karşılaşılan kobalt partiküllerinin bir araya gelerek aktif merkez sayısının azalması sorununun önüne geçmiştir. Böylece polipirol destekli bimetalik kobalt katalizör desteksiz formuna kıyasla beş deneme sonunda bile hala daha yüksek aktivite gösterebilmektedir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

$NaBH_4$'ün hidrolizinden etkin şekilde hidrojen üretimi için polipirol destekli heterojen rutenyum katalizörler ilk kez bu tez çalışması kapsamında hazırlanarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan aktivite testleri sonucunda polipirol destekli rutenyum katalizörün desteksiz formuna kıyasla yaklaşık olarak beş kat daha yüksek hidrojen üretim hızına sahip olduğu tespit edilmiştir. Emdirme-indirgeme yöntemi ile hazırlanan Ru/PPy katalizörün $NaBH_4$'ün hidroliz sürecinde yüksek katalitik etkinlik gösterdiği, alkali hidroliz şartlarından etkilenmeyerek kararlı olduğu ve tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı çalışma koşulları için ayrıntılı olarak incelenen kinetik çalışmalar, katalitik hidroliz sürecinde elde edilen toplam hidrojen hacminin reaksiyon süresi ile lineer olarak değiştiğini, başka bir ifade ile reaksiyonun sıfırıncı mertebeden olduğunu göstermektedir. Metal yükleme miktarının belirlenmesi için farklı rutenyum içeriğine sahip (ağırlıkça %2-10) PPy destekli katalizörler varlığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda polipirol destek malzemesi üzerine optimum rutenyum yükleme oranı ağırlıkça %4 olarak bulunmuştur. Sodyum bor hidrürün hidrolizinden etkin şekilde hidrojen üretimi kullanılan katalizörün türü ve miktarının yanı sıra sıcaklık, NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonundan da etkilenmektedir. Optimum sodyum bor hidrür konsantrasyonunun belirlenmesi için ağırlıkça %1 NaOH ile stabilize edilmiş farklı $NaBH_4$ derişimlerine sahip çözeltiler hazırlanarak Ru/PPy katalizörü varlığında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Sodyum bor hidrür konsantrasyonunun ağırlıkça %5'in üzerine çıkması ile birlikte katalitik aktivitenin olumsuz yönde etkilenerek azaldığı saptanmıştır. Optimum NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi için $NaBH_4$ konsantrasyonu (ağ. %5) sabit tutularak farklı NaOH konsantrasyonlarında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. NaOH varlığının negatif yönde etki yaparak Ru/PPy katalizörünün etkinliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. Alkali çözeltiler varlığında 30 °C'de yürütülen performans testlerinde en yüksek hidrojen üretim hızına (22.74 L min^{-1} g_{Ru}^{-1}) ağırlıkça %1 NaOH ile stabilize edilmiş %5 $NaBH_4$ çözeltisinin kullanıldığı denemelerde ulaşılmıştır. Ekzotermik özellik gösteren hidroliz tepkimesinin sıcaklık değişimlerinden önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. 20-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen testler sonucu, aktivasyon enerjisi değeri 39.08 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmış ve önceki çalışmalarda test edilen pek çok destekli katalizörle karşılaştırıldığında aktivasyon enerji değeri daha düşük bulunmuştur.

Sodyum bor hidrürün hidrolizinden etkin bir şekilde hidrojen üretimi için polipirol destekli monometalik (Co-B/PPy) ve bimetalik (Co-W-B/PPy) kobalt katalizörler çöktürerek indirgeme yöntemi ile ilk kez bu tez çalışması kapsamında hazırlanıp karakterize edilmişlerdir. Polipirolün düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir teknik olan oksidatif polimerizasyon yöntemi ile kısa sürede büyük ölçekte üretilebilir olması geliştirilen bimetalik heterojen Co-W-B katalizörünün ticarileşmesine olanak sağlamaktadır. Sentezlenen katalizörlerin farklı test koşulları altında katalitik aktivite denemeleri gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızları tespit edilmiştir. Destek malzemesi kullanımı ve ikinci metal ilavesinin etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için desteksiz Co-B ve Co-W-B katalizörler ayrıca sentezlenerek test edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik performanslarının; metal yükleme oranı, destek malzemesi kulanımı, ilave edilen ikinci metalin konsantrasyonu, hidroliz sıcaklığı, NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonu gibi parametrelerden etkilendiği bulunmuştur. Desteksiz kobalt borür katalizörler içerisinde yapılan aktivite karşılaştırmalarında eser miktarda tungsten ilavesinin kobalt borür katalizörünün katalitik etkinliğine olumlu yönde etki yaparak hidrojen üretim hızını arttırdığı saptanmıştır. Polipirol destek malzemesi kullanılarak geliştirilen tüm destekli katalizörlerin desteksiz formlarına göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Polipirol destekli bimetalik (Co-W-B/PPy) katalizör varlığında yapılan çalışmalarda kobalt ve tungsten metalleri arasındaki optimum stokiyometrik oran (n_W/n_{Co}) mol cinsinden 0.081 olarak bulunmuştur. Metal yükleme miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda katalitik etkinliğin katalizördeki kobalt yüzdesi arttıkça artmadığı gözlemlenmiştir. Farklı kobalt yükleme oranlarına sahip polipirol destekli bimetalik katalizörler varlığında gerçekleştirilen aktivite denemelerinde optimum kobalt yükleme yüzdesinin ağırlıkça %7.5 olduğu tespit edilmiştir. Polipirol destekli bimetalik Co-W-B katalizörün ağırlıkça %5 NaOH ile stabilize edilmiş %5 $NaBH_4$ çözeltisi varlığında en yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek aktivite değerine 9.92 L min^{-1} gCo^{-1} hidrojen üretim hızı ile 30 °C sıcaklıkta ağırlıkça %7.5 Co-W-B/PPy bimetalik katalizör varlığında ulaşılmıştır. Beşer derecelik artırımlarla 20-35 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değeri 49.18 kJ mol^{-1} olarak bulunmuş olup literatürde mevcut destekli ve desteksiz katalizörler varlığında elde edilen birçok aktivasyon enerji değerinden daha düşüktür.

KAYNAKLAR

[1] Letheby H., (1862), "XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", Journal of the Chemical Society, 15, 161-163.

[2] Ito T., Shirakawa H., Ikeda S., (1974), "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 12(1), 11-20.

[3] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,$(CH)_x$", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (16), 578-580.

[4] Li Y., (2015), "Organic optoelectronic materials", Springer.

[5] Naveen M. H., Gurudatt N. G., Shim Y. B., (2017), "Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review", Applied Materials Today, 9, 419-433.

[6] Maser W. K., Sainz R., Martínez M. T., Benito A. M., (2008), "Electroactive polymer-carbon nanotube composites: smart organic materials for optoelectronic applications", Contributions to science, 187-192.

[7] Snook G. A., Greaves T. L., Best A. S., (2011), "A comparative study of the electrodeposition of polyaniline from a protic ionic liquid, an aprotic ionic liquid and neutral aqueous solution using anilinium nitrate", Journal of Materials Chemistry, 21(21), 7622-7629.

[8] Gracia R., Mecerreyes D., (2013), "Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more", Polymer Chemistry, 4(7), 2206-2214.

[9] Otero T., Martinez J., Arias-Pardilla J., (2012), "Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces", Electrochimica Acta, 84, 112-128.

[10] BPEnergy O., (2017), "BP Energy Outlook 2017 edition ".

[11] TürkPetro, (2016), "Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu", Türkiye Petrolleri A.Ş., Ankara.

[12] Brown P. T., Caldeira K., (2017), "Greater future global warming inferred from Earth's recent energy budget", Nature, 552, 45.

[13] Nguyen T. A., Mikami M., (2013), "Effect of hydrogen addition to intake air on combustion noise from a diesel engine", International Journal of Hydrogen Energy, 38(10), 4153-4162.

[14] Winter C. J., (2006), "Energy policy is technology politics—The hydrogen energy case (with an eye particularly on safety comparison of hydrogen energy to current fuels)″, International journal of hydrogen energy, 31(12), 1623-1631.

[15] Midilli A., Ay M., Dincer I., Rosen M., (2005), "On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs″, Renewable and sustainable energy reviews, 9(3), 255-271.

[16] Najjar Y. S., (2013), "Hydrogen safety: The road toward green technology″, International Journal of Hydrogen Energy, 38(25), 10716-10728.

[17] Wang D., Chen S., Xu C., Xiang W., (2013), "Energy and exergy analysis of a new hydrogen-fueled power plant based on calcium looping process″, International Journal of Hydrogen Energy, 38(13), 5389-5400.

[18] Yu M., Muy S., Quader F., Bonifacio A., Varghese R., Clerigo E., Biery M., Mei M., Cutler D., Schoenung J. M., (2013), "Combined hydrogen, heat and power (CHHP) pilot plant design", Elsevier.

[19] Crabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V., (2004), "The hydrogen economy″, Physics Today, 57(12), 39-44.

[20] Salvi B., Subramanian K., (2015), "Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system″, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 1132-1155.

[21] Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H., (2015), "Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives″, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 457-469.

[22] Singh S., Jain S., Venkateswaran P., Tiwari A. K., Nouni M. R., Pandey J.K., Goel S., (2015), "Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector″, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 623-633.

[23] Crabtree G. W., Dresselhaus M. S., (2008), "The hydrogen fuel alternative″, Mrs Bulletin, 33(4), 421-428.

[24] Hwang H.T., Varma A., (2014), "Hydrogen storage for fuel cell vehicles″, Current Opinion in Chemical Engineering, 5, 42-48.

[25] Zhang Z., Hu C., (2014), "System design and control strategy of the vehicles using hydrogen energy″, International Journal of Hydrogen Energy, 39(24), 12973-12979.

[26] Sinigaglia T., Lewiski F., Martins M. E. S., Siluk J. C. M., (2017), "Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review″, International Journal of Hydrogen Energy.

[27] Mori D., Hirose K., (2009), "Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles″, International journal of hydrogen energy, 34(10), 4569-4574.

[28] Zhang Y. -h., Jia Z. -c., Yuan Z. -m., Tai Y., Yan Q., Zhao D. -l., (2015), "Development and Application of Hydrogen Storage", Journal of Iron and Steel Research, International, 22(9), 757-770.

[29] Preuster P., Alekseev A., Wasserscheid P., (2017), "Hydrogen Storage Technologies for Future Energy Systems", Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 8(1).

[30] Schulz R., Huot J., Liang G. X., Boily S., Van Neste A., (1999), "Structure and hydrogen sorption properties of ball milled Mg dihydride", in Materials Science Forum. Trans Tech Publ.

[31] Jain I., Jain P., Jain A., (2010), "Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides", Journal of Alloys and Compounds, 503(2), 303-339.

[32] Züttel A., Rentsch S., Fischer P., Wenger P., Sudan P., Mauron P., Emmenegger C., (2003), "Hydrogen storage properties of $LiBH_4$ ", Journal of Alloys and Compounds, 356, 515-520.

[33] Lee S.H., Lee S., Ryu H. W., Park H., Kim Y.S., Kim J.H., (2014), "Synthesis and in situ doping of highly conductive polypyrrole nanocomplexes with binary acids", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 52(16), 2329-2336.

[34] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., Gumus S., (2013), "Preparation and characterization of polypyrrole/selenium composites", Polymer Engineering & Science, 53(6), 1131-1137.

[35] Wang T., Zhong W., Ning X., Wang Y., Yang W., (2009), "Facile route to hierarchical conducting polymer nanostructure: synthesis of layered polypyrrole network plates", Journal of applied polymer science, 114(6), 3855-3862.

[36] Xiang C., Jiang D., Zou Y., Chu H., Qiu S., Zhang H., Xu F., Sun L., Zheng L., (2015), "Ammonia sensor based on polypyrrole–graphene nanocomposite decorated with titania nanoparticles", Ceramics International, 41(5), 6432-6438.

[37] Navale S., Chougule M., Patil V., Mane A., (2014), "Highly sensitive, reproducible, selective and stable CSA-polypyrrole NO_2 sensor", Synthetic Metals, 189, 111-118.

[38] Wang T., Zhong W., Ning X., Wang Y., Yang W., (2009), "Facile synthesis of polyaniline “sunflowers” with arrays of oriented nanorods", Journal of colloid and interface science, 334(1), 108-112.

[39] Li G., Zhang Z., (2004), "Synthesis of dendritic polyaniline nanofibers in a surfactant gel", Macromolecules, 37(8), 2683-2685.

[40] Lu M. -D., Yang S. -M., (2005), "Syntheses of polythiophene and titania nanotube composites", Synthetic metals, 154(1-3), 73-76.

[41] Qiu H., Wan M., Matthews B., Dai L., (2001), "Conducting polyaniline nanotubes by template-free polymerization", Macromolecules, 34(4), 675-677.

[42] Ma X., Li G., Xu H., Wang M., Chen H., (2006), "Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies", Thin Solid Films, 515(4), 2700-2704.

[43] Zhu Y., Xu S., Jiang L., Pan K., Dan Y., (2008), "Synthesis and characterization of polythiophene/titanium dioxide composites", Reactive and Functional Polymers, 68(10), 1492-1498.

[44] Uygun A., Yavuz A.G., Sen S., Omastová M., (2009), "Polythiophene/SiO_2 nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing", Synthetic Metals, 159(19), 2022-2028.

[45] Li X.G., Li J., Huang M. R., (2009), "Facile optimal synthesis of inherently electroconductive polythiophene nanoparticles", Chemistry-A European Journal, 15(26), 6446-6455.

[46] Zhang L., Long Y., Chen Z., Wan M., (2004), "The Effect of Hydrogen Bonding on Self-Assembled Polyaniline Nanostructures", Advanced Functional Materials, 14(7), 693-698.

[47] Karim M. R., Lee C. J., Lee M. S., (2006), "Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44(18), 5283-5290.

[48] Mostafaei A., Zolriasatein A., (2012), "Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods", Progress in Natural Science: Materials International, 22(4), 273-280.

[49] Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassisti M., Olabi A. G., (2016), "Advances in stationary and portable fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, 41(37), 16509-16522.

[50] Kirubakaran A., Jain S., Nema R. K., (2009), "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(9), 2430-2440.

[51] Ghenciu A. F., (2002), "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems", Current opinion in solid state and materials science, 6(5), 389-399.

[52] Patel N., Fernandes R., Miotello A., (2009), "Hydrogen generation by hydrolysis of $NaBH_4$ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study", Journal of Power Sources, 188(2), 411-420.

[53] Turco M., Ausiello A., Micoli L., (2016), "Fuel Cells Operating and Structural Features of MCFCs and SOFCs", 31-76.

[54] Jena P., (2011), "Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future", The Journal of Physical Chemistry Letters, 2(3), 206-211.

[55] Ross D. K., (2006), "Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars″, Vacuum, 80(10), 1084-1089.

[56] Coşkuner B., Kantürk F. A., Pişkin S., (2013), "Solid state preparation and reaction kinetics for Co/B as a catalytic/acidic accelerator for $NaBH_4$ hydrolysis″, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 109(2), 375-392.

[57] Metin O., Ozkar S., (2009), "Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane and sodium borohydride using water-soluble polymer-stabilized cobalt (0) nanoclusters catalyst″, Energy & Fuels, 23(7), 3517-3526.

[58] Demirci U. B., Garin F., (2008), "Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate″, Journal of Alloys and Compounds, 463(1-2), 107-111.

[59] Kojima Y., Haga T., (2003), "Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride″, International Journal of Hydrogen Energy, 28(9), 989-993.

[60] 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 $NaBH_4$″, International Journal of Hydrogen Energy, 39(3), 1516-1522.

[61] Metin Ö., Koçak E., Özkar S., (2011), "Effect of stabilizer type on the activity and stability of water-dispersible cobalt(0) nanocluster catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride″, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 103(2), 325-340.

[62] Shih Y. -J., Su C. -C., Huang Y. -H., Lu M. -C., (2013), "SiO_2-supported ferromagnetic catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ (sodium borohydride) solution″, Energy, 54, 263-270.

[63] Liang Y., Dai H. -B., Ma L. -P., Wang P., Cheng H.-M., (2010), "Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst″, International Journal of Hydrogen Energy, 35(7), 3023-3028.

[64] Zou Y. C., Nie M., Huang Y. M., Wang J. Q., Liu H. L., (2011), "Kinetics of $NaBH_4$ hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts″, International Journal of Hydrogen Energy, 36(19), 12343-12351.

[65] Kreevoy M., Jacobson R., (1979), "The rate of decomposition of $NaBH_4$ in basic aqueous solutions″, Ventron Alembic, 15(2), 2-3.

[66] Zhu J., Li R., Niu W., Wu Y., Gou X., (2013), "Fast hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles″, International Journal of Hydrogen Energy, 38(25), 10864-10870.

[67] Zhu J., Li R., Niu W., Wu Y., Gou X., (2012), "Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride″, Journal of Power Sources, 211, 33-39.

[68] 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.

[69] Amendola S. C., Sharp G. S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., Binder M., (2000), "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 25(10), 969-975.

[70] Blasdale W. C., Slansky C. M., (1939), "The solubility curves of boric acid and the borates of sodium", Journal of the American Chemical Society, 61(4), 917-920.

[71] Marrero A. E.Y., Beaird A. M., Davis T. A., Matthews M. A., (2009), "Hydrogen generation from chemical hydrides", Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(8), 3703-3712.

[72] Li Y., Zhang Q., Zhang N., Zhu L., Zheng J., B. Chen H., (2013), "Ru–RuO_2/C as an efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy, 38(30), 13360-13367.

[73] Amendola S. C., Sharp G. S.L., Janjua M. S., Kelly M. T., Petillo P. J., Binder M., (2000), "An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", Journal of Power Sources, 85(2), 186-189.

[74] Walter J. C., Zurawski A., Montgomery D., Thornburg M., Revankar S., (2008), "Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts", Journal of Power Sources, 179(1), 335-339.

[75] Su C. C., Lu M. C., Wang S. L., Huang Y. H., (2012), "Ruthenium immobilized on Al_2O_3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride", RSC Advances, 2(5), 2073.

[76] Zahmakiran M., Ozkar S., (2009), "Zeolite-confined ruthenium (0) nanoclusters catalyst: record catalytic activity, reusability, and lifetime in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", Langmuir, 25(5), 2667-2678.

[77] Liu Z., Guo B., Chan S. H., Tang E. H., Hong L., (2008), "Pt and Ru dispersed on $LiCoO_2$ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", Journal of Power Sources, 176(1), 306-311.

[78] Hsueh C. L., Chen C. Y., Ku J. R., Tsai S. F., Hsu Y. Y., Tsau F., Jeng M. S., (2008), "Simple and fast fabrication of polymer template-Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution", Journal of Power Sources, 177(2), 485-492.

[79] Sahiner N., Ozay O., Inger E., Aktas N., (2011), "Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles", Journal of Power Sources, 196(23), 10105-10111.

[80] Bellotti D., Rivarolo M., Magistri L., Massardo A., (2015), "Thermo-economic comparison of hydrogen and hydro-methane produced from hydroelectric energy for land transportation", International Journal of Hydrogen Energy, 40(6), 2433-2444.

[81] Brack P., Dann S. E., Wijayantha K., (2015), "Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride ($NaBH_4$) solutions", Energy Science & Engineering, 3(3), 174-188.

[82] Oh T. H., Gang B. G., Kim H., Kwon S., (2015), "Sodium borohydride hydrogen generator using Co–P/Ni foam catalysts for 200 W proton exchange membrane fuel cell system", Energy, 90, 1163-1170.

[83] Chen Y. H., Pan C. Y., (2014), "Effect of various Co–B catalyst synthesis conditions on catalyst surface morphology and $NaBH_4$ hydrolysis reaction kinetic parameters", International Journal of Hydrogen Energy, 39(4), 1648-1663.

[84] Kahri H., Flaud V., Touati R., Miele P., Demirci U., (2016), "Reaction intermediate/product-induced segregation in cobalt–copper as the catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", RSC Advances, 6(104), 102498-102503.

[85] Eugénio S., Demirci U. B., Silva T. M., Carmezim M. J., Montemor M. F., (2016), "Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 41(20), 8438-8448.

[86] Zhang X., Wei Z., Guo Q., Tian H., (2013), "Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed via carbon nanosheets supported Zr/Co", Journal of Power Sources, 231, 190-196.

[87] Patel N., Fernandes R., Miotello A., (2010), "Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline $NaBH_4$ solution", Journal of Catalysis, 271(2), 315-324.

[88] Dai H., Liang Y., Wang P., Yao X., Rufford T., Lu M., Cheng H., (2008), "High-performance cobalt–tungsten–boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", international journal of hydrogen energy, 33(16), 4405-4412.

[89] Ai L., Liu X., Jiang J., (2015), "Synthesis of loofah sponge carbon supported bimetallic silver–cobalt nanoparticles with enhanced catalytic activity towards hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", Journal of Alloys and Compounds, 625, 164-170.

[90] Cui Z., Guo Y., Ma J., (2016), "In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", International journal of hydrogen energy, 41(3), 1592-1599.

[91] Liu C. H., Chen B. H., Hsueh C. L., Ku J. R., Tsau F., Hwang K. J., (2009), "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution", Applied Catalysis B: Environmental, 91(1), 368-379.

[92] Durano M. M., Tamboli A. H., Kim H., (2017), "Cobalt oxide synthesized using urea precipitation method as catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 520, 355-360.

[93] Bandal H., Jadhav A., Kim H., (2017), "Cobalt impregnated magnetite-multiwalled carbon nanotube nanocomposite as magnetically separable efficient catalyst for hydrogen generation by $NaBH_4$ hydrolysis", Journal of Alloys and Compounds, 699, 1057-1067.

[94] Huang Y., Wang K., Cui L., Zhu W., Asiri A. M., Sun X., (2016), "Effective hydrolysis of sodium borohydride driven by self-supported cobalt oxide nanorod array for on-demand hydrogen generation", Catalysis Communications, 87, 94-97.

[95] Wang Y., Shen Y., Qi K., Cao Z., Zhang K., Wu S., (2016), "Nanostructured cobalt–phosphorous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride solution", Renewable Energy, 89, 285-294.

[96] Mahmood J., Jung S. M., Kim S. J., Park J., Yoo J. W., Baek J. B., (2015), "Cobalt Oxide Encapsulated in C_2N-h2D Network Polymer as a Catalyst for Hydrogen Evolution", Chemistry of Materials, 27(13), 4860-4864.

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

[98] Wang L., Li Z., Zhang Y., Zhang T., Xie G., (2017), "Hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using electroless-deposited Co–Ni–W–P/γ-Al_2O_3 as catalysts", Journal of Alloys and Compounds, 702(Supplement C), 649-658.

[99] Ai L., Gao X., Jiang J., (2014), "In situ synthesis of cobalt stabilized on macroscopic biopolymer hydrogel as economical and recyclable catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", Journal of Power Sources, 257, 213-220.

[100] Li F., Arthur E. E., La D., Li Q., Kim H., (2014), "Immobilization of $CoCl_2$ (cobalt chloride) on PAN (polyacrylonitrile) composite nanofiber mesh filled with carbon nanotubes for hydrogen production from hydrolysis of $NaBH_4$ (sodium borohydride)", Energy, 71, 32-39.

[101] Chamoun R., Demirci U., Zaatar Y., Khoury A., Miele P., (2010), "Co-αAl_2O_3-Cu as shaped catalyst in $NaBH_4$ hydrolysis", international journal of hydrogen energy, 35(13), 6583-6591.

ÖZGEÇMİŞ

Ferhat Orhan BAYDAROĞLU 1984 yılında Bursa'da doğdu. Lisans eğitimini Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde tamamlamıştır. Denizli'de kısa dönem olarak vatani görevini yerine getirdikten sonra 2010 yılında yüksek lisans eğitimine başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'ndan 2013 yılında başarıyla mezun olmuştur. Aynı Anabilim Dalında doktora eğitimine başlayan Ferhat Orhan BAYDAROĞLU 2015-2017 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmıştır. 2015 yılından bu yana farklı projelerde araştırmacı ve danışman olarak görev yapan Ferhat Orhan BAYDAROĞLU evli ve bir kız çocuğu babasıdır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Baydaroglu F., Özdemir E., Gürek G. A., (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.