

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SODYUM BORHİDRÜR VE AMONYAK BORAN KARIŞIMLARINDAN Ni-B
VE Ni-B-Zr KATALİZÖR İLE HİDROJEN ÜRETİMİ**

Deniz LİM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM BORHİDRÜR ve AMONYAK BORAN KARIŞIMLARINDAN Ni-B ve Ni-B-Zr KATALİZÖR ile HİDROJEN ÜRETİMİ

Deniz LİM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrür, amonyak boran ve bunların birbirlerine göre çeşitli oranlardaki karışımlarının katalitik hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ve saf NaBH₄; saf NH₃BH₃; NaBH₄/NH₃BH₃ oranı 2, 4 ve 8 olmak üzere beş farklı reaktif mol oranında yapılmıştır. Katalizör olarak in situ olarak sentezlenen Ni-B ve Ni-B-Zr tercih edilmiştir, katalizör hazırlama ve hidroliz reaksiyonları aynı reaktörde arka arkaya gerçekleşmiştir. Ni-B-Zr katalizörün daha iyi sonuçlar verdiği ve verimi arttırdığı görülmüştür. Ni-B-Zr katalizör ile yapılan deneyler kendi aralarında kıyaslandığı zaman, en iyi verim sonuçları 45°C sıcaklıkta, saf NaBH₄, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4 ve NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 8'de, sırasıyla %87, %86 ve %83 olarak görülmüştür. Ni-B-Zr katalizörü yardımıyla gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının reaksiyon kinetiği incelenerek NaBH₄'ün ve NH₃BH₃'ün aktivasyon enerjileri sırasıyla 45.23 kJ/mol 79.76 kJ/mol olarak bulunmuştur. Son olarak, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörlerin SEM, BET, XPS analizleri yapılmıştır. NaBH₄ kullanılarak sentezlenen Ni-B-Zr in situ katalizörlerin BET yüzey alanları, Ni-B in situ katalizörlerinki ile kıyaslandığında, Zr ilavesinin katalizörün yüzey alanı üzerinde çok büyük bir artış etkisi sağladığı gözlenmiştir. Katalizörün yüzey alanı 62 m²/g'dan 247.60 m²/g'a çıkmıştır.

Eylül 2020, 109 sayfa

Anahtar Kelimeler: Dehidrojenasyon, katalitik hidroliz, amonyak boran, sodyum borhidrür, Ni-B-Zr, kinetik

ABSTRACT

Master Thesis

NI-B AND NI-B-ZR CATALYZED HYDROGEN PRODUCTION FROM MIXTURES OF SODIUM BOROHYDRIDE AND AMMONIA BORANE

Deniz LİM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

In this study, catalytic hydrolysis of sodium borohydride, ammonia borane and their mixtures in different ratios was carried out. Experiments were carried out at 3 different temperatures (25 °C, 35°C, 45°C) and in five different reactant molar ratios (pure NaBH₄, pure NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ ratio 2, 4, 8). As catalyst, in situ synthesized Ni-B and Ni-B-Zr were used. Catalyst preparation and hydrolysis reactions took place in the same reactor consecutively. It has been determined that Ni-B-Zr catalyst gives better results and increases efficiency. Experiments with Ni-B-Zr catalyst were compared, the best yield results were observed at 45 °C temperature, for pure NaBH₄, for NaBH₄/NH₃BH₃ mole ratio 4 and for NaBH₄/NH₃BH₃ mole ratio 8, as 87%, 86% and 83%, respectively. By analyzing the reaction kinetics of hydrolysis reactions with Ni-B-Zr catalyst, activation energies of NaBH₄ and NH₃BH₃ are calculated as 45.23 kJ/mol and 79.76 kJ/mol, respectively. Finally, SEM, BET, XPS analyzes of Ni-B and Ni-B-Zr catalysts were done. The BET surface area of Ni-B-Zr in situ catalyst which synthesized using NaBH₄ was compared to that of Ni-B in situ catalyst, and it was obtained that the addition of Zr provided an enormous increase effect on the surface area of the catalyst. The surface area of the catalyst increased from 62 m²/g to 247.60 m²/g.

September 2020, 109 pages

Key Words: Dehydrogenation, catalytic hydrolysis, ammonia borane, sodium borohydride, Ni-B-Zr, kinetics

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Göluy ÖZKAN'a, ilgisini, desteğini ve önerilerini her zaman paylaőan sayın Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım boyunca destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme ve dostlarıma sonsuz teőekkürler ederim.

Bu araőtırmayı 19L0443012 kapsamında destekleyen Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne teşekkür ederim.

Deniz LİM
Ankara, Eylül 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	13
3.1 Hidrojen	13
3.1.1 Hidrojen üretimi.....	15
3.1.2 Hidrojen depolanması.....	18
3.1.3 Hidroliz reaksiyonları.....	20
3.2 Sodyum Borhidrür	21
3.3 Amonyak Boran	23
3.4 Katalizör.....	25
3.5 Karakterizasyon Yöntemleri.....	26
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1 Ni-B İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz.....	34
4.2 Ni-B-Zr İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz	35
4.3 Sn-Ni-B İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz	36
4.4 Asidik Ortamda Hidroliz.....	37
4.5 Ni-B Katalizörün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması ve Katalitik Hidroliz	37
4.6 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	38
5. BULGULAR	39
5.1 Ni-B İn situ Katalizör ile NH ₃ BH ₃ Ve NaBH ₄ Hidrolizi Deney Sonuçları	39
5.1.1 25°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	39
5.1.2 35°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	42

5.1.3 45°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	45
5.2 Ni-B-Zr İn situ Katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ Hidrolizi Deney Sonuçları	49
5.2.1 25°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	49
5.2.2 35°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	52
5.2.3 45°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ hidrolizi deney sonuçları	54
5.3 Sn-Ni-B İn situ Katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ Hidrolizi Deney Sonuçları	57
5.4 Ortam pH'nın NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ Hidrolizine Etkisi.....	60
5.5 Ni-B-Zr İn situ Katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ Hidrolizine Karıştırma Hızının ve Katalizör Miktarının Etkisi	61
5.5.1 Karıştırma hızının etkisi.....	61
5.5.2 Katalizör miktarının etkisi.....	63
5.6 Birlikte Çöktürme ile Hazırlanmış Ni-B Katalizör ile NH ₃ BH ₃ ve NaBH ₄ Hidrolizi Deney Sonuçları	65
5.7 Ni-B ve Ni-B-Zr Katalizörlerin Verimlerinin Kıyaslanması.....	66
5.7.1 Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaktif mol oranlarına göre kıyaslanması	66
5.7.2 Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin sıcaklıklara göre kıyaslanması.....	69
5.8 Kinetik parametrelerin belirlenmesi	73
5.8.1 Ni-B-Zr katalizör ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik analizi	73
5.9 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	78
5.9.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM, EDAX)	78
5.9.2 Yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri (BET)	86
5.9.3 X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	87
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	91
KAYNAKLAR	95
EKLER.....	99
EK 1 Deneylerde Kullanılan Madde Miktarlarının Hesaplanması.....	100
EK 2 Verim Hesaplama	103
EK 3 Aktivasyon Enerjisi Hesaplama	104
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER DİZİNİ

A	Frekans Faktörü
B	Bor
C	Konsantrasyon (derişim)
Ea	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
k	Reaksiyon Hız Sabiti
M	Molarite
NaBH ₄	Sodyum Borhidrür
NH ₃ BH ₃	Amonyak Boran
Ni	Nikel
NiCl ₂ .6H ₂ O	Nikel (II) Klorür Hezazahidrat
R	Gaz Sabiti
Rpm	Dakikada Devir
t	Süre
T (°C)	Sıcaklık (Santigrat)
V	Hacim
Zr	Zirkonyum
ZrCl ₄	Zirkonyum Tetraklorür

Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
BET	Brunauer Emmett Teller Yüzey Analizi
EDAX	Enerji Dispersif X-Işınları Analizi
FTIR	Fourier Transform İnfrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SBH	Sodyum Borhidrür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TON	Katalizör Devir Sayısı
TOF	Katalizör Dönüş Frekansı
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
XPS	X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 H ₂ molekül yapısı.....	13
Şekil 3.2 Hidrojen üretimindeki ana yöntemler.....	16
Şekil 3.3 NaBH ₄ molekül yapısı.....	21
Şekil 3.4 NH ₃ BH ₃ molekül yapısı.....	24
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin resmi.....	33
Şekil 5.1 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	41
Şekil 5.2 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	42
Şekil 5.3 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri	44
Şekil 5.4 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	45
Şekil 5.5 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	47
Şekil 5.6 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	48
Şekil 5.7 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	51
Şekil 5.8 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	51
Şekil 5.9 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	53
Şekil 5.10 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	53
Şekil 5.11 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	56
Şekil 5.12 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	56
Şekil 5.13 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Sn in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	59
Şekil 5.14 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Sn-Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri.....	59

Şekil 5.14 45°C sıcaklıkta saf NaBH ₄ ve saf NH ₃ BH ₃ için farklı mol oranlarının asidik ortamda hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen üretim verimi değerleri.....	61
Şekil 5.15 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 için farklı karıştırma hızlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana karşı hidrojen verimi değerleri.....	63
Şekil 5.16 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 için farklı katalizör oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri.....	64
Şekil 5.17 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 için farklı ortamda hazırlanmış Ni-B katalizör ile in situ Ni-B katalizör ile hidroliz reaksiyonunun zamana karşı hidrojen verimi değerleri.....	66
Şekil 5.18 25°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	67
Şekil 5.19 35°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	68
Şekil 5.20 45°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	68
Şekil 5.21 Saf NaBH ₄ için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	69
Şekil 5.22 Saf NH ₃ BH ₃ için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	70
Şekil 5.23 NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 2 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	71
Şekil 5.24 NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	71
Şekil 5.25 NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 8 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri.....	72
Şekil 5.26 NaBH ₄ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması	75
Şekil 5.27 NH ₃ BH ₃ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması	76
Şekil 5.28 NaBH ₄ hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği.....	77
Şekil 5.29 NH ₃ BH ₃ hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği.....	77
Şekil 5.30 NaBH ₄ kullanılarak NiCl ₂ .6H ₂ O'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (yavaş besleme).....	79
Şekil 5.31 NaBH ₄ kullanılarak NiCl ₂ .6H ₂ O'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (hızlı besleme).....	80

Şekil 5.32 a) $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak, b) NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüsü (x50000 büyütme oranı)	81
Şekil 5.33 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüleri; a) Hidroliz sonrası, b) hidroliz öncesi (x100000 büyütme oranı)	81
Şekil 5.34 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin SEM görüntüleri; a) Hidroliz sonrası b) Hidroliz öncesi (x100000 büyütme oranı).....	82
Şekil 5.35 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumları (yavaş besleme)	83
Şekil 5.36 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumları (hızlı besleme).....	83
Şekil 5.37 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumu.....	84
Şekil 5.38 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumu.....	84
Şekil 5.39 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz sonrası EDAX spektrumu.....	85
Şekil 5.40 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin hidroliz sonrası EDAX spektrumu.....	85
Şekil 5.41 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu (yavaş besleme).....	88
Şekil 5.42 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu (hızlı besleme).....	89
Şekil 5.43 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu.....	89
Şekil 5.44 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'm ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin XPS spektrumu	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 NH_3BH_3 'ten hidrojen üretimi için seçilmiş asil ve asil olmayan metal katalizörler.....	8
Çizelge 3.1 H_2 'in özellikleri.....	13
Çizelge 3.2 NaBH_4 'ün özellikleri	21
Çizelge 3.3 NH_3BH_3 'ün özellikleri	24
Çizelge 3.4 Farklı destek ve katalizörlerin tipik yüzey alanı değerleri.....	29
Çizelge 5.1 25°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri.....	40
Çizelge 5.2 35°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri.....	43
Çizelge 5.3 45°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri.....	46
Çizelge 5.4 Ni-B deneylerinde ulaşılan maksimum toplam verim değerleri.....	49
Çizelge 5.5 25°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri.....	50
Çizelge 5.6 35°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri.....	52
Çizelge 5.7 45°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri.....	55
Çizelge 5.8 Ni-B-Zr deneylerinde ulaşılan maksimum toplam verim değerleri.....	57
Çizelge 5.9 45°C sıcaklıkta 3 farklı mol oranı için (saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 , $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4) Sn-Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%)değerleri	58
Çizelge 5.10 45°C sıcaklıkta saf NaBH_4 ve saf NH_3BH_3 için asidik ortamda gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri	60

Çizelge 5.11 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 ile gerçekleşen Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının 2 farklı karıştırma hızında süre (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri	62
Çizelge 5.12 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 ile gerçekleşen Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının 2 farklı katalizör miktarı ile (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri	64
Çizelge 5.13 45°C sıcaklıkta NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4 çözeltisinin farklı ortamda hazırlanmış Ni-B katalizörle hidroliz reaksiyonunun süre (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri	65
Çizelge 5.14 Ni-B ve Ni-B-Zr deneylerinin maksimum verim ve süreleri.....	73
Çizelge 5.15 Reaksiyon mertebelerine göre gözlenen hız, kütle denkliği ve integral yöntemi çözüm ifadeleri	74
Çizelge 5.16 Çizelge 5.16 $\alpha=0,1,2$ için SBH ve AB hidrolizinin R ² değerleri.....	75
Çizelge 5.17 Katalitik hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri (Ni-B-Zr).....	78
Çizelge 5.18 Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları.....	87

1. GİRİŞ

Alternatif temiz enerji kaynaklarının gelişimi hem çevresel hem de ekonomik açıdan kritik bir konudur. Hidrojen, bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve olumsuz çevresel etkisinin olmaması nedeniyle en iyi alternatif sürdürülebilir enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul edilmektedir, dolayısıyla hidrojen enerjisi bu alanda önemli bir yere ve yüksek potansiyele sahip bir kaynak olarak görülmektedir.

Araştırma eğilimlerinin çoğu hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Hidrojen depolama çalışmalarında göz önüne alınan başlıca beklentiler yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyet, minimum atık ve güvenililiktir. Depolama gaz fazı, sıvı veya katı formlarda olabilir. Hidrojenin çeşitli depolama şekilleri, sıkıştırılmış yüksek basınçlı gaz tankları, kriyojenik sıvı hidrojen tankları, hidrojen depolayan alaşımlar, aktif karbon, metal organik çerçeveler ve zeolitler, organik polimerler ve çeşitli metal hidritler olarak özetlenebilir. Metal hidritler esas olarak uygun sıcaklık ve yüksek basınç altında hidrojene sahip metaller kullanılarak oluşturulur. En yaygın olarak incelenen metal hidritler MgH_2 , CaH_2 , $NaAlH_4$, KBH_4 , $CoNi_5H_4$, $LaNi_5H_6$, $NaBH_4$ ve NH_2NH_2 , NH_3BH_3 gibi kompleks kimyasal hidritlerdir. Bu metal hidritler, termal ısıtma veya hidroliz ile isteğe bağlı olarak geri dönüşümlü olarak hidrojen üretir. Hidroliz işleminin dikkat çekici yanı, hidritten açığa çıkan hidrojenin yanısıra sudan da hidrojen gelmesidir (Singh ve Das, 2017).

Bu nedenle, kimyasal hidritler kullanılarak hidrojen üretimi önem kazanmıştır. Özellikle sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve amonyak boran (NH_3BH_3) gibi kimyasal bileşikler, sahip oldukları yüksek hidrojen depolama kapasitesi nedeniyle hidrojen depolama için çok uygun malzemelerdir. Geçtiğimiz dönemde sodyum borhidrürden hidrojen üretimi üzerine önemli çabalar gösterilmiştir. Ayrıca son dönemde amonyak boranın hidrolizine de büyük önem verilmektedir. Çünkü hem NH_3BH_3 hem de $NaBH_4$, hidroliz reaksiyonları yoluyla büyük miktarda hidrojen salabilir. $NaBH_4$, kütlece % 10,8 hidrojen depolamaktadır. NH_3BH_3 ise kütlece % 19,6 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir.

Literatürdeki çalışmalara göre, NH_3BH_3 ve $NaBH_4$ 'ün birlikte hidrolizi verimli sonuçlar vermiştir (Hannauer vd., 2011, Huang vd., 2012, Xu vd., 2014, Zhang vd., 2016, Figen vd., 2018). $NaBH_4$ için FeB, CoB ve NiB katalizörlerin ekonomik ve etkili bir katalizör olduğu

görülmüştür (Singh ve Das, 2017). Sodyum borhidrür ve amonyak boranın bir arada olduğu çalışmalarda ise, Ni içerikli katalizörün incelenmediği görülmüştür.

Bu çalışmada, hem iki önemli bor içerikli kimyasal hidrojen depolama maddesinin, sodyum borhidrür ve amonyak boranın, hidrojen üretiminde kullanımına katkıda bulunmak, hem de bu amaçla bor içerikli bir katalizör geliştirmek istenmektedir. Böylece hidrojen enerjisi alanında bor kullanımını geliştirmeye yönelik katkıda bulunulacaktır. Ayrıca bu çalışmanın literatüre sağlaması amaçlanan katkılardan biri, yeni bir trimetalik katalizör sentezlenip denenecek olmasıdır.

Bu çalışmada, NaBH_4 , NH_3BH_3 ve çeşitli mol oranlarındaki karışımlarının in situ sentezlenen iki katalizör (Ni-B ve Ni-B-Zr) ile hidrolizi incelenmiştir. Deneyler 3 farklı sıcaklıkta ve beş farklı reaktif mol oranında yapılmıştır. Sıcaklıklar 25°C , 35°C ve 45°C ; reaktif çözeltileri saf NaBH_4 ; saf NH_3BH_3 ; $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ oranı 2, 4 ve 8 olarak belirlenmiştir. En iyi mol oranları ve farklı sıcaklıkların etkileri belirlenmek istenmiştir. Ayrıca reaksiyonun karıştırma hızının ve katalizör miktarının, Ni-B-Zr katalizör ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla ek deneyler yapılmıştır. Son olarak deneysel çalışmalarda, in situ katalizörün toz katalizör ile kıyaslanması da amaçlanmıştır.

Katalizörler, Ni-B ve Ni-B-Zr, in situ şekilde sentezlenmiştir. Ni-B-Zr katalizörü ile gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri incelenmiştir.

Ayrıca, katalizörlerin SEM, BET, XPS analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Katalizör karakterizasyonu, katalizörün reaksiyondaki performansından sorumlu olan yüzey alanı ve gözeneklilik, faz bileşimi, kristalit boyut, yüzey morfolojisi, yüzey kimyasal özellikleri, partikül büyüklüğü, gibi özelliklerinin belirlenmesiyle ve fiziksel, kimyasal ve katalitik özellikler arasındaki ilişkiyi ortaya koyma amacı ile yapılır. BET sonuçlarına göre, Ni-B-Zr in situ katalizörlerin yüzey alanları, Ni-B in situ katalizörlerinki ile karşılaştırıldığında, Zr ilavesinin katalizörün yüzey alanını $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $247.60 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, yani yaklaşık dört katına çıkardığı belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde, NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan araştırma doğrultusunda incelenen makaleler, NaBH_4 hidrolizi ile ilgili çalışmalar, NH_3BH_3 hidrolizi ile ilgili çalışmalar, NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün birlikte kullanıldığı çalışmalar, in situ katalizör veya katalizör öncüsü içeren sistemler ile ilgili çalışmalar, ve son olarak, in situ şekilde hazırlanan katalizör çeşitleri içerip NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ın birlikte hidrolizini sağlayan çalışmalar olmak üzere 5 ayrı grupta değerlendirilmiştir.

NaBH_4 hidrolizi ile ilgili çalışmalar:

Kojima vd. (2002) tarafından yapılan, metal oksit üzerine kaplanmış metal katalizör kullanarak NaBH_4 çözeltisinden H_2 üretimi konulu çalışmada, farklı katalizör içerikleri ve hazırlama teknikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda impregnasyon ve süperkritik CO_2 yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemde de Fe, Ni, Pd, Ru, Rh veya Pt metallere biri; TiO_2 , CoO veya LiCoO_2 pudrası üzerine kaplanmıştır. En iyi sonuç, impregnasyon yöntemi ile elde edilen Pt- LiCoO_2 katalizör ile elde edilmiştir. Metal oksitler metal kristallerin boyutunu azaltıp miktarını arttırarak H_2 üretim hızını arttırmıştır.

Murugesan ve Subramanian (2009) tarafından yapılan çalışmada, katı NaBH_4 ile küçük kapasiteli taşınabilir cihazlar kullanılarak hidrojen eldesine asitlerin etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCOOH , CH_3COOH asitleri, farklı normalitelerde kullanılmıştır. En yüksek verim, 3N HCl , 3N H_2SO_4 , 12 N HCOOH ile, sırasıyla %97, %96 ve %87 olarak elde edilmiştir. 1N ve 2N derişimdeki HCl kullanımında ise, verim ancak %52'ye ulaşmıştır.

Matthews vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, yükseltilmiş sıcaklık ve basınçta NaBH_4 'ün buhar fazı hidrolizi konusu incelenmiştir. Buna göre 110-140°C arası, NaBH_4 hidrolizinde $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yan ürün olarak açığa çıkmaktadır, böylece 2 mol kullanılmayan su oluşumu gerçekleşmektedir. Çalışmanın amacı da sıcaklık ve basıncı arttırarak NaBH_4 'ün buhar hidrolizini yaparken yan ürün olan $\text{NaBO}_2 \cdot (x)\text{H}_2\text{O}$ içindeki su miktarını (x) düşürmektir. Bu doğrultuda en iyi sonuç olarak $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ elde edilmiştir. Yan ürünlerdeki su içeriğini bulmak için TGA, kristal yapıyı ve dominant hidrat

fazlarını bulmak için XRD, tepkimeye girmeyen NaBH_4 'ü belirlemek için, ^{11}B NMR kullanılmıştır.

Muir ve Yao (2011) tarafından hazırlanan literatür taraması makalesinde, sodyum borhidrürün bir hidrojen depolama malzemesi olarak geldiği nokta, katalizörler ve reaksiyon sistemleri incelenmiştir. Buna göre, hidrojenin katalizör ile sulu çözelti içerisinde üretimindeki en büyük sıkıntı olarak, katalizörün aktifliğinin git gide azalması gösterilmiştir. Katalizör aktifliğindeki azalmadan sorumlu olan başlıca sebepler ise, film oluşumu ve parçacıkların aglomere olması olarak düşünülmüştür. Bunun başlıca çözüm yolu, katalizörleri bir plaka üstüne yerleştirerek yüzey alanlarını arttırmak olarak belirlenmiştir. Buna alternatif olarak çalışılan yollar, katalitik olmayan hidroliz ve katalizör öncüsü (precursor) kullanımınıdır. Bu konudaki bir diğer öneri ise katalizörün çökeltilerle bloke olmaması için NaBO_2 'nin sürekli olarak sistemden atılması olarak sunulmuştur. Katalitik olmayan hidroliz sistemleri, yüksek sıcaklıktaki buharda katı NaBH_4 'ün hidrolizi ve metanol veya asetik asit ilavesidir. Katalizör öncüsü sistemler ise, NaBH_4 ve katalizör öncüsü maddenin, örneğin CoCl_2 , su ile tepkimeye sokularak indirgenmesi şeklinde özetlenebilir.

Loghmani ve Shojaei (2013) tarafından yapılan, NaBH_4 'ün Co-La-Zr-B nano parçacıklar ile hidrolizi konulu çalışmada, Co (III), La (III) ve Zr (IV) klorürler, NaBH_4 ile indirgenerek yeni bir katalizör sentezlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, BET, ICP, SEM, TEM, UV-vis yöntemleri kullanılmıştır. BET yüzey alanı, Co-B katalizör için $53 \text{ m}^2/\text{g}$, Co-La-Zr-B katalizör için ise $138 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Hidrojen üretimi kesikli reaktör kullanılarak yapılmış, kinetik hesaplamalar yapılarak aktivasyon enerjisi 53 kJ/mol olarak bulunmuş, hidroliz reaksiyonu NaBH_4 ve katalizöre göre birinci derece olarak belirlenmiştir. Ayrıca, katalizörün tekrar kullanım stabilitesini belirlemek için yapılan deneylerde, 4 kullanım sonunda katalitik aktivitenin %75'i korunmuştur.

Wang vd. (2016) tarafından yapılan, NaBH_4 'ün nano yapıları Ni-B katalizör ile hidrolizi konulu çalışmada, Ni-B katalizörler, Cu plaka üzerine sentezlenmiştir. Buna göre NaBH_4 derişiminin, hidrojen üretim performansında büyük etkiye sahip olduğu

gözlenmiştir ve en iyi katalitik aktivite, 0.08 g/L derişiminde indirgenen katalizör ile gerçekleşmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan katalizörlerin XRD, SEM, EDS, AFM analizleri yapılarak, en küçük parçacık büyüklüğü ve yüksek yüzey porozitesine sahip katalizörün de en iyi katalitik aktivite sergileyen katalizör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katalizörün stabilitesi incelenmiştir. Katalizörün katalitik aktivitesinin %80.5'inin 5 kullanım sonunda hala korunduğu belirtilmiştir.

Liang vd. (2017) tarafından yapılan NiB/ NiFe₂O₄ katalizör ile, NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla H₂ üretimi konulu çalışmada, NiB katalizörün, NiFe₂O₄ ile birleşmesiyle yüzey alanının arttığı ve manyetik özellik kazandığı gözlenmiştir. Elde edilen yeni katalizör manyetik olarak ayrılmaktadır. Böylece hem katalizör aktivitesi hem geri kazanım stabilitesi artırılmıştır. Elde edilen katalizör, XRD ve SEM-EDX ile incelenmiştir. NiB/ NiFe₂O₄ katalizörde NiB miktarının etkisi incelenmiştir. Buna göre kütlece %10 a kadar gelirken artan katalitik aktivite burdan sonra düşmeye başlamıştır, buna göre daha fazla miktarda NiB'ün, NiFe₂O₄ üzerinde efektif dağılım yapamadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca NiB/ NiFe₂O₄ katalizörde sıcaklığın etkisi incelenmiş ve sıcaklık arttıkça H₂ üretim hızının arttığı görülmüştür.

Singh ve Das (2017), CoB, FeB, NiB katalizör kullanarak NaBH₄ çözeltisinden H₂ üretimi konulu çalışmasında öncelikle CoB, FeB ve NiB katalizörleri, CoCl₂, NiCl₂, FeCl₃ çözeltileriyle kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlamıştır. Bu çalışmada, katalizör oluşumu, NaBH₄ çözeltisi damla damla eklenirken, UV-vis ile yerinde gözlenmiş, böylelikle Co²⁺ Ni²⁺ Fe³⁺ 'nın indirgenmesi ve CoB NiB FeB bağlarının oluşması görülmüştür. Daha sonra elde edilen CoB katalizöre farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Katalizörler XRD, BET, FTIR ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, NaBH₄ iki görevde kullanılmıştır; katalizör üretiminde indirgeyici reaktif olarak ve hidroliz edilecek bileşik olarak. NaBH₄ çözeltisi, kendiliğinden hidroliz olmaması için kimi durumlarda NaOH ile edilerek kullanılır. Bu çalışmada, baz ile stabilize edilmiş ve edilmemiş çözeltilerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen katalizörlerin NaBH₄ çözeltisinden hidrojen üretimleri 30°C'de ölçülmüştür. Buna göre bazla stabilize edilen çözeltiden hidrojen üretimi sırasıyla CoB-BS, NiB-BS ve FeB-BS katalizörler sağlanmıştır. Bazla stabilize edilmeyen çözeltiden hidrojen üretimi ise sırasıyla en çok

CoB-BS, FeB-BS ve NiB-BS katalizörler ile sağlanmıştır. NiB-WS ve FeB-BS katalizör için en iyi çözelti, bazla stabilize edilmemiş olandır. CoB-BS katalizör için ise en iyi çözelti bazla stabilize edilmiş olandır. En yüksek BET yüzey alanlı ve en aktif katalizör CoB-BS, 70 m²/g olarak 300°C’de kalsine edilerek elde edilmiştir, daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda daha az aktif katalizör elde edilmiştir. NiB-WS katalizör için ise BET yüzey alanı 44 m²/g olarak belirlenmiştir.

Soltani ve Zabihi (2020), aktif karbon destekli bimetalik Co-Ni katalizör ile sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini 40.7 kJ/mol olarak belirlemiştir.

Chen ve Jin (2020), sodyum borhidrür hidrolizinde Co-Cr-B amorf katalizörleri kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezleyerek katalizörün parçacık boyutunun, az miktarda Cr ilavesiyle azaltıldığını belirlemiştir. Yüzey alanı 31.24 m²/g’den önemli ölçüde artarak 66.40 m²/g’a ulaşmıştır. Bununla birlikte, fazladan Cr ilavesi, katalizörün yüzey aktif bölgelerini kapsayarak katalizörün performansını düşüren fazla oksitlere ve Cr⁺³ varlığına neden olmuştur. Bu doğrultuda Cr/Co için optimum bir oran (0.005) belirlenmiştir ve saf Co-B katalizörünkinden neredeyse 2 kat daha yüksek H₂ üretim oranına ulaşılmıştır.

NH₃BH₃ hidrolizi ile ilgili çalışmalar:

Weng vd. (2012) tarafından gerçekleştirilen NH₃BH₃/MH (M = Li, Na) hidritlerinin hidrolizi ile hidrojen üretimi konulu çalışmada, NH₃BH₃, LiNH₂BH₃, NaNH₂BH₃, LiH-NH₃BH₃, NaH-NH₃BH₃ hidrolizleri incelenmiştir. Buna göre NH₃BH₃’ın 80 °C’nin altında çok yavaş hidrojen açığa çıkardığı, ancak LiNH₂BH₃ ve NaNH₂BH₃ ile katalizör ihtiyacı olmadan hidroliz olabildiği ve her bir mol reaktif için beklenen şekilde 3 mol H₂ elde edilebildiği bulunmuştur. LiH-NH₃BH₃, NaH-NH₃BH ile ise beklenen şekilde her bir mol reaktif için 4 mol H₂ elde edilememiş, oran 1.8’de kalmıştır. Buna göre NH₃BH₃’ün, LiH NaH varlığında kısmen dehidrojene olabildiği gözlenmiştir.

Wang vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, NH_3BH_3 'ın nano yapıda ince film Co-B parçacıklar ile hidrolizi incelenmiştir. Buna göre, Cu plakalar üzerine sentezlenen Co-B, işlem sırasında farklı pH değerlerine maruz bırakılmış, böylece pH'ın katalizör üzerindeki etkisi incelenmiştir. En iyi sonuç veren, yani en küçük parçacık boyutuna sahip ve en yüksek katalitik aktivitedeki katalizörün olduğu pH değeri, 9.0-10.5 aralığındaki değerler içinde 9.5 olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen katalizörün stabilitesi incelenmiştir. Katalizörün sağladığı reaksiyon hızının, 5 kullanım sonunda ilk kullanımdaki hızın %79.1'i kadar olduğu belirtilmiştir.

Alpaydın vd. (2020), tarafından amonyak borandan hidrojen üretimi için kullanılan katalizörler üzerine yapılan literatür taramasında, destek malzemesi içermeyen katalizörler arasında, çoklu metal katalizör sistemlerinin (bimetalik, trimetalik ve kuaterner) aynı metallerin tek başlarına kullanımlarından daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Lang vd. (2020), tarafından yapılan çalışmada sıvı fazlı kimyasal hidrojen depolamasındaki son gelişmeler incelenmiştir. NH_3BH_3 hidrolizinde kullanılan asil metal ve asil metal olmayan katalizörler ve aktivasyon enerjileri, Çizelge 2.1'de tablo haline getirilmiştir.

Çizelge 2.1 NH_3BH_3 'ten hidrojen üretimi için seçilmiş asil ve asil olmayan metal katalizörler (Lang vd. 2020'den değiştirilerek alınmıştır)

Katalizör	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	Katalizör	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
Pt/ γ - Al_2O_3	21	Ag/C/Ni	38.91
Ru/ γ - Al_2O_3	23	1/1000Pt þ Ni/CNT	–
Rh/ γ - Al_2O_3	21	1/1000Pt þ Ni/CTF	17
Rh/ CeO_2	42.6	Rh/ VO_2	52.3
Ru/ TiO_2	37.3	Co	–
Pd/ CeO_2	68	Skeletal Ni	–
Pd(II)_PPD/Beta	47	Amorphous Fe	–
RuCo/ γ - Al_2O_3	47	$\text{Ni}_{0.19}\text{Co}_{0.81}$	33.3
RuNi/ TiO_2	28.1	NiPt@ZIF-8 NPs	23.3
Ru@ Al_2O_3	48	Pd@Co/graphene	–
Rh/CNTs	32	Ag@Co/graphene	20.03
Rh/graphene	19.7	Ru@Co/C	21.16
Ru/graphene	11.7	Ru@Ni/C	37.87
Pd/CS	–	Pt@MIL-101	–
Ru/C	34.81	Ag@CoNi/graphene	36.15
Pd/RGO	51	Fe–Ni alloy	–
Pd/MSN	57	Co/graphene	32.75
Pd NPs/CS	36.3	Ni NPs/C	28
Pd(0)/g- C_3N_4 -CS	35.3	Ni/ SiO_2	34
Ni_3 -Pd ₇ /CS	–	Co^0/CeO_2	43
Pd ₇₄ Ni ₂₆ /MCN	54.1	Co/ γ - Al_2O_3	62
NiAgPd/C	38.36	Ti supported Co film	28
RuNi/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$	25.7	Co/PEI-GO	28.2
Ru/HAP	58	NiP/rGO	34.7
Rh/PAB	–	$\text{Cu}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ - TiO_2 (B) NTs	36.14
Ru/X–NW	77	CuNi/CMK-1	–
Pd/ α -LDH	20.56	NiMo/graphene	21.8
Zeolite framework stabilized Rh	66.9	CuCo/Graphene	–
NXC-1 immobilize AuCo NPs	31.92	CoNi/RGO	39.89
Laurate-stabilized Ru	47	Co@ SiO_2	42
Pt/CNTs-O-HT	–	Cu@FeCo	38.75
PtRu@PVP	56.3	Co@N–C-700	31.0
Ni@Ru	44	Ni ₃ FeN@ SiO_2	–
RuNPs@ZK-4	90	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ @ SiO_2	24
PtNi@ SiO_2	54.76	Ni/BN	61.1

NaBH₄ ve NH₃BH₃'ün birlikte kullanıldığı çalışmalar.

Huang vd. (2012) tarafından yapılan, NaBH₄-NH₃BH₃ kompozitlerinin, katalizör kullanılmadan hidrolizi konulu çalışmada, NaBH₄-NH₃BH₃ kompozitleri değirmen ile hazırlanmıştır. 5 farklı NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı (2, 1, 0.50, 0.33, 0.25) ve 3 farklı sıcaklıkta (25°C, 50°C, 70°C) katalizör kullanılmadan hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan kompozitler, XRD ve SEM ile, reaksiyon ürünleri XRD ile incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık artışı, hidroliz reaksiyonunun hızı üzerinde olumlu etki sağlamıştır. Kompozitlerin hidrolizinin, saf maddelerden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu kompozitlerin hidroliz özelliklerinin gelişmiş olmasının sebebi, NaBH₄'ün varlığının NH₃BH₃'in bağlarını etkilemesi olarak yorumlanmıştır. Çalışmada geliştirilmesi gereken noktalar yüksek reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 50°C sıcaklıkta, saf NH₃BH₃ ile %31.9, saf NaBH₄ ile % 19.4 NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2 olduğunda ise, %75 verim elde edilmiştir.

Ayrıca **Xu vd. (2014)** tarafından yapılan NaBH₄-NH₃BH₃ kompozitlerden hidrojen üretimi konulu çalışmada da NaBH₄-NH₃BH₃ kompozitleri değirmende hazırlanmıştır. 8 farklı NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı ve 5 farklı sıcaklıkta katalizör kullanılmadan hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan kompozitler, XRD ve SEM ile, reaksiyon ürünleri XRD ile incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda NaBH₄-NH₃BH₃ kompozitleri, NH₃BH₃ veya NaBH₄'ün saf hallerinden daha iyi sonuç vermiştir. Saf hallerinin ayrı ayrı ulaştığı maksimum verimlerin, kompozitin ulaştığı maksimum verimden daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. NH₃BH₃ eklenmesinin sağladığı faydalar, topaklanmayı önleyerek NaBH₄'ün daha iyi dağılmasını sağlamak, bir yan ürün olan metaboratın NaBH₄ yüzeyine yapışarak hidrolize engel olmasını önlemek, hidroliz esnasında pH'ı düşürerek hidrolizde olumlu etki sağlamak olarak belirlenmiştir. En iyi verim, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4 ve 5 olan kompozitlerden alınmıştır. Ayrıca, 70°C sıcaklıkta %99 verime ulaşıldığı belirlenmiştir. Çalışmada, bütün oranlardaki kompozitlerin aktivasyon enerjileri hesaplanarak, 37.2 kJ/mol-45.6 kJ/mol aralığında olduğu bulunmuştur.

Figen vd. (2018) tarafından yapılan sodyum borhidrür ilave edilmesinin, amonyak boran hidroliz reaksiyon mekanizması ve kinetiği üzerindeki sinerjik etkisi konulu çalışmada, NH_3BH_3 hidrolizinde, NaBH_4 ilavesinin etkisi incelenmek istenmiştir. FeB katalizör, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin NaBH_4 ile indirgenmesi ile hazırlanmıştır. XRD, BET, SEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen FeB katalizörün BET yüzey alanı $16.47 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Hidrojen üretimi, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 şekilde test edilmiştir: (i) FeB katalizör ile NH_3BH_3 hidrolizi, (ii) katalizör kullanılmadan, NaBH_4 eklenmiş NH_3BH_3 hidrolizi ve (iii) FeB katalizör ile, NaBH_4 eklenmiş NH_3BH_3 hidrolizi. Kinetik hesaplamalar için, (iii) deki deneyler, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de de yapılmıştır. Bunlara göre, NaBH_4 eklenmesi hidrojen üretim hızını arttırmaktadır. $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 0,125ten 1e yaklaştıkça, hidrojen üretim hızı artmıştır. Ayrıca NaBH_4 ilavesi, aktivasyon enerjisini, $52,11 \text{ kJ/mol}$ 'den $27,19 \text{ kJ/mol}$ 'e düşürmüştür.

In situ ve katalizör öncüsü içeren sistemler ile ilgili çalışmalar:

Wu vd. (2008), NaBH_4 çözeltisinden katalizör yardımı ile hidrojen üretimi konulu çalışmada, katalizör oluşumunu ve H_2 üretimini sırayla, hidrolizin gerçekleştiği reaktörün içinde gerçekleştirmiştir. FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ olmak üzere iki tuz denenmiştir. FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltileri, eşit miktarda NaBH_4 çözeltisi ile beslenmiştir. Hidrojen üretim hızları ölçülmüştür. Çalışmanın sonucunda, FeCl_3 ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltileriyle açığa çıkan hidrojen üretim hızları sırasıyla $1,08 \text{ L/dk}$ ve $0,113 \text{ L/dk}$, verimleri ise sırasıyla %94 ve %9,8 olarak hesaplanmıştır, arada yaklaşık 10 kat fark olduğu belirlenmiştir. Çökeltiler XRD ile incelendiğinde, FeCl_3 'ün FeB oluşturduğu, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 'in ise daha fazla $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşturduğu görülmüştür.

Wang vd. (2017) tarafından yapılan NaBH_4 'ün ZnCl_2 ile hızlandırılmış hidrolizi konulu çalışmada, NaBH_4 ve farklı oranlarda ZnCl_2 içeren kompozitler, bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Hidroliz işlemi gerçekleştirilerek, kütlece %20 ZnCl_2 içeren kompozitin en iyi performansı sağladığı gözlenmiştir. En düşük aktivasyon enerjisi 47.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır, bunun da NaBH_4 'ün hidrolizinin aktivasyon enerjisinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. ZnCl_2 varlığı ile hidrolizde katalitik aktivitenin sağlandığı belirlenmiştir.

Duman ve Özkar (2018) sodyum borohidridin hidrolizinden hidrojen üretimi için CeO_2 destekli $\text{Mn}(0)$ nano parçacık sentezledikleri çalışmalarında, Ceria ve $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri karıştırılıp üzerine NaBH_4 eklenerek indirgeme sağlanmış, sonrasında da aynı reaktörde NaBH_4 'ün hidroliz işlemi sürdürülmüştür. Santrifüj ile toplanan nano parçacıklar, BET, UV-vis, XRD, SEM, SEM-EDX, TEM, STEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. CeO_2 ve Mn/CeO_2 'nin BET yüzey alanının sırasıyla $48.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $52.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir. Manganez yüklemesinden sonra yüzey alanında belirgin bir artış gözlenmiştir. Geniş yüzey alanının, manganez (0) nanoparçacıkları için yüksek dağılım sağlamasının beklendiği, bunun da çok sayıda katalitik olarak aktif alanların oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Katalizörün kullanım ömrünü hesaplamak amacıyla yapılan çalışmalarda, Mn nano parçacıkların 5 kullanımdan sonra katalitik aktivitesinin %55'inin korunduğu belirlenmiştir.

In situ şekilde hazırlanan katalizör çeşitleri içerip NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ın birlikte hidrolizini sağlayan çalışmalar:

Hannauer vd. (2011), sodyum borhidrür-amonyak boran karışımlarının katalitik hidrolizi ile hidrojen üretimi konulu çalışmada, katalizör oluşumunu ve H_2 üretimini sırayla, hidrolizin gerçekleştiği reaktörün içinde gerçekleştirmiştir. CoCl_2 , NaBH_4 ve NH_3BH_3 , farklı oranlarda karıştırılmış, üzerine su konularak reaksiyonlar başlatılmış ve hidrojen çıkış hızı ölçülmüştür. Reaksiyonlar, “in situ çözelti durumu ^{11}B NMR” ile takip edilmiştir, hidroliz yan ürünleriyse NMR, XRD ve IR ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, iki bileşiğin kombinasyonunun sinerjik bir etki verdiği gözlenmiştir. NaBH_4 'ün, CoCl_2 'ü indirgediği ve NH_3BH_3 'ın NH_4^+ iyonlarının, in situ oluşan Co nanopartiküllerin dispersiyonuna katkıda bulunduğu görülmüştür. Sonuç olarak, H_2 oluşumunun kinetiği büyük ölçüde gelişmiştir. Co katalizörü in situ oluştuktan sonra, NaBH_4 , tamamen dönüştürülene kadar hidrolize olmuştur. Daha sonra, genel hidroliz NH_3BH_3 'ninki ile devam etmiştir. Her iki reaksiyon da bimoleküler Langmuir-Hinshelwood mekanizmasını takip etmektedir.

Zhang vd. (2016) NaBH_4 - NH_3BH_3 kompozitlerinden AlCl_3 ile hızlandırılmış hidrolizinden hidrojen üretimi konulu çalışmada NaBH_4 - NH_3BH_3 kompozitleri bilyalı

değirmende hazırlamıştır. 3 farklı $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı ile (4, 6, 8), 5 farklı sıcaklıkta (0°C , 15°C , 25°C , 35°C , 50°C), 3 farklı AlCl_3 oranında (kütlece %5, %10 ve %20) hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan kompozitler ve reaksiyon ürünleri XRD ile incelemiştir. Buna göre, $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranında en yüksek verim 4 ile elde edilse de, aralarında çok büyük fark yoktur. Bunun sebebi, NH_3BH_3 'ın çözelti pH'ına olan düşürücü etkisinin, AlCl_3 'ün benzer etkisinin yanında önemsiz kalması olarak yorumlanmıştır. Ayrıca AlCl_3 miktarı arttıkça daha yüksek verim ve daha yüksek hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça hidrojen üretim hızı ve verimin arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi, $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 8 olan kompozitin hidrolizi için, 12.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, literatürdeki çalışmalara göre, NH_3BH_3 , NaBH_4 'ün daha iyi dağılmasını sağlamış, bir yan ürün olan metaboratın NaBH_4 yüzeyine yapışarak hidrolize engel olmasını önlemiş, hidroliz esnasında pH'ı düşürerek hidrolizde olumlu etki sağlamıştır. NaBH_4 'ün varlığının NH_3BH_3 'ın bağlarını etkilemesi de hidrolizi hızlandıran bir faktör olmuştur (Huang vd., 2012, Xu vd., 2014, Zhang vd., 2016, Figen vd., 2018). Bunlara ek olarak, NaBH_4 katalizör sentezinde reaktif olarak bir role sahipken ortamda NH_3BH_3 bulunmasının da katalizör üzerinde bir etkisi olduğu gözlenmiştir. NH_3BH_3 'ın NH_4^+ iyonlarının, in situ oluşan nanopartiküllerin dispersiyonuna katkıda bulunduğu görülmüştür (Hannauer vd., 2011). Yapılan araştırmada, NaBH_4 için FeB, CoB ve NiB katalizörlerin ekonomik ve etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Singh ve Das, 2017). NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ın bir arada olduğu çalışmalarda ise, AlCl_3 , CoCl_2 (CoB), FeB katalizörler ile çalışıldığı, Ni içerikli katalizörün kullanılmadığı belirlenmiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1 Hidrojen

Hidrojen (H_2) evrendeki kütlenin %75'ni oluşturan elementtir. Hidrojen birçok elementle bileşik verebilir, suda ve birçok organik molekülde yer alır. Hidrojen karbon ile birlikte, hidrokarbonlar ve bunların türevleri olarak bilinen çok çeşitli organik moleküller için bir temel oluşturur. Oksijenle birleştiğinde hidrojen, dünyadaki en önemli bileşik olan suyu oluşturur. Asit baz tepkimelerinde rolü oldukça fazladır. Hidrojenin molekül yapısı Şekil 3.1'de, fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 H_2 molekül yapısı

Çizelge 3.1 H_2 'in özellikleri (Royal Society of Chemistry'den alınmıştır)

Molekül formülü	H_2
Molekül kütlesi	2,02 g/mol
Görünüm	renksiz
Koku	kokusuz
Erime noktası	$-259.16^{\circ}C$ (13.99 K)
Kaynama noktası	$-252.87^{\circ}C$ (20.28 °K)

Hidrojen gazının ilk bulunuşu, asit ve metalleri kullanarak yanıcı bir gaz elde eden T. Von Hohenheim'a dayanır. Ancak kendisi, kimyasal tepkime sonucu açığa çıkan bu maddenin yeni bir element olduğunu düşünmemiştir. Daha sonra 1671 tarihinde, R. Boyle'un demir ve asit çözeltilerinin tepkimesi sonucu hidrojen elde etmesiyle tekrar

bulunmuştur. 1766 yılında H. Cavendish'in deneyleri sonucunda, hidrojenin ayrı bir element olduğu ve yandığı zaman su açığa çıkardığı bulunmuştur. Sonrasında, 1783 tarihinde A. Lavoiser, maddeye "su açığa çıkarıcı" anlamında hidrojen ismini vermiştir.

İsveçli kimyacı J. Berzelius, çeşitli atomların kütlelerini hidrojenle karşılaştıran bir sistem geliştirmiştir. Bu sistem, nötronların, protonların ve izotopların keşfedilmesi sayesinde atom kütlelerinin daha kesin tespitini yapmanın yolu bulunana kadar yüz yıldan uzun süre kullanılmaya devam etmiştir. 1931'de ise Amerikalı kimyager ve fizikçi H. Urey, sudan döteryum elde ederek ilk defa bir izotopun ayrılmasını gerçekleştirmiştir (Palmer, 1997).

Sadece bir elektrona sahip olan hidrojen, diğer atomlara iki yolla bağlanabilir. Bunların birincisi, içinde iki elektronun paylaşıldığı bir kovalent bağ oluşturmak için elektronunu metalik olmayan bir elementin atomundan biriyle birleştirmektir. Hidrojen bu konuda sıra dışıdır, çünkü çoğu atom sekizli değerlik elektronlarıyla sonuçlanan sekizli kuralına uygundur. Hidrojenin bağlanma davranışı düet kuralını takip eder, bağ için sadece iki elektronla elde edilir. Kovalent bağın örnekleri arasında su (H_2O), hidrojen sülfür (H_2S), amonyak (NH_3), ayrıca hidrojen ve karbon ile oluşturulan birçok organik bileşik yer alır. Buna ek olarak hidrojen, iyonik bağ oluşturarak metalik pozitif iyon ile birleşebilir, böylece iyonik hidrürler meydana gelir. Ayrıca kimi molekül türlerinde hidrojen varlığı, moleküller arası bağlanmada hidrojen bağı olarak adlandırılan bir faktör oluşturur.

Hidrojenin birçok kullanım alanı vardır, bunlardan başlıcası, geleceğin temiz yakıtı olarak sahip olduğu roldür. Hidrojen ile çalışan yakıt hücreleri giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Hidrojen ayrıca başka birçok kullanıma sahiptir. Kimya endüstrisinde, tarımsal gübre için amonyak yapmakta kullanılır (Haber prosesi). Plastik ve eczacılık üretiminde ara madde olan sikloheksan ve metanol üretiminde kullanılır. Ayrıca, yağ arıtma işlemi sırasında kükürtün uzaklaştırılması için de kullanılır. Büyük miktarlarda hidrojen, margarin üretimi gibi amaçlarla yağları hidrojenlemek için kullanılır. Cam endüstrisinde hidrojen, düz cam tabakalar yapmak için koruyucu bir atmosfer olarak kullanılır. Elektronik endüstrisinde, silikon yonga üretimi sırasında yıkama gazı olarak kullanılır. Hidrojenin düşük yoğunluğu, ilk pratik kullanımlarından biri olan balonları

ve hava gemilerini doldurmak için uygun bir seçenek olmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte, oksijenle kuvvetli bir şekilde reaksiyona girer ve alev almasından dolayı bu konudaki kullanımını helyuma bırakmıştır. Hidrojen, bilinen yakıt tipleri içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan yakıttır. Hidrojen, ağırlığa göre kıyaslanacak olursa, (140.4 MJ/kg) benzinden (48.6 MJ/kg) üç kat daha fazla enerji içeriğine sahiptir. Fakat aynı kıyaslama birim hacme göre yapılacak olursa, sıvı haldeki hidrojenin hacimsel enerji içeriği (8451 MJ/m³) benzine (31150 MJ/m³) göre oldukça düşüktür (Pant ve Gupta, 2009). 1 kg hidrojenin, 2.6 kg metan ve 3.1 kg benzin ile aynı enerji miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. (Subramanivd, 2010). Fosil yakıtların kullanıldığı içten yanmalı motorlarda, türbinlerde ve jet motorlarında, otomobil, tarım makinaları, demiryolu taşıtları, deniz taşıtları, uçaklar ve roketlerde yakıt olarak hidrojen kullanılabilir. Ayrıca yakıt pilleri vasıtasıyla hidrojen elektrik enerjisine de dönüştürülebilir.

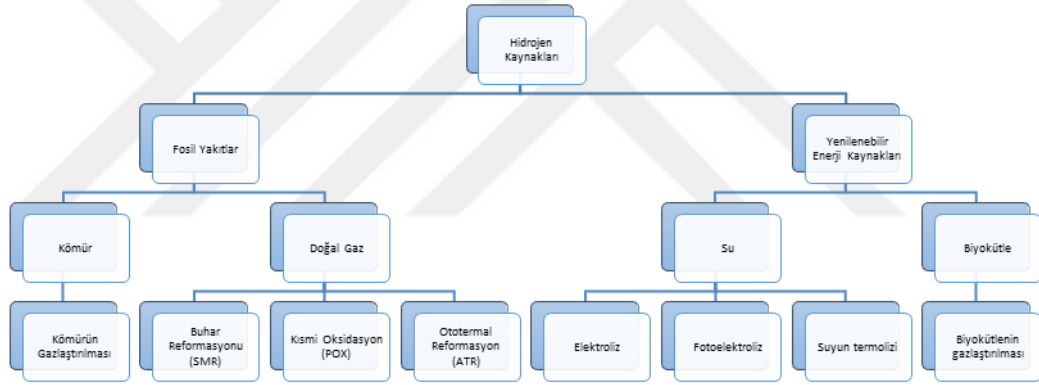
3.1.1 Hidrojen üretimi

Hidrojen birçok bileşiğin içinde yer almasına ve doğada en çok bulunan element olmasına rağmen, saf ve ayrı olarak bulunmaz. Bu nedenle üretilmesi için çeşitli amaçlara uygun yöntemler vardır. Hidrojen enerjisi yeni olmakla birlikte hidrojen üretimi yeni değildir. Günümüzde dünyada yılda 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır.

Ülkemizde hidrojen üretimi, sanayide kullanma amacıyla yapılmaktadır. Enerji üretimi amacıyla ticari boyutlu hidrojen üretimi ülkemizde gerçekleşmemektedir. Hidrojen üretim miktarları kullanım alanlarına göre şu şekilde sıralanmaktadır (EİGM, 2020):

1. Suni gübre sanayisi (25000 m³),
2. Margarin üretimi (16000 m³),
3. Rafineriler (1200 m³),
4. Petrokimya endüstrisi (30000 m³),
5. Hidrojene hayvansal yağların üretimi (200-300 m³) ve
6. Basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6000 m³)

Hidrojenin birçok üretim kaynağı vardır. Hidrojenin üretiminde doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; rüzgar, hidrolik, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından; biyokütleden veya çeşitli kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlardan faydalanılmaktadır. Hidrojenin ticari olarak üretimi, ilk olarak suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise fosil yakıtlardan hidrojen eldesi üzerinde durulmuştur. Günümüzde hidrojen büyük ölçüde doğal gazdan buhar reformasyonu yöntemiyle üretilmektedir. Ayrıca petrolün kısmi oksidasyonu ve kömür gazlaştırılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi kullanılan bir yöntem olmakla beraber ekonomik olarak avantajlı hale getirilmesi konusunda çalışmalar sürmektedir. Buna benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma-geliştirme çalışmaları da devam etmektedir. Kullanılan başlıca yöntemler Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2 Hidrojen üretimindeki ana yöntemler

- **Kömürün gazlaştırılması**

Katı yakıtların organik kısımlarının gaz ve buharlar vasıtasıyla gaz ürünler halinde elde edilmesine gazlaştırma adı verilmektedir. Kömürlerin gazlaştırılmasıyla elde edilen gazların içerikleri ve miktarı, kömürün tepkime yeteneğine, kullanılan gazların cinsine ve uygulanan gazlaştırma işlemindeki basınç, sıcaklık, kömür ve gazın akış yönleri gibi parametrelere göre değişmektedir. Kömürün gazlaştırılmasında esas nokta, kömürün su buharı ve oksijenle yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokularak H₂, CO ve CO₂ açığa çıkarılmasıdır (Bozkurt, 2005).

- **Doğal gaz buhar reformasyonu (SMR)**

Doğal gazdan hidrojen elde edilmesinde kullanılan bir yöntem olan buhar-metan reformasyonu işlemi reformasyon, su-gaz dönüşüm reaksiyonu ve gaz saflaştırmadan oluşmaktadır. İşlem sonucunda elde edilen gaz, CO₂ (%55 mol), H₂ (%27 mol), CH₄ (%14 mol), CO (%3 mol), N₂ (%0,4 mol) ve bir miktar su buharından oluşur. Çoğunlukla buhar-metan reformasyon sistemi %65-75 arasında verimliliğe sahiptir (Öztürk vd. 2010).

- **Kısmi oksidasyon**

Kısmi oksidasyon 30-100 atm basınç, 1100-1500°C sıcaklık aralıklarında saf oksijen kullanılarak gerçekleştirilen, katalitik olmayan bir prosestir. Ancak eğer katalizör kullanılırsa gerekli olan yüksek sıcaklık değerinde düşüş sağlanır. Bu prosesin verimi, genellikle doğal gaz buhar reformasyonundan daha düşük olmaktadır. Bir diğer olumsuz özelliği ise sisteme beslenmesi gereken saf oksijenin maliyeti artırmasıdır. Reaksiyon sonunda hidrojen, karbonmonoksit ve az miktarda CO₂ ve CH₄ içeren sentez gazı açığa çıkar. Kısmi oksidasyon yöntemi, yakıt hücreleri gibi uygulamalar için hidrojen üretiminde yer alan bir yöntemdir.

- **Ototermal Reforming**

Ototermal reforming (ATR), kısmi oksidasyon ve buhar reforming proseslerinin kombinasyonudur. Isı alan buhar reformingi ile ısı veren kısmi oksidasyon tepkimeleri arasındaki ısı alış verişi, ototermal prosesi oluşturmaktadır. Tepkimeler, katalitik olarak gerçekleşmektedir. Bu işlemde, yanma tepkimeleri 2200 K, buhar reforming tepkimeleri ise 1200-1400 K sıcaklığında tamamlanmaktadır.

- **Elektroliz**

Bu yöntemde suyun yapısındaki hidrojen, elektroliz yoluyla ayrılır. Bu şekilde sudan elde edilen hidrojenin kullanımında su yeniden açığa çıkmaktadır. Dünya hidrojen üretiminin %20'sini oluşturan bu yöntem, hidrojenin saf şekilde üretilmesini sağlar. 1950'lerde yaygın kullanılan bu yöntem günümüzde daha az tercih edilmektedir. Bunun başlıca sebepleri, yüksek maliyetler ve düşük verimliliğidir.

- **Fotoelektroliz**

Fotoelektroliz işlemi, iki prosesin birleşiminden oluşmaktadır. İlk olarak güneş ışığından foto katalizörlerin yardımıyla enerji absorbe edilir ve daha sonra absorplanan bu enerji kullanılarak sudan hidrojen ve oksijen eldesi ile gerçekleştirilir.

- **Suyun Termolizi**

Suyun hidrojen ve oksijene ayrılması için, 2000°C'nin üstünde yüksek sıcaklıklara getirilmesi gereklidir. Suyun termoliz sıcaklığının düşürülmesi amacıyla çeşitli katalizörlerle çalışmalar sürdürülmektedir çünkü maliyeti düşürmek için, doğrudan güneş enerjisiyle suyun termolizini gerçekleştirmek en uygundur.

- **Biyokütlenin gazlaştırılması**

Biyokütle, ormanlardaki ağaç atıkları, yerleşim yerleri atıkları, tarımsal atıklar, hayvancılık atıkları gibi malzemelerden oluşur. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla hidrojen elde edilebilir. Biyokütlerdeki hidrojen kütlece yaklaşık %6-7 kadar olmaktadır. Biyokütleden hidrojen üretimi fosil yakıtlardan hidrojen üretimiyle oldukça yakındır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimindeki gibi gazlaştırma işlemi uygulanır ve hidrojen, su buharı, karbonmonoksit, metan, karbondioksit ve diğer karbonlar açığa çıkar.

3.1.2 Hidrojen depolanması

Hidrojenin güvenli, verimli ve etkin olarak taşınabilmesi ve depolanması, üretim ile beraber, hidrojen ekonomisinin geliştirilmesi için gerekliliklerin başında gelir.

Hidrojen, fiziksel veya kimyasal yollarla depolanabilmektedir. Fiziksel depolama yüksek basınç altında gaz ve sıvı formda; kimyasal depolama ise metal hidrürler ve kompleks hidrürler şeklinde gerçekleştirilir (Acar ve Dincer, 2019).

Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri: Sıkıştırılmış hidrojen gazının yüksek basınçlı tanklarda depolanması ile gerçekleştirilen **sıkıştırılmış gaz yöntemi**, küçük alanda depolama yapılırken enerji verimliliğini de korunduğu için yakıt amaçlı kullanıma uygundur. Artan basınç, enerji yoğunluğunun ve depolama tankının kütlesini

arttırmaktadır. Mevcut ve iyi gelişmiş teknoloji, uygunluk ve düşük maliyet başlıca avantajlarıdır. Basit bir teknolojidir ancak hacimsel ve gravimetrik olarak verimli değildir. Hidrojenin -253°C 'de sıvılaştırılmasıyla gerçekleştirilen **kriyojenik sıvı hidrojen** yönteminde işlem, zaman alıcıdır ve sıkıştırılmış gaz hidrojen yöntemine kıyasla %10 daha fazla enerji kaybı vardır. Ancak kriyojenik sıvı olarak hidrojen depolamanın da başlıca avantajı sıvı yoğunluğu sayesinde kazanılan depolama verimliliğidir. Öte yandan, buharlaşma sebebiyle uzun süreli depolanması da mümkün olmamaktadır. Başlıca dezavantajları maliyet, depolanan hidrojen kaybı, işlemin enerji yoğunluğu, geleneksel yakıtlara göre daha düşük yoğunluklar gerektiren çok düşük sıcaklıklar olarak özetlenebilir.

Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri: **Metal hidrürler** ile hidrojen depolama, güvenli ve yüksek hacimsel yoğunluğa sahip bir hidrojen depolama yöntemidir. Geniş uygulanabilirlik sağlayan güvenli ve modüler uygulama, sahip olduğu nispeten yüksek yoğunluklar, en önemli avantajlarıdır. Kimyasal adsorpsiyon ve suyun elektrokimyasal bozunması olmak üzere iki farklı yöntemle elde edilebilirler. Metal hidrürler metal ve hidrojen atomları içerir. Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasitesinin bağlı olduğu faktörler; hücre hacmi, parçacık büyüklüğü, faz bolluğu, absorpsiyon desorpsiyon kinetik basamaklarının bileşimi ve kristal yapısıdır. Genellikle metal hidrür terimi, 1A ve 2A grubunda yer alan, alkali ve toprak alkali metallerinin hidrojen ile oluşturduğu bileşikler anlamına gelmektedir. Öte yandan depolama malzemesinin geri dönüşümü ve atık sorunları, bu yöntemin dezavantajıdır. **Kompleks hidrürler**, metal hidrürlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarıyla bilinirler. Metal borhidrür, amitler, alanatlar ve nano-gözenekli hidrürler kompleks hidrürlerin başlıcalarıdır. BH_3 , AlH_3 ve NH_3 içeren hafif hidrürler yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler.

Hidrojen depolamasında, hareketli ve hareketli olmayan uygulamalar için farklı yaklaşımlar ele alınabilir. Ulaşım alanında kullanım göz önüne alındığında, gravimetrik yoğunluk en önemli kriterdir. Çünkü hidrojen depolamanın araca kütle yapmayacak olması gerekmektedir.

Öte yandan, hareketli olmayan uygulamalar için, sistemin etkinliğinde kütle en önemli faktör olarak görülmez, hacimsel yoğunluğun yüksek olması daha önemlidir. Hidrojen depolama sistemlerinde ulaşılmak istenen temel hedef (Zhang vd., 2016), kütlece %7.5 gravimetrik yoğunluk ve kütlece %7.0 hacimsel yoğunluğa erişmek ve hidrojenin maliyetini 266 \$/kg' a kadar düşürmektir. Hidrojen depolama sistemlerinden temel beklentiler (Chanchetti vd., 2016) şöyle sıralanabilir:

- Yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu
- Yüksek güç çıkışı
- Düşük enerji ve enerji maliyeti
- Sıfır veya minimum emisyon ve atık
- Güvenli operasyon
- Ulaşılabilirlik
- Kullanım kolaylığı
- Etkili operasyon
- Düşük performanslı bozulma
- Uzun ömür
- Şarj / depolama / boşaltma sırasında minimum veya sıfır kayıp. (Moller vd., 2016), (Doydum 2018)

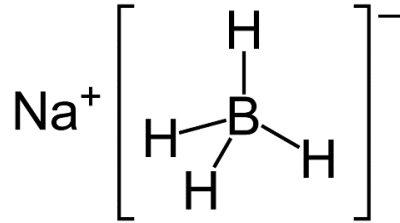
3.1.3 Hidroliz reaksiyonları

Hidroliz, en basit tanımıyla, suyun belirli bir maddenin bağlarını parçalamak için kullanıldığı kimyasal bir reaksiyondur. Al gibi bazı metaller, LiH, MgH₂, CaH₂ gibi elemental hidritler, LiAlH₄, NaBH₄ gibi kompleks hidritler ve NH₃BH₃, NaB₃H₈ gibi boranlar yeterli miktarda gaz veya sıvı suyla temas ettiğinde hidroliz ile hidrojen gazı açığa çıkartırlar. Bu şekilde hidrojen düşük basınçlarda ve ortam sıcaklığında tedarik edilebildiğinden, yakıt hücrelerinde çok çeşitli uygulamalar için hidrolize dayalı cihazlar önerilmiştir. Reaksiyonların başlatılması ve kontrol edilmesi için çeşitli yaklaşımlar patent ve araştırma literatüründe bildirilmiştir (Petroviç ve Thomas 2010, Kong vd. 1999, Diwan vd. 2010, Kim vd. 2012, Zhu vd. 2009, Kojima vd. 2004).

Hidroliz reaksiyonları hem asidik hem de bazik ortamlarda meydana gelebilse de, uygun katalizörleri ve katkı maddelerini dahil etmenin önemi geniş çapta kabul görmüştür ve neredeyse tüm bu kimyasal hidrojen depolama / üretim kavramlarına dahil edilmiştir (Petroviç ve Thomas 2010, Kong vd. 1999, Dye vd. 2005, Teprovich vd. 2012, Kojima vd. 2004, Muir ve Yao 2011, Retnamma vd. 2011). Safsızlık oluşmasının önlenmesi, verimin artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi için kimyasal hidrojen depolama sistemlerinin hem reaksiyon kimyasında hem de mühendislik tasarımında iyileştirmeler yapılması gerekecektir.

3.2 Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür (sodyum tetrahidridoborat) NaBH_4 formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. NaBH_4 'ün molekül yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir. Beyaz kristal yapıda bir tozdur. NaBH_4 alkolde ve bazı eterlerde çözünür. NaBH_4 'ün fiziksel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3 NaBH_4 molekül yapısı

Çizelge 3.2 NaBH_4 'ün özellikleri (National Center for Biotechnology Information'dan alınmıştır)

Molekül formülü	NaBH_4
Molekül kütlesi	37.83 g/mol
Görünüm	beyaz kristal
Koku	kokusuz
Erime noktası	400 °C (673 K)
Kaynama noktası	500 °C (773 K)

Kimyada sıklıkla kullanılan bir indirgeme ajanıdır. Kağıt hamuru ve killerin ağartılması, organik kimyasalların ve farmasötiklerin hazırlanması ve saflaştırılması, tekstil boyasının indirgenmesi, değerli metallerin geri kazanılması, atık su arıtımı gibi birçok endüstriyel işlemlerde önemli yere sahiptir. Ayrıca, önemli bir hidrojen depolama malzemesi olarak enerji alanında da önemli bir yere sahiptir. NaBH_4 'ün mükemmel bir hidrojen kaynağı olarak değerlendirilmesini sağlayan pek çok özelliği vardır, bunların başında güvenli olması ve yüksek hidrojen içeriği gelmektedir.

NaBH_4 ilk olarak 1940'larda **Schlesinger vd.** tarafından bulunmuştur, bu çalışma 1953'te yayınlanmıştır. Buna göre NaBH_4 , bazik ortamda çözülerek, yüksek oranda stabil bir sulu çözelti olarak saklanabilir.

Termoliz, hidroliz, buhar hidrolizi, yanma destekli hidroliz ve alkoliz gibi NaBH_4 'deki hidrojeni açığa çıkarmakta kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Termoliz, moleküllerin ısının etkisiyle parçalanması anlamına gelmektedir. Hidroliz, en basit tanımıyla, suyun belirli bir maddenin bağlarını parçalamak için kullanıldığı kimyasal bir reaksiyondur. Buhar hidrolizi, çalışma koşulları optimize edilebilirse, katalizörsüz hidrojen depolama kapasitelerini arttırabilir. Bu yaklaşımda, katı NaBH_4 , suyun yakın kaynama noktasında yüksek konsantrasyonlu bir viskoz çözelti meydana getirdikten sonra suyu, konsantre viskoz çözümden hidrojen açığa çıkarır (Beaird vd., 2010). Alkolizde ise, alkolün bu kimyasal reaksiyondaki rolü, suyun hidroliz reaksiyonundaki rolü ile paraleldir. NaBH_4 , birçok metal hidrit gibi, su ile hidroliz reaksiyonuna girer. Bu yavaş reaksiyona girerek her bir mol NaBH_4 başına dört mol hidrojen açığa çıkarmaktadır. Bu reaksiyonda bir yan ürün (sodyum metaborat, NaBO_2) açığa çıkar. Ancak bu tepkime, sıcaklığın yükselmesiyle, asit veya katalizör ilavesiyle hızlandırılabilir. Günümüzdeki çalışmalar bunu kapsamaktadır. Katalizörlerin maliyeti ve bolluğu göz önüne alındığında, değerli metal katalizörlerin alternatif olarak ikame edilmesi için sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu için değerli metal olmayan katalizörler de geliştirilmiştir. Co, Fe, Ni, Cu ve benzerlerini içeren katalizörler bu nedenle literatürde araştırılmaktadır (Lang vd., 2020).

Hidroliz reaksiyonu eşitlik 3.1’de görüldüğü gibi gerçekleşmektedir:



Reaksiyon stokiyometrisine göre, tamamen hidrolize edilmiş 1 g NaBH₄, standart sıcaklık ve basınçta 2.37 L hidrojen üretecektir. NaBH₄, kütlece % 10,8’lik bir gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahiptir.

Üretiminde kullanılan iki ana yöntem, Schlesinger ve Bayer yöntemleridir. Bunların ilki olan Schlesinger yöntemi, 250-300°C sıcaklık ve 3-10 bar basınç altında gerçekleşir,



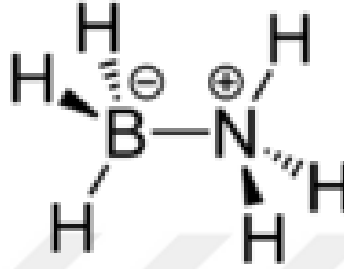
Bayer prosesi ise 3 bar basınç altında, 500 °C’de gerçekleştirilir.



3.3 Amonyak Boran

Amonyak boran (amonyum boran), NH₃BH₃ formülüne sahip kimyasal bir bileşiktir. NH₃BH₃’ın molekül yapısı Şekil 3.4’te verilmiştir. NH₃BH₃’ün, BH₃ grubu Lewis asidi, NH₃ grubu ise Lewis bazı özelliği göstermektedir. NH₃BH₃, renksiz veya beyaz katı kristal halinde bulunur. Amonyak boran, H₃C-CH₃ ile izoelektroniktir, ancak dipol momentine yol açan azot ve bor atomları, protik ve hidridik hidrojenler ve ortam koşullarındaki katı hali ile ilişkilendirilebilecek heteropolar dihidrojen bağları sayesinde çok farklı özelliklere sahiptir. Triglyme, Diglyme, tetrahidrofuran ve çeşitli iyonik çözücülerde iyi çözünür. İndirgeme özelliği sodyum borhidrürünki kadar kuvvetli

değildir. Ayrıca amonyak boran, suda yeterli bir çözünürlüğe sahiptir. Amonyak boran pH 7'de su içinde kararlıdır. Sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen yoğunluğuna sahiptir ve normal sıcaklık ve basınçlarda da bulunabilir. Fiziksel özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.4 NH₃BH₃ molekül yapısı

Çizelge 3.3 NH₃BH₃'ün özellikleri (National Center for Biotechnology Information'dan alınmıştır)

Molekül formülü	BNH ₆
Molekül kütlesi	30.865 g/mol
Görünüm	Renksiz, beyaz kristal
Erime noktası	104 °C (219 °F; 377 K)

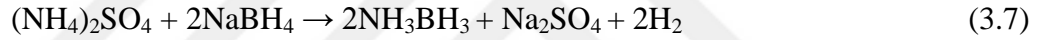
Amonyak boran kimyasal hidrojen depolaması için çok uygun özelliklere sahiptir, bu nedenle son yıllarda hem termolitik hem de hidrolitik dehidrojenasyonunun sağlanmasına kütle verilmiştir.

Termoliz, amonyak boranın 500°C ve üzerindeki yüksek sıcaklıklarda parçalanmasıyla gerçekleşir. Termoliz sonucunda bor nitrür ve hidrojen gazı açığa çıkar. 1 mol NH₃BH₃'den yüksek sıcaklıklar sağlanarak 3 mol hidrojen gazı açığa çıkar.

Amonyak boranın hidrolizi, bir asit veya katalizör ilavesiyle başlatılabilir (Akbayrak ve Özkar, 2018). Değerli metal bazlı katalizörler amonyak boranın hidrolizi için uygundur, ancak maliyet ve bulunabilirlik açısından değerli metal olmayan katalizörler de araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Co, Ni, Fe en yaygın olarak incelenen katalizör içerikleridir (Lang vd., 2020). Hidrolizde, üretilen H₂'nin yarısı sudan gelirken, diğer yarısı BH₃ amonyak boran grubundandır (Özgür vd., 2018). Hidroliz reaksiyonu eşitlik 3.6'deki gibi gerçekleşmektedir:



Amonyak boran ilk defa, Shore vd. (1955) tarafından sentezlenmiştir. NH₃BH₃ sentezi için günümüzde birçok farklı sentez yöntemi geliştirilmiştir. Eşitlik 3.7'de bir örneği verilmiştir.



3.4 Katalizör

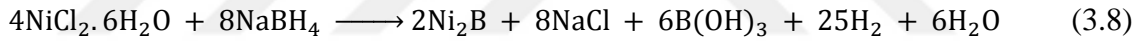
Katalizör, bir kimyasal reaksiyondaki Gibbs enerji değişimini etkilemeden reaksiyon hızını arttıran maddelerdir. Kataliz, reaksiyonda tüketilmeyen ve tekrar tekrar etki etmeye devam edebilen bir madde ilave ederek kimyasal reaksiyon hızını artırma işlemidir. Genellikle reaksiyon hızını değiştirmek için sadece çok az miktarda katalizör gerekir. Kimyasal reaksiyonların bir katalizör varlığında daha hızlı meydana gelme sebebi, katalizörün katalizlenmemiş mekanizmadan daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip alternatif bir reaksiyon yolu sağlamasıdır. Kinetik olarak, katalitik reaksiyonlar tipik kimyasal reaksiyonlardır; yani reaksiyon hızı, hız belirleme adımında reaktiflerin temas sıklığına bağlıdır. Genellikle, katalizör bu en yavaş aşamaya katılır ve hız katalizör miktarı ve aktivitesi ile sınırlıdır (McNaught, A.D ve Wilkinson, A. 1997).

Katalizörler homojen veya heterojen olarak sınıflandırılabilir. Homojen bir katalizör, molekülleri reaktif molekülleri ile aynı fazda (genellikle gaz veya sıvı) dağılan

katalizördür. Heterojen bir katalizör, molekülleri reaktiflerle aynı fazda olmayan, tipik olarak katı katalizörün yüzeyine adsorbe edilen gazlar veya sıvılardır. Heterojen katalizde, reaktiflerin yüzeye difüzyonu ve ürünlerin yüzeyden difüzyonu hız belirleyici olabilir. Nanomalzeme bazlı bir katalizör heterojen bir katalizöre bir örnektir. Substrat bağlanması ve ürün ayrılması ile ilişkili benzer olaylar homojen katalizörler için geçerlidir.

Katalizör reaksiyon hızını veya seçiciliğini artırabilir veya daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonu mümkün kılabilir. Bir katalizörün verimliliği devir sayısı (veya TON) ile; katalitik aktivitesi ise dönüş frekansı (TOF) yani birim zaman başına düşen TON ile tanımlanabilir (Harris, 2019).

Kimyasal çöktürme yöntemi ve emdirme yöntemi, başlıca kataliz hazırlama yöntemleridir. Bu çalışmada kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi ile katalizör oluşturma reaksiyonu, Eşitlik 3.8'de görülmektedir.



3.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizör karakterizasyonu, katalizörün reaksiyondaki performansından sorumlu olan fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi anlamına gelir. Katalizörlerin başlıca özellikleri şunlardır;

- Katıların kütesinin ve yüzeyinin kimyasal bileşimi,
- Yüzey alanı ve gözeneklilik (mikro, meso ve makro),
- Faz bileşimi, kristalit boyut,
- Yüzey morfolojisi,
- Yüzey kimyasal özellikleri: aktif metallerin yeri ve oksidasyon durumu, asit baz özelliği, indirgenebilir - oksitlenebilir özellik,

- Toplam veya partikül büyüklüğü, yoğunluk, mekanik dayanım ve yıpranma direnci gibi agrega özellikleri,
- Katalitik özellikler: aktivite, seçicilik, kararlılık.

Karakterizasyonun amaçları

Katalizör karakterizasyonunun birincil amacı, fiziksel, kimyasal ve katalitik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamaktır. Reaksiyon sürecinde katalizörlerin etkisizleşmesinin derecesinin belirlenmesi de önemlidir. Kullanılan katalizörlerin karakterizasyonu, devre dışı bırakmanın nedenlerini belirlemeye ve en aza indirmeye yardımcı olabilir.

Karakterizasyon Teknikleri

En yaygın kullanılan karakterizasyon teknikleri aşağıda özetlenmiştir.

1. Yapısal Analiz
 - Yüze alanı: Yüze alanını belirlemek için inert gazların çok katmanlı fiziksel adsorpsiyon izotermelerinin analizinde kullanılan yaygın olarak kabul edilen yöntem BET (Brunauer, Emmet ve Teller) yöntemidir.
 - Gözenek analizi: Civa porozimetresi, BJH yöntemleri ile gerçekleştirilir.
 - X-Işını Kırınımı (XRD): 3-5 nm'den büyük kristal bölgelere sahip malzemeleri tespit etmektedir. Kristal yapısının ve kimyasal faz bileşiminin karakterizasyonu amacıyla kullanılır.
2. Kemisorpsiyon tekniği

Katalizörlerde metal dağılımının ve metal yüze alanının belirlenmesi amacıyla kullanılır.

3. Isı analizi
 - Sıcaklık programlı redüksiyon (TPR)
 - Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)
 - Termo Gravimetrik Analiz (TGA)
 - Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

4. Spektroskopik teknikler

- Kızılötesi spektroskopisi: Bileşikleri tanımlama ve numunenin kompozisyonunu belirleme, yapı ve bağların incelenmesi amacıyla kullanılır.
- Raman spektroskopisi: Oksidasyon durumu ve metal oksitlerin etkileşimini ortaya koyar.

5. Mikroskopik teknikler

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Katı yüzey topografyasını görüntülemek amacıyla kullanılır. 5 nm'den daha iyi çözünürlüğe sahiptir.
- Transmisyon elektron mikroskobu (TEM): Numunenin mikro yapısını belirler ve 0.2 nm'den daha iyi çözünürlük sağlar.

Yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi tayini

Yüzey alanı ve katalizörlerin gözenek dağılımının belirlenmesi, aktif metallerin dağılımının derecesini anlamak için önemlidir. Daha yüksek yüzey alanına sahip katalizör desteği, aktif metallerin daha iyi dağılmasını sağlar. Gözenekler genellikle çökeltilerin veya jellerin kalsine edilmesi veya kurutulması esnasında oluşur. Gözeneklerin büyüklüğü ve sayısı, iç yüzey alanını belirler. Gözenek büyüklüğü ayrıca, reaktiflerin aktif bölgelere erişebilirliğini ve ürünlerin akış sıvısına geri yayılma yeteneğini de belirler. Dolayısıyla, gözenek yapısı ve yüzey alanı, aktif alanların maksimum kullanımını sağlamak için optimize edilmelidir.

İç yüzey alanının belirlenmesi, sıvı N₂ sıcaklığında yani 77K'de, N₂'nin adsorpsiyonuna ve yoğunlaşmasına dayanır. İlk olarak, numune 293-523 K'da (120-250 ° C) boşaltılır, ardından sıvı N₂ ile 77 K'e soğutulur. Sonra yavaş yavaş numunenin üzerindeki kısmi azot basıncı artar. Bir miktar gaz numune tarafından emilir. Daha sonra, dengedeki her basınçta adsorbe edilen azot miktarı kaydedilir.

İzotermi elde etmek için, adsorbe edilen hacim, bağıl basıncın (P/P₀) fonksiyonu olarak, kaydedilen verilerle çizilir. Desorpsiyon izotermi ise, numune üzerinde düşük bir basınç elde edilinceye kadar basınçta kademeli bir azalma sağlanması ile ölçülür.

Hacimler farklı koşullarda adsorbe edilmesine rağmen, değerler standart sıcaklık ve basınç koşullarında rapor edilir.

Kripton düşük yüzey alanı analizi için adsorbat olarak kullanılırken, Argon genellikle mikropor ve mezopor analizi için kullanılır. 77 K'deki Kripton adsorpsiyonu daha hassastır ve yüzey alanlarını 0,05 m²'ye kadar ölçmek için uygulanabilir. Kripton için kullanılan kesit alanı 0,202 nm²'dir. 0,7 nm'den az ultra mikroporların analizi için 77 K'da azot adsorpsiyonu tatmin edici değildir. 0.7 nm'lik gözenek genişliği azot molekülünün iki katmanlı kalınlığına karşılık gelir. Ultra mikroporlar için, azotla, ölçüm zaman alır ve aynı zamanda hatalı sonuçlarla dengelenmemiş adsorpsiyon izotermine neden olabilir. Diğer yandan, argon, çoğu durumda nitrojene kıyasla çok daha yüksek nispi basınçta 0.4-0.8 nm boyutundaki mikroporları doldurur. Bu da analiz süresinin azalmasının yanı sıra hassasiyette artışla sonuçlanır. Argon adsorpsiyonu, zeolitlerin ve diğer mikro gözenekli malzemelerin gözenek boyutu analizi için avantajlıdır. Çeşitli alanlarda kullanılan desteklerin ve katalizörlerin tipik yüzey alanı değerleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 Farklı destek ve katalizörlerin tipik yüzey alanı değerleri

Destek / Katalizör	BET yüzey alanı (m²/g)
Aktif Karbon	500-2000
Zeolitler	500-1200
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Zeolit	100-600
Ni/Al ₂ O ₃	100-150
MnO _x /Al ₂ O ₃	140-180
Fe/K/Al ₂ O ₃	20

Gözenek analizi

Genel olarak, katalizör, hazırlama koşullarına ve bileşimlerine bağlı olarak, mikro, mezo veya makro gözeneklerden oluşur. Katalizör içindeki gözenek büyüklüğü dağılımını belirlemek için gözenek analizi esastır. Gözenek ebadı dağılımını bilmek,

reaktiflerin aktif bölgelere erişilebilirliği hakkında bir fikir verir. Gözenek analizi, ortalama gözenek büyüklüğü, ortalama gözenek hacmi ve gözenek büyüklük veya hacminin dağılımının belirlenmesinden oluşur.

Toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek büyüklüğü

Toplam gözenek hacmi, belirli bir P / Po'da sıvı azot hacmi olarak tanımlanır. Belirli P / Po'da (= 0.95) adsorbe edilen toplam gaz, gözeneklerin sıvı adsorbat ile dolu olduğu varsayılarak, sıvı hacmine dönüştürülür. Ortalama gözenek büyüklüğü de gözenek hacminden hesaplanabilir.

Elektron mikroskobu

Mikroskop, iç veya dış yapısını incelemek için orijinal nesnenin büyütülmüş bir görüntüsünü oluşturur. TEM ve SEM olmak üzere iki ana tip elektron mikroskobu vardır.

- Transmisyon Elektron Mikroskopları (TEM)

TEM, numunenin büyütülmüş görüntüsünü, 103 ila 106 aralığında büyütme ile gösterme yeteneğine sahiptir. TEM kullanılarak elde edilebilecek bilgiler, yüzey özellikleri, doku, parçacıkların şekli ve büyüklüğü, atomların kristalografik düzenlenmesi, elementler ve nispi miktarlarıdır.

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, mikroskopik yapının incelenmesi için en yaygın kullanılan elektron mikroskobu türüdür. SEM'de görüntü, numunenin yüzey alanı üzerinde tarama yapan odaklanmış elektron ışını ile oluşturulur. SEM'de görüntü, TEM için olduğu gibi bütün alanın anlık aydınlatılmasıyla oluşmaz. SEM, TEM ile karşılaştırıldığında kullanımı ve bakımı nispeten kolaydır. TEM'de, numune çok ince yapılmadığı sürece, elektronlar numunenin içine güçlü bir şekilde dağılır ve hatta iletilmek yerine adsorbe edilir. SEM bu

sınırlamanın üstesinden gelir. SEM, yaklaşık $20 \times$ ila $100,000 \times$ 'den daha büyük bir görüntü büyütme sağlayabilir. SEM'ler, X ışını spektrumunun çoğunu tespit edebilen ve görüntüleyebilen bir enerji dağılım spektrometresi (EDS) sistemi ile donatılmıştır. X-ışını spektrumundan yapılabilen analizler, numunede mevcut olan elementleri belirlemek ve numunede bulunan elementin miktarını belirlemek şeklinde sıralanabilir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS Yüzeyin doğrudan karakterizasyonu için tekniklerden biridir. XPS, Yüzeysel atomik bileşim ve atomların bağlanmasını inceler. Bu teknik, reaksiyon testinden önce ve sonra katı yüzeydeki elementlerin kompozisyonu ve kimyasal durumu hakkında bilgi verir. İlgili enerjilerin katıdan elektronların çıkarılması ve analizi yoluyla veri sağlar. XPS, bir X-ışınıyla ($Mg K_{\alpha}$) elektronları uyarır. Yayılan elektronlar bize 1-4 nm derinlikten bilgi sağlamaktadır, böylece iyi bir yüzey resmi ortaya çıkmaktadır. XPS'de, uyaran ışın genellikle yüzeye zarar vermez.

Nitel bilgi, yüzeydeki belirli bir elementten kaynaklanan verilen fotoelektronların bağlanma enerjilerinin kimyasal kaymalarından türetilir: genel olarak bağlanma enerjileri, artan oksidasyon durumuyla ve daha az oranda, komşu atomların elektronegatifliğinin artmasıyla artar. Temel bileşim hakkında nicel bilgi, sinyal yoğunluğundan elde edilir (Leofanti vd. 1997).

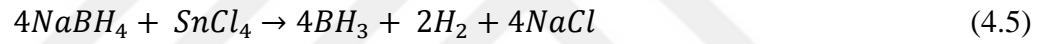
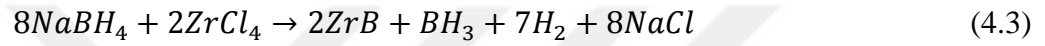
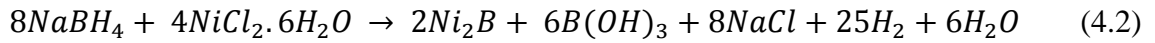
4. MATERYAL VE YÖNTEM

NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün katalitik hidrolizi ile hidrojen üretiminin amaçlandığı çalışmada farklı katalizörlerin hazırlanması, katalitik ve asidik hidroliz deneyleri ile hidrojen üretimi incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneysel çalışmalar sırasıyla, deney sisteminin oluşturulması, Ni-B (Ni, Ni_2B), Ni-B-Zr ve Sn-Ni-B katalizörlerinin hazırlanarak in situ ve in situ olmayan yöntemle NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün çözelti fazı hidroliz deneyleri ve katalizörlerin karakteristik özellikleri hakkında BET, XPS, SEM-EDAX analizleri ile kinetik parametrelerin belirlenmesi olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

Katalitik ve katalitik olmayan hidroliz deneylerinde oluşturulan deney sisteminin resmi Şekil 4.1'de verilmiştir. Reaksiyon ve gaz ölçüm (gaz-büret) sistemi olmak üzere iki kısımdan oluşturulan deney sisteminde 50 mL hacimli üç boyunlu cam balon reaktör kullanılmıştır. Reaktör bir su banyosu ve magnetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiştir. Tüm deneylerde su banyosu sıcaklığı ve reaktörün içindeki çözelti sıcaklığı ısı çiftleriyle kontrol edilmiştir. Reaktörün boyunlarından birine ısı çifti, diğerine besleme enjektörü (20 mL'lik tıbbi enjektör) bağlanmış, üçüncü çıkış ise geri soğutucu bağlanarak buradan gaz büret sistemine yollanmıştır. Bağlantılar esnek 8 mm çaplı plastik borularla ve silikon esaslı contalarla sağlanmıştır. Gaz büreti sistemi ise dereceli 100 mL hacimli, ters konumlu, içinde saf su bulunan bir büret ve su seviyesiyle basıncı ayarlamaya yarayan bir su haznesinden oluşturulmuştur. Bu sistemde, reaktörden gelen gazın su ile yer değiştirmesi prensibi gereği bir zamanlayıcı yardımıyla gaz hacimleri oda koşullarında ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalarda NaBH_4 , NH_3BH_3 ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının katalitik hidrolizinde kullanılan ikili ve üçlü katalizörler iki şekilde hazırlanarak kullanılmıştır. Birinci yöntemde hem katalizörün sentezi hem hidroliz reaksiyonu aynı ortamda (in situ) yürütülmüştür. İkinci yöntemde ise katalizörler özellikle Ni-B katalizörü karşılaştırma amacıyla önce birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanıp daha sonra kullanılmıştır.

Deneysel katalizörlerin oluşumu için gerekli NaBH_4 miktarı, katalizörlerin oluşumu için tahmin edilen reaksiyonlar Eşitlik 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiş ve bu stokiyometrilere göre gerekli NaBH_4 miktarları hesaplanarak hidroliz reaksiyonu için gerekli stok çözeltiye ilave edilmiştir. Tüm katalitik deneyler için kullanılan çözelti miktarları Ek 1'de verilen örnek hesaba göre hazırlanmış ve miktarları Ek 1 Çizelge 4, 5 ve 6'te verilmiştir. Hazırlanan stok çözeltilerin derişimleri Ek 1, Çizelde 3'te özetlenmiştir.



Şekil 4.1 Deney düzeneğinin resmi

4.1 Ni-B İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz

Üç farklı sıcaklıkta yürütülen deneylerde, sıcaklık istenilen değere (25°C, 35°C, 45°C) geldiğinde hazırlanan NaBH₄ ve NH₃BH₃ çözeltisi enjektöre konulmuştur ve hazırlanan NiCl₂.6H₂O çözeltisi üç boyunlu balon reaktör içine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ise 290 rpm düzeyine ayarlanmıştır.

Hazırlanan üç farklı katalizörden Ni-B katalizörü için temel indirgen ajan olarak NaBH₄ düşünülmüş ve her bir deney için gerekli katalizör kütlesi hidroliz olacak NaBH₄ kütlesinin %20'si olacak şekilde hesaplanarak kullanılmıştır (Ek 1, Çizelge 4). Bu deneylerde önce NiCl₂.6H₂O çözeltisinden Ek 1 Çizelge 4'te verilen miktarda alınarak reaktör içine konulmuştur. Daha sonra ilgili deneyde seçilen reaktif mol oranında NaBH₄ ve NH₃BH₃ çözeltisi hazırlanmış ve bir besleme enjektörü yardımıyla beslenmiştir. Reaksiyonun ilk aşamasında in situ reaksiyonuyla Eşitlik 4.2'de sitokiyometrisi verilen Ni₂B ve aynı anda Ni (metalik) oluşmuştur, dolayısıyla Ni₂B - Ni karışımından oluşan bir katalizör oluşmuştur. Daha sonra oluşan bu katalizörler ortamında hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yani katalizör oluşumu ve hidroliz aynı reaktör içinde ve iki aşamalı bir reaksiyon ile gerçekleşmiştir.

NaBH₄ ve NH₃BH₃'ün hem saf hem de farklı mol oranlarında (NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) katalitik hidroliz deneyleri yapılmıştır. NH₃BH₃'ün saf çözeltisinin kullanıldığı hidroliz deneylerinde ise yine reaksiyonların katalizör oluşumu aşamasında NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. Yalnızca saf NH₃BH₃ için, saf NaBH₄ ile aynı katalizör indirgeme kısmı yapılmıştır çünkü tüm deneylerde katalizörün NaBH₄ tarafından indirgendiği varsayılmıştır.

Katalizör oluşumu için belirlenen miktardada çözelti beslendikten sonra, hidrojen çıkışının bitmesi beklenmiştir. Daha sonra kalan çözelti beslenerek hidrojen çıkış hızları büretden okunup kaydedilmiştir. Deneyler, beş farklı mol oranında gerçekleştirilmiştir.

4.2 Ni-B-Zr İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz

Ni-B-Zr katalizörü eşliğinde hidroliz deneylerinde aktif metal oranları cinsinden kütlece %10 Zr ve % 90 Ni-B olacak şekilde Ek 1, Çizelge 5'te verilen miktarlarda çözeltiler alınarak katalitik hidroliz deneyleri yürütülmüştür

Üç farklı sıcaklıkta yürütülen deneylerde, sıcaklık istenilen değere (25°C, 35°C, 45°C) geldiğinde hazırlanan NaBH₄ ve NH₃BH₃ çözeltisi enjektöre konulmuştur ve hazırlanan ZrCl₄ ve NiCl₂.6H₂O çözeltisi üç boyunlu balon reaktör içine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ise 290 rpm düzeyine ayarlanmıştır.

Hazırlanan üç farklı katalizörden Ni-B-Zr katalizörü için temel indirgen ajan olarak NaBH₄ düşünülmüş ve her bir deney için gerekli katalizör kütlesi hidroliz olacak NaBH₄ kütlesinin %20'si olacak şekilde hesaplanarak kullanılmıştır (Ek 1, Çizelge 5). Bu deneylerde önce NiCl₂.6H₂O ve ZrCl₄ çözeltisinden Ek 1,Çizelge 4'te verilen miktarda alınarak reaktör içine konulmuştur. Daha sonra ilgili deneyde seçilen reaktif mol oranında NaBH₄ ve NH₃BH₃ çözeltisi hazırlanmış ve bir besleme enjektörü yardımıyla beslenmiştir. Reaksiyonun ilk aşamasında in situ reaksiyonuyla Zr, Ni, B içeriklerinden oluşan bir katalizör oluşmuştur. Daha sonra oluşan bu katalizörler ortamında hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yani katalizör oluşumu ve hidroliz aynı reaktör içinde ve iki aşamalı bir reaksiyon ile gerçekleşmiştir.

NaBH₄ ve NH₃BH₃'ün hem saf hem de farklı mol oranlarında (NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) katalitik hidroliz deneyleri yapılmıştır. NH₃BH₃'ün saf çözeltisinin kullanıldığı hidroliz deneylerinde ise yine reaksiyonların katalizör oluşumu aşamasında NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. Yalnızca saf NH₃BH₃ için, saf NaBH₄ ile aynı katalizör indirgeme kısmı yapılmıştır çünkü tüm deneylerde katalizörün NaBH₄ tarafından indirgendiği varsayılmıştır.

Katalizör oluşumu için belirlenen miktarda çözelti beslendikten sonra, hidrojen çıkışının bitmesi beklenmiştir. Daha sonra kalan çözelti beslenerek hidrojen çıkış hızları büretten okunup kaydedilmiştir. Deneyler, beş farklı mol oranında gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca karıştırma hızının ve katalizör miktarının Ni-B-Zr ile kataliz edilen hidroliz reaksiyonunun verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Deneyler $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı parametresi 4 olacak şekilde seçilmiştir.

- **Karıştırma Hızı:** Yukarıda verilen prosedürle, sıcaklık 45°C seçilerek yapılmıştır. Ancak farklı olarak, 290 rpm olarak kullanılan karıştırma hızı, 130 rpm'e düşürülmüştür.
- **Katalizör Miktarı:** Yukarıda verilen prosedürle, sıcaklık yine 45°C seçilerek yapılmıştır. Ancak hidroliz olacak NaBH_4 kütlesinin %20'si olarak belirlenen katalizör kütlesi, bu sefer %40'a yükseltilmiştir. Katalizör içerisindeki Zr kütlesi ise aynı oranda kullanılarak, yani katalizör kütlesinin %10'u olacak şekilde hesaplanmıştır.

4.3 Sn-Ni-B İn situ Katalizör Hazırlama ve Katalitik Hidroliz

Sn-Ni-B katalizörü eşliğinde hidroliz deneylerinde aktif metal oranları cinsinden kütlece %10 Sn ve %90 Ni-B olacak şekilde Ek 1, Çizelge 6'da verilen miktarlarda çözeltiler alınarak katalitik hidroliz deneyleri yürütülmüştür

Deneyler, üç farklı mol oranında gerçekleştirilmiştir. Katalizör kütlesi, hidroliz olacak NaBH_4 kütlesinin (2) %20'si olacak, katalizör içerisindeki Sn kütlesi ise katalizör kütlesinin %10'u olacak şekilde hesaplanmıştır.

Deneyler, üç farklı mol oranında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan üç farklı katalizörden Sn-Ni-B katalizörü için temel indirgen ajan olarak NaBH_4 düşünülmüş ve her bir deney için gerekli katalizör kütlesi hidroliz olacak NaBH_4 kütlesinin %20'si olacak şekilde hesaplanarak kullanılmıştır (Ek 1, Çizelge 6'da). Bu deneylerde önce $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve SnCl_4 çözeltilerinden Ek 1, Çizelge 6'da verilen miktarda alınarak reaktör içine konulmuştur. Daha sonra ilgili deneyde seçilen reaktif mol oranında NaBH_4 ve NH_3BH_3 çözeltisi hazırlanmış ve bir besleme enjektörü yardımıyla beslenmiştir. Reaksiyonun ilk aşamasında in situ reaksiyonuyla Sn, Ni, B metallere oluşan bir katalizör oluşmuştur. Daha sonra oluşan bu katalizörler ortamında hidroliz deneyleri

gerçekleştirilmiştir. Yani katalizör oluşumu ve hidroliz aynı reaktör içinde ve iki aşamalı bir reaksiyon ile gerçekleşmiştir.

NaBH_4 'ün, NH_3BH_3 'ün ve $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımının katalitik hidroliz deneyleri yapılmıştır. NH_3BH_3 'ün saf çözeltisinin kullanıldığı hidroliz deneylerinde ise yine reaksiyonların katalizör oluşumu aşamasında NaBH_4 çözeltisi kullanılmıştır. Yalnızca saf NH_3BH_3 için, saf NaBH_4 ile aynı katalizör indirgeme kısmı yapılmıştır çünkü tüm deneylerde katalizörün NaBH_4 tarafından indirgendiği varsayılmıştır.

Sıcaklık istenilen değere (45°C) geldiğinde hazırlanan NaBH_4 ve NH_3BH_3 çözeltisi enjektöre konulmuştur ve hazırlanan SnCl_4 ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi üç boyunlu balon reaktör içine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ise 290 rpm düzeyine ayarlanmıştır. Katalizör oluşumu için belirlenen miktarda çözelti beslendikten sonra, hidrojen çıkışının bitmesi beklenmiştir. Daha sonra kalan çözelti beslenerek hidrojen çıkış hızları büretten okunup kaydedilmiştir.

4.4 Asidik Ortamda Hidroliz

Deneyle, saf NaBH_4 ve saf NH_3BH_3 'ün asidik ortamda hidrolizi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. HCl çözeltisi 1M olarak hazırlanmıştır. Sıcaklık istenilen değere (45°C) geldiğinde hazırlanan NaBH_4 veya NH_3BH_3 çözeltisi enjektöre konulmuştur ve hazırlanan HCl çözeltisi üç boyunlu balon reaktör içine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ise 290 rpm düzeyine ayarlanmıştır. NaBH_4 veya NH_3BH_3 çözeltisi beslenerek hidrojen çıkış hızları büretten okunup kaydedilmiştir.

4.5 Ni-B Katalizörün Birlikte Çöktürme Metodu ile Hazırlanması ve Katalitik Hidroliz

Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar, NaBH_4 ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich %99)'dür. Hazırlanan çözeltilerde deiyonize su kullanılmıştır. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 0,04 M derişiminde hazırlanarak kullanılmıştır. Önce 60 mL $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisini indirgemek için gerekli olan miktarda NaBH_4 belirlenmiş, 80 mL, 0,066 M çözelti olarak

hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcının üzerine buz banyosu konularak sıcaklık 0°C'ye getirilmiştir. Hazırlanan NaBH₄ çözeltisi besleme büretine konulmuştur. Hazırlanan NiCl₂.6H₂O çözeltisi üç boyunlu 250 mL hacimli cam balon reaktöre alınmıştır. Büretten damla damla NaBH₄ beslenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 1 saat süreyle indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrojen çıkışının bitmesi beklenmiştir. Siyah çökelti şeklinde bir katalizör elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün filtre kağıdıyla ayrılmış ve sıcak saf suyla yıkanmıştır. Etüvde 100°C'de kurutulmuştur. Bu şekilde 0,171 gr Ni₂B elde edilmiştir ve in situ olmayan katalitik hidroliz deneylerinde kullanılmıştır.

4.6 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Yapılan deneylerin sonucunda seçilen bazı katalizörlerden numune alınarak, SEM, BET, XPS analizleri yapılmıştır. Karakterizasyonu yapılacak katalizörler seçilirken Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörlerin farkının, hidroliz öncesi ve sonrası durumun, besleme hızının, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Seçilen katalizörlerden alınan numunelerin QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile SEM fotoğrafları çekilmiştir. Numunelerin SEM çekimleri cihazda 30kV, x25000 - x200000 büyütmede ve 500 nm-4µm aralığında yapılmıştır. Ayrıca EDX analizi ile numunelerin yapısında bulunan elementler yüzde belirlenmiştir.

- Yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri (BET)

Seçilen katalizörlerden alınan numunelerin yüzey ve gözenek karakterizasyonu, Quantachrome Autosorb 1C-MS BET analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 120°C sıcaklıkta, 4 saat süreyle degaz işlemine tabi tutulmuştur. Çok noktalı BET alanı ve gözenek boyutu dağılımı analizleri yapılmıştır.

- X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS)XPS-PHI cihazı ile katı numunelerin yüzeyleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Cihazda uyarıcı kaynak Al monokromatik, analizör geçiş enerji değeri 187.85 eV'tur.

5. BULGULAR

İn situ Ni-B, Ni-B-Zr, Sn-Ni-B katalizörleri ile NH₃BH₃ (AB) ve NaBH₄ 'ün (SBH) sıvı faz katalitik hidrolizlerinin gerçekleştirildiği deneylerde reaktif mollerinin birbirine oranının ve sıcaklığın H₂ üretim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca karıştırma hızı ile katalizör miktarının etkileri ve asidik ortamda hidroliz incelenmiştir.

5.1 Ni-B İn situ Katalizör ile NH₃BH₃ Ve NaBH₄ Hidrolizi Deney Sonuçları

Bölüm 4.2. 'de anlatılan prosedüre göre gerçekleştirilen deneyler, üç farklı sıcaklık (25°C, 35°C, 45°C) ve beş farklı reaktif mol oranında (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) yapılmıştır. Katalizör oranı, hidroliz olacak NaBH₄ kütlesinin %20'si olacak şekilde ayarlanmıştır (Ek 1, Çizelge 4). NaBH₄ ve NH₃BH₃ karışımlarının in situ katalizör ile hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen hacimleri, zamana karşı ölçülmüştür. Bu verilerden ideal gaz varsayımı ile hidrojen mol sayıları hesaplanmış ve Eşitlik 5.1'e göre H₂ üretim verimleri hesaplanmıştır. Teorik H₂ mol sayısı, stokiyometriye göre belirlenmiştir.

$$\% H_2 \text{ Üretim Verimi} = \frac{\text{ölçülen } H_2 \text{ mol sayısı}}{\text{teorik } H_2 \text{ mol sayısı}} * 100 \quad (5.1)$$

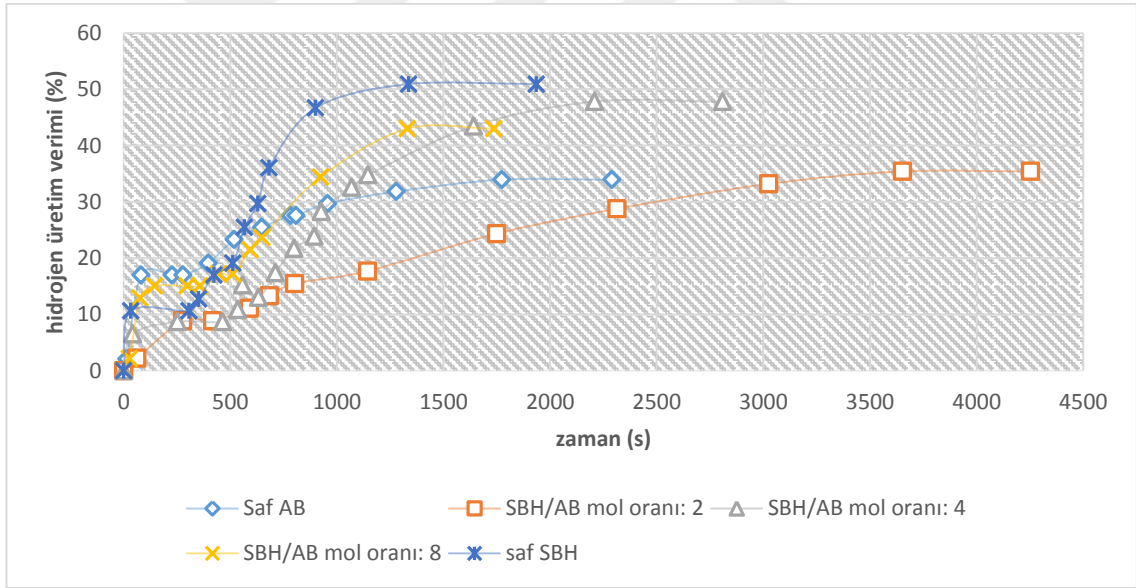
5.1.1 25°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 25°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 25°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

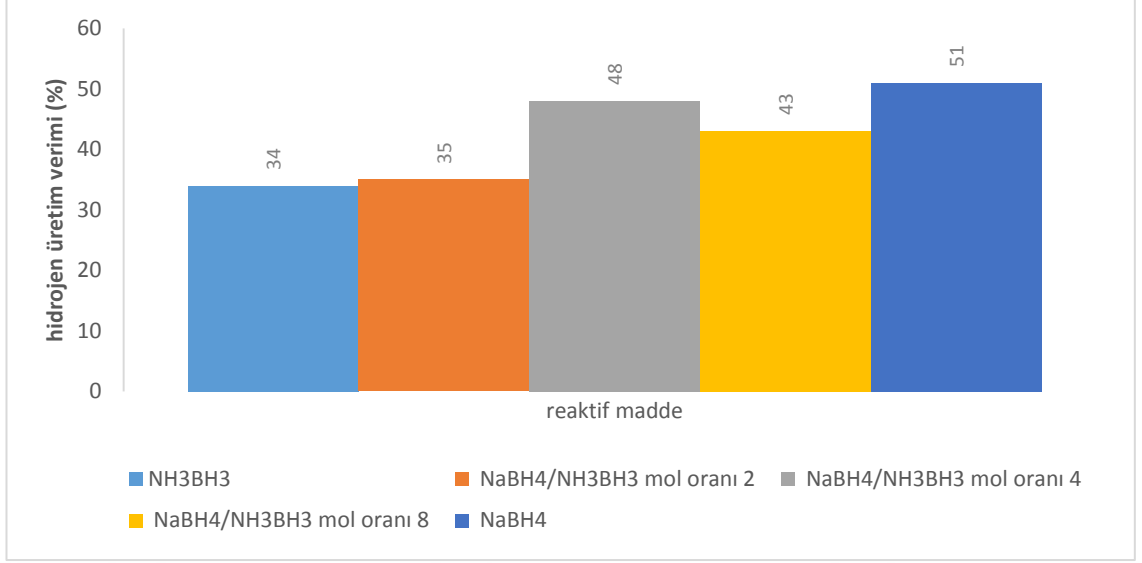
Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	1	2	62	1	2	43	3	7	27	1	2	34	5	11
82	8	17	276	4	9	253	4	9	77	6	13	307	5	11
227	8	17	417	4	9	464	4	9	144	7	15	352	6	13
278	8	17	591	5	11	535	5	11	297	7	15	424	8	17
397	9	19	683	6	13	557	7	15	358	7	15	512	9	19
519	11	23	802	7	15	633	6	13	445	8	17	566	12	25
647	12	25	1144	8	18	712	8	17	513	8	17	630	14	30
782	13	28	1750	11	24	799	10	22	594	10	21	682	17	36
808	13	28	2314	13	29	893	11	24	649	11	24	899	22	47
957	14	30	3025	15	33	1070	15	33	923	16	34	1336	24	51
1278	15	32	3653	16	35	1146	16	35	1330	20	43	1936	24	51
1774	16	34	4253	16	35	1641	20	43	1736	20	43			
2290	16	34				2209	22	48						
						2809	22	48						

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması görülmektedir. Saf NaBH₄’ün %51 üretim verimine 1936 saniyede ulaştığı, NH₃BH₃’ün ise daha düşük verime (%34), 2290 saniyede ulaştığı görülmüştür. Her iki durumun da oda sıcaklığı olan 25°C sıcaklıkta %30’ün üzerinde bir H₂ üretimi göstermesi Ni-B katalizörünün düşük seviyede bir etki gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. Reaktif mol oranının 2-8 arasındaki değişim eğrilerine bakıldığında ise mol oranı 2 iken saf NH₃BH₃’den daha yavaş ve uzun sürede %35 üretim verimine ulaşıldığı; mol oranı 4 iken, saf NaBH₄’den biraz gecikmeli ve yavaş ancak yaklaşık 2200 saniyede hemen hemen aynı seviyelerde (%48) üretim verimi görülmüştür. Mol oranı 8 eğrisine bakıldığında yaklaşık 1500 saniyeye kadar mol oranı 4’e ve 2’ye göre daha hızlı H₂ çıkışı olduğu ancak toplam H₂ üretiminin 4 mol oranından daha düşük seviyede olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

25°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H₂ üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi 25°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim NaBH₄'de, en düşük verim ise NH₃BH₃'de elde edilmiştir. Verim, mol oranının artması ile önce yükselip sonra düşmüştür.

5.1.2 35°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

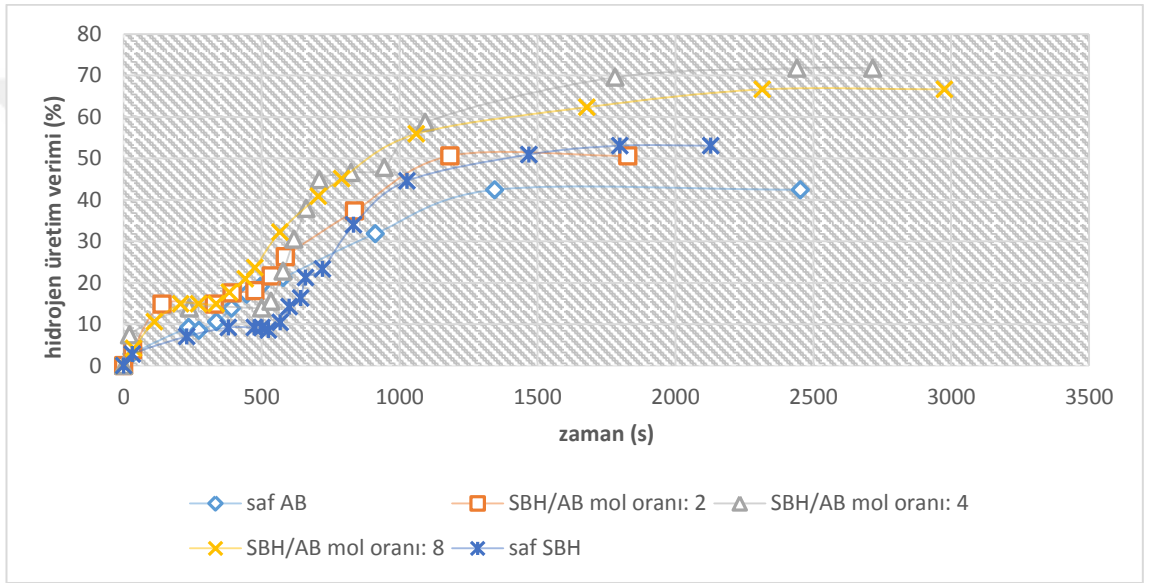
Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 35°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 35°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	1	3	32	2	4	21	3	7	36	2	4	32	1	3
236	4	9	139	7	15	239	6	14	111	5	11	229	3	7
273	4	8	328	7	15	500	6	14	206	7	15	379	4	9
337	5	11	394	8	18	534	7	16	271	7	15	474	4	9
392	7	14	476	8	18	579	10	23	336	7	15	525	4	9
446	8	17	535	10	22	618	14	31	383	8	18	568	5	10
495	9	19	586	12	26	662	17	38	441	10	21	601	7	14
579	10	21	837	17	37	710	21	45	476	11	24	642	8	16
912	15	32	1183	23	51	825	21	47	566	15	32	659	10	21
1346	20	42	1828	23	51	944	22	48	705	19	41	721	11	23
2454	20	42				1094	27	59	790	21	45	834	16	34
						1781	32	70	1061	26	56	1028	21	45
						2440	33	72	1680	29	62	1469	24	51
						2716	33	72	2316	31	67	1799	25	53
									2976	31	67	2128	25	53

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması

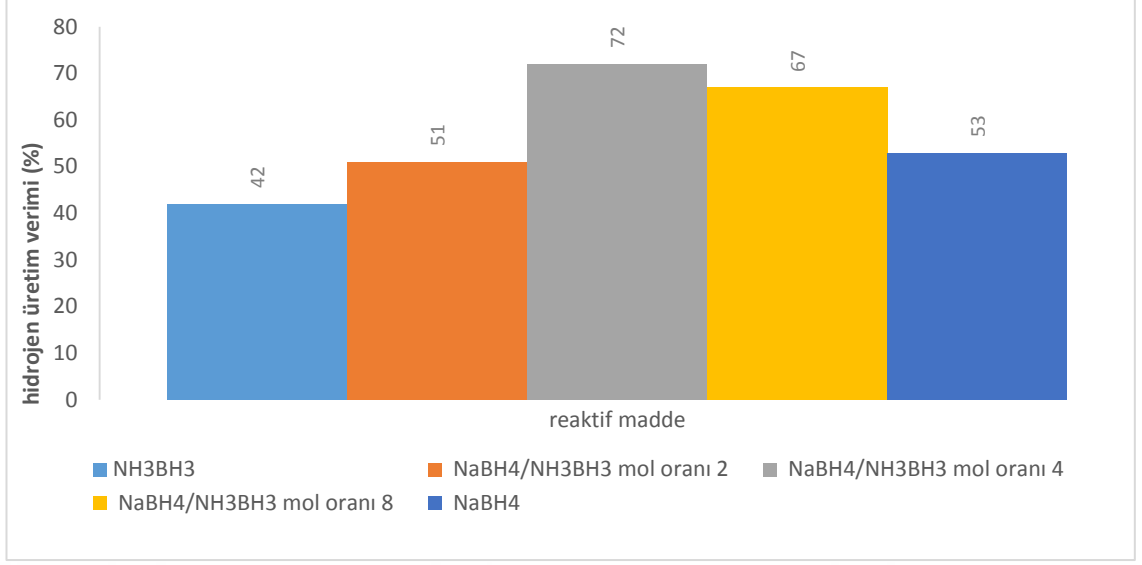
görülmektedir. Saf NaBH_4 'ün %53 üretim verimine 1798 saniyede ulaştığı, NH_3BH_3 'ün ise daha düşük verime (%42), 1346 saniyede ulaştığı görülmüştür. Reaktif mol oranının 2-8 arasındaki değişim eğrilerine bakıldığında ise mol oranı 2 iken saf NaBH_4 'den hızlı sürede (1183 saniye) %51 üretim verimine ulaşıldığı; mol oranı 4 iken, yaklaşık 2440 saniyede diğerlerine kıyasla yüksek seviyelerde (%72) üretim verimi görülmüştür. Mol oranı 8 eğrisine bakıldığında yaklaşık 2316 saniyede toplam H_2 üretiminin %67 olarak 4 mol oranından daha düşük, 2 mol oranındansa daha yüksek seviyede olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

35°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H_2 üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.4'te verilmiştir.

Şekil 5.4'den de görüldüğü gibi 35°C sıcaklıkta H_2 üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim mol oranı 4'te, en düşük verim ise NH_3BH_3 'de elde edilmiştir. Verim, mol oranının artması ile önce yükselip sonra düşmüştür.



Şekil 5.4 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

5.1.3 45°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

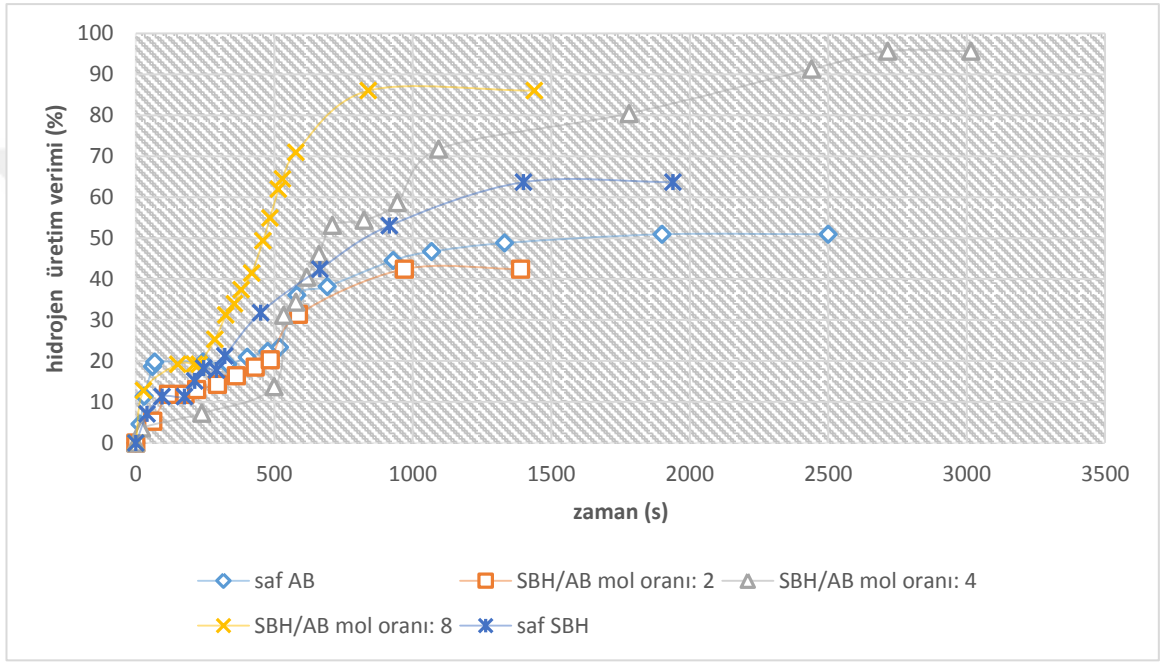
Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 45°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 45°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	2	5	61	2	5	21	2	4	28	6	13	41	3	7
31	5	11	118	5	12	239	3	7	151	9	19	95	5	11
60	9	19	178	5	12	500	6	14	229	9	19	176	5	11
69	9	20	220	6	13	534	14	31	285	12	25	213	7	15
243	9	20	295	6	14	579	16	34	325	15	31	245	9	18
332	9	19	363	7	16	618	19	40	381	17	37	292	8	18
403	10	21	431	8	19	825	25	54	418	19	41	322	10	21
581	17	36	485	9	20	944	27	59	459	23	49	451	15	32
691	18	38	588	14	31	1094	33	72	484	26	55	664	20	42
929	21	45	970	19	42	1781	37	80	529	30	64	916	25	53
1068	22	47	1390	19	42	2440	42	91	579	33	71	1400	30	64
1332	23	49				2716	44	96	840	40	86	1940	30	64
1901	24	51				3016	44	96	1440	40	86			
2501	24	51												

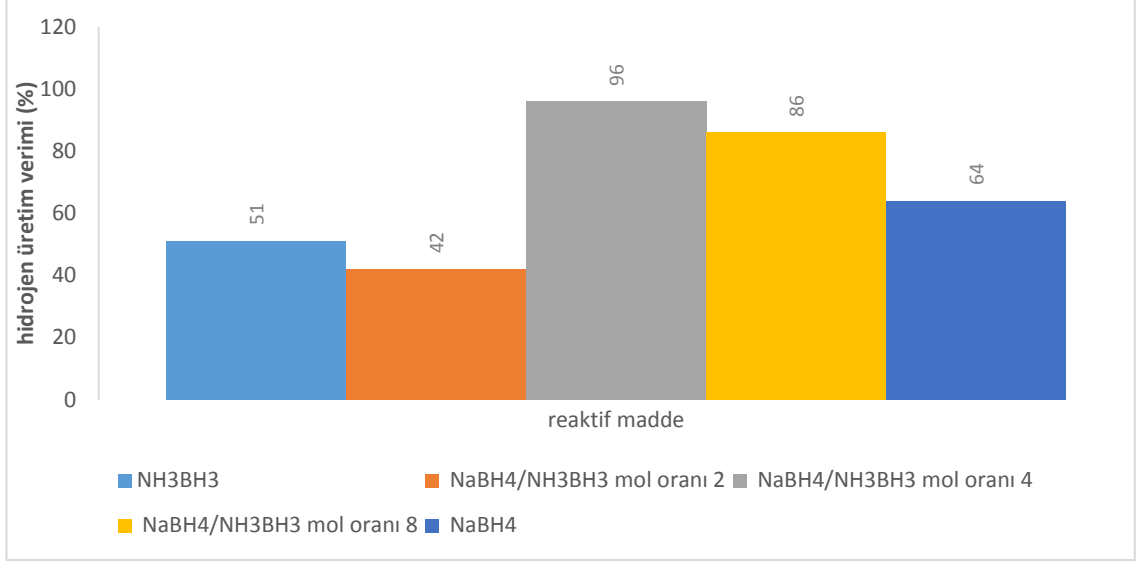
Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması görülmektedir. Saf NaBH₄'ün %64 üretim verimine 1399 saniyede ulaştığı,

NH_3BH_3 'ün ise daha düşük verime (%51), 1900 saniyede ulaştığı görülmüştür. Reaktif mol oranının 2-8 arasındaki değişim eğrilerine bakıldığında ise mol oranı 2 iken saf NH_3BH_3 'ten kısa sürede (969 saniye) %42 üretim verimine ulaşıldığı; mol oranı 4 iken, yaklaşık 2715 saniyede yüksek seviyelerde (%82) üretim verimi görülmüştür. Mol oranı 8 eğrisine bakıldığında toplam H_2 üretiminin %85 olarak 4 mol ve 2 mol oranında daha yüksek seviyeye daha kısa sürede, yaklaşık 840 saniyede, geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.5 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

45°C sıcaklıkta Ni-B in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H_2 üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

Şekil 5.6'dan da görüldüğü gibi 45°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim mol oranı 4'te, en düşük verim ise mol oranı 2'de elde edilmiştir. Verim, mol oranının artması ile önce yükselip sonra düşmüştür.

Ni-B in situ katalizörü ile üç farklı sıcaklık ve beş farklı mol oranı için yapılan deneylerde ulaşılan maksimum H₂ verimleri ve reaksiyon süreleri Çizelge 5.4'te topluca verilmiştir. Çizelge 5.4'ten de görüldüğü gibi, her bir mol oranında sıcaklıkla H₂ üretim veriminin arttığı ve reaksiyon süresinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.4 Ni-B deneylerinde ulaşılan maksimum toplam verim değerleri

NaBH ₄ / NH ₃ BH ₃ mol oranı	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
2	25	35
	35	51
	45	42
4	25	48
	35	72
	45	96
8	25	43
	35	67
	45	86
Saf NaBH ₄	25	51
	35	53
	45	64
Saf NH ₃ BH ₃	25	34
	35	42
	45	51

5.2 Ni-B-Zr İn situ Katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ Hidrolizi Deney Sonuçları

Bölüm 4.3. 'te anlatılan prosedüre göre gerçekleştirilen deneyler, üç farklı sıcaklık (25°C, 35°C, 45°C) ve beş farklı reaktif mol oranında (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 8) yapılmıştır. Katalizör oranı, hidroliz olacak NaBH₄ kütlesinin %20'si, katalizör içerisindeki Zr kütlesi ise katalizör kütlesinin %10'udur. (Ek 1, Çizelge 5). NaBH₄ ve NH₃BH₃ karışımlarının in situ katalizör ile hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen hacimleri, zamana karşı ölçülmüştür.

5.2.1 25°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

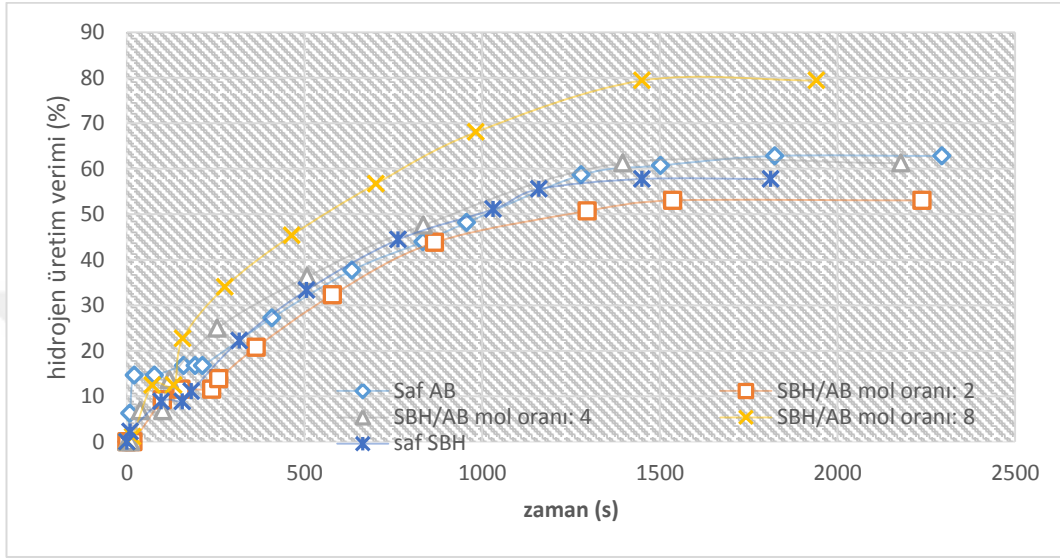
Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 25°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 25°C sıcaklıkta 5 farklı mol oranı için (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, 4, 8) Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

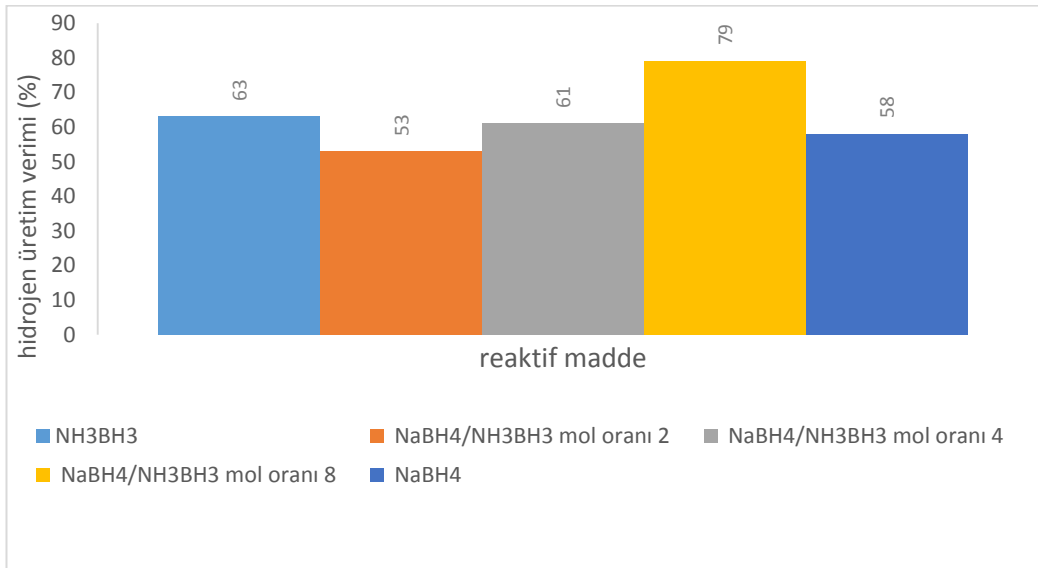
Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	3	6	17	0	0	11	0	0	16	1	1	9	1	2
21	7	15	100	4	9	38	3	7	71	6	12	96	4	9
78	7	15	152	5	12	101	3	7	132	6	12	156	4	9
159	8	17	239	5	12	120	6	14	157	10	23	181	5	11
192	8	17	259	6	14	254	11	25	276	15	34	316	10	22
408	13	27	364	9	21	508	16	36	464	20	45	506	15	33
633	18	38	579	14	32	834	21	48	701	25	57	763	20	44
833	21	44	866	19	44	1396	27	61	982	30	68	1031	23	51
956	23	48	1296	22	51	2179	27	61	1450	35	79	1160	25	56
1278	28	59	1537	23	53				1941	35	79	1450	26	58
1502	29	61	2238	23	53							1812	26	58
1824	30	63												
2294	30	63												

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması görülmektedir. Saf NaBH₄’ün %58 üretim verimine 1449 saniyede ulaştığı, NH₃BH₃’ün ise %63 verime, 2294 saniyede ulaştığı görülmüştür. Reaktif mol oranının 2-8 arasındaki değişim eğrilerine bakıldığında ise mol oranı 2 iken 2238 saniyede %53

üretim verimine ulaşıldığı; mol oranı 4 iken, daha kısa sürede, 1396 saniyede, daha yüksek seviyede (%61) üretim verimi görülmüştür. Mol oranı 8 eğrisine bakıldığında mol oranı 4'e ve 2'ye göre daha hızlı (1450 saniye), H₂ çıkışı olduğu ve toplam H₂ üretiminin 2 ve 4 mol oranından daha yüksek seviyede olduğu (%79) gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri



Şekil 5.8 25°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

Şekil 5.8'den de görüldüğü gibi 25°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim mol oranı 8'de, en düşük verim ise mol oranı 2'de elde edilmiştir.

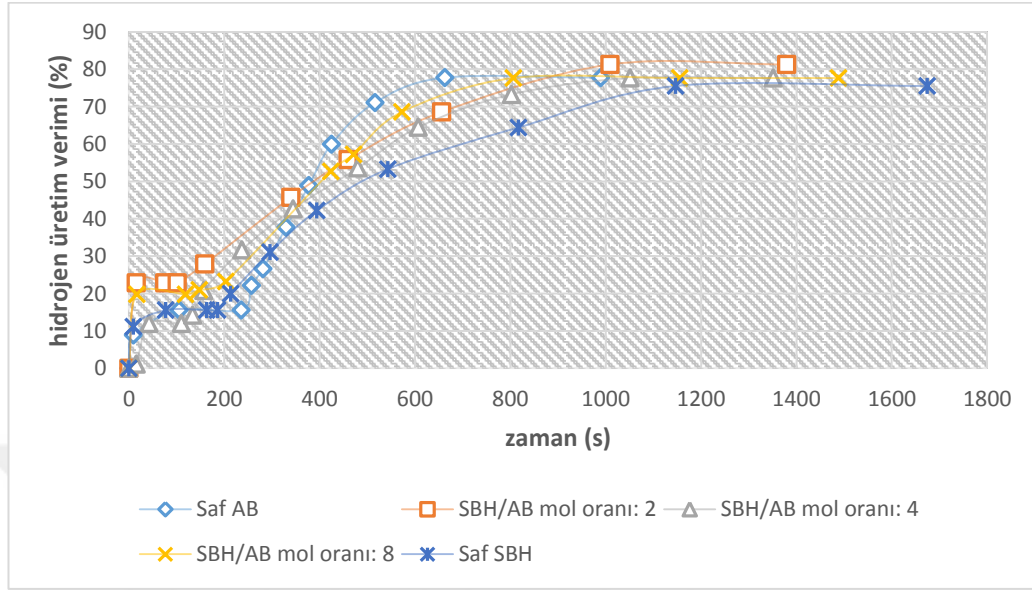
5.2.2 35°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 35°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 35°C sıcaklıkta 5 mol oranı (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 8) için Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

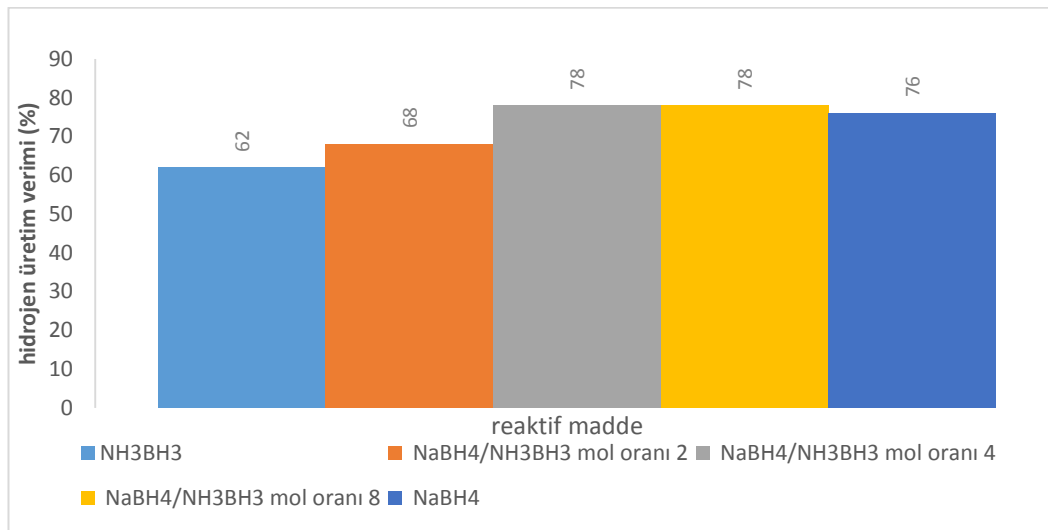
Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	2	4	17	6	13	15	1	1	17	9	20	9	5	11
113	5	11	93	6	13	42	6	12	119	9	20	77	7	16
273	8	18	112	6	13	110	6	12	148	9	21	163	7	16
458	8	18	146	6	14	134	7	14	203	10	23	186	7	16
485	8	18	226	11	26	157	10	21	424	23	53	214	9	20
577	14	31	320	16	37	237	15	32	471	25	57	296	14	31
715	21	47	540	23	54	345	20	43	573	30	69	394	19	42
847	25	56	793	26	61	480	25	54	806	34	78	543	24	53
1232	28	62	1111	28	65	607	30	65	1155	34	78	817	29	64
1781	28	62	1465	29	68	802	34	73	1489	34	78	1147	34	76
			2059	29	68	1051	36	78				1675	34	76
						1351	36	78						

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

35°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H₂ üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 35°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

Şekil 5.10'dan da görüldüğü gibi 35°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim mol oranı 2 ve 4'te, en düşük verim ise NH₃BH₃'de elde edilmiştir.

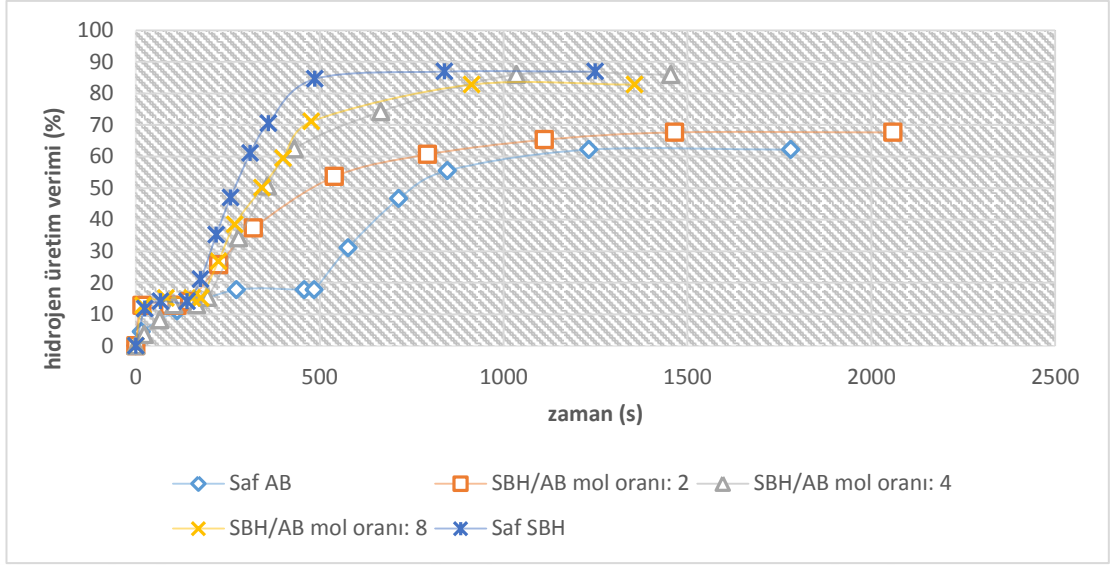
5.2.3 45°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizi deney sonuçları

Üç farklı sıcaklık ve beş farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden 45°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması görülmektedir. Saf NaBH₄'ün %87 üretim verimine yüksek hızla, 839 saniyede ulaştığı, NH₃BH₃'ün ise daha düşük verime (%62), 1232 saniyede ulaştığı görülmüştür. Reaktif mol oranının 2-8 arasındaki değişim eğrilerine bakıldığında ise mol oranı 4 iken saf NaBH₄'den uzun sürede (1249 saniye) %86 üretim verimine ulaşıldığı; mol oranı 8 iken, yaklaşık 913 saniyede yüksek seviyelerde (%83) üretim verimi görülmüştür. Mol oranı 2 eğrisine bakıldığında toplam H₂ üretiminin %68 olarak 4 mol ve 2 mol oranından daha düşük seviyeye yaklaşık 1465 saniyede, geldiği gözlemlenmiştir.

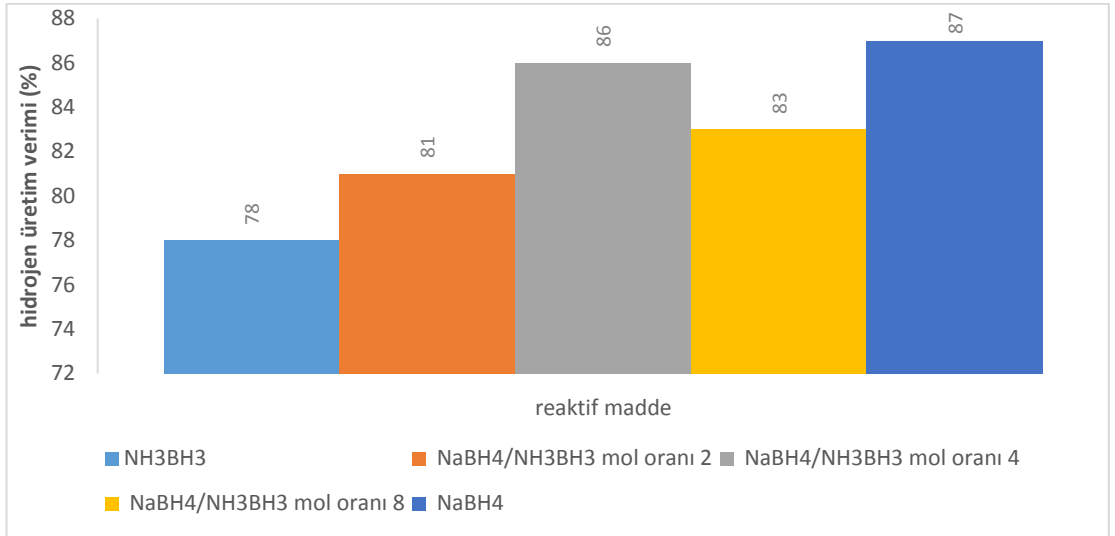
Çizelge 5.7 45°C sıcaklıkta 5 mol oranı (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 8) için Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

Saf NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 2			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 4			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ Mol Oranı 8			Saf NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%	t (s)	V (mL)	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	4	9	16	9	23	23	2	4	20	6	13	25	5	12
105	7	16	75	9	23	66	4	8	82	7	15	67	6	14
236	7	16	101	9	23	104	6	13	154	7	15	140	6	14
257	10	22	159	11	28	166	6	13	177	7	15	176	9	21
281	12	27	340	18	46	195	7	15	224	12	27	219	15	35
330	17	38	460	22	56	279	15	34	269	17	38	257	20	47
377	22	49	656	27	69	358	22	51	343	22	50	311	26	61
425	27	60	1009	32	81	431	27	62	401	26	59	360	30	70
516	32	71	1380	32	81	666	32	74	478	31	71	487	36	85
663	35	78				1035	37	86	913	36	83	840	37	87
990	35	78				1455	37	86	1357	36	83	1249	37	87



Şekil 5.11 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

45°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H₂ üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

Şekil 5.12’den de görüldüğü gibi 45°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim saf NaBH₄ ve mol oranı 4’te, en düşük verim ise saf NH₃BH₃’te elde edilmiştir.

Ni-B in situ katalizörü ile üç farklı sıcaklık ve beş farklı mol oranı için yapılan deneylerde ulaşılan maksimum H₂ verimleri ve reaksiyon süreleri Çizelge 5.8’de topluca verilmiştir. Çizelge 5.8’den de görüldüğü gibi, her bir mol oranında sıcaklıkla H₂ üretim veriminin arttığı ve reaksiyon süresinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.8 Ni-B-Zr deneylerinde ulaşılan maksimum toplam verim değerleri

NaBH ₄ / NH ₃ BH ₃ mol oranı	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
2	25	53.03
	35	67.65
	45	81.27
4	25	61.23
	35	77.64
	45	85.94
8	25	79.00
	35	77.65
	45	82.78
Saf NaBH ₄	25	57.75
	35	75.52
	45	86.91
Saf NH ₃ BH ₃	25	62.80
	35	62.20
	45	77.75

5.3 Sn-Ni-B İn situ Katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ Hidrolizi Deney Sonuçları

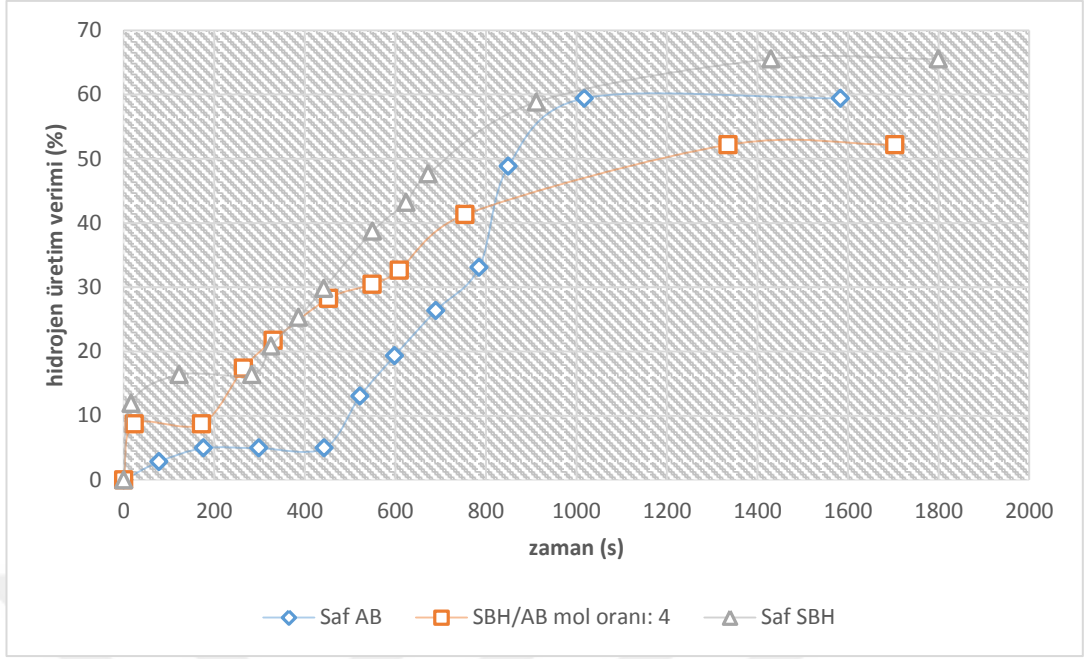
Katalizör içeriğinde zirkonyum yerine kalayın etkinliğini görmek amacıyla Zr ve Ni için yürütülen deneyler için en iyi koşul olan 45°C sıcaklıkta, üç farklı reaktif mol oranında (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4) hidroliz deneyleri yapılmıştır. Katalizör oranı, hidroliz olacak NaBH₄ kütlesinin %20’si, katalizör içerisindeki Sn kütlesi ise katalizör kütlesinin %10’udur. NaBH₄ ve NH₃BH₃ karışımlarının in situ katalizör ile hidrolizi yapılmıştır. Üç farklı reaktif mol oranında yürütülen deneylerden

45°C reaksiyon sıcaklığında NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının H₂ üretim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla zamana karşı hesaplanan H₂ üretim verimleri hesaplanmış ve Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 45°C sıcaklıkta 3 farklı mol oranı için (saf NaBH₄, saf NH₃BH₃, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4) Sn-Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

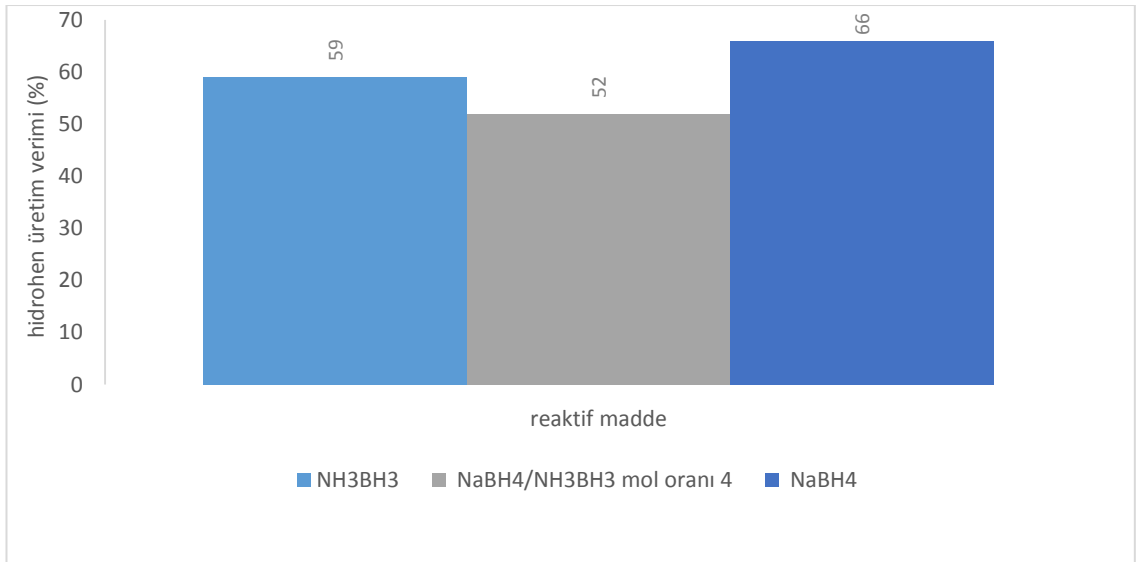
NH ₃ BH ₃			NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4			NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	Verim (%)	t (s)	V (mL)	Verim (%)	t (s)	V (mL)	Verim (%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
78	1	3	23	4	9	16	5	12
177	2	5	172	4	9	122	7	16
298	2	5	265	8	17	283	7	16
443	2	5	331	10	22	325	9	21
522	6	13	453	13	28	386	11	25
598	9	19	549	14	30	442	13	30
689	12	26	609	15	33	549	17	39
785	16	33	754	19	41	624	19	43
849	23	49	1335	24	52	672	21	48
1018	28	59	1704	24	52	912	26	59
1583	28	59				1430	29	66
						1800	29	66

Tüm mol oranlarının ve saf bileşenlerin zamanla H₂ üretim verimleri Şekil 5.13’te verilmiştir. Eğriler incelendiğinde in situ reaksiyon aşaması ve hidroliz aşaması görülmektedir. Saf NaBH₄ ve saf NH₃BH₃’ün sırayla %66 ve %59 üretim verimine ulaştığı, NH₃BH₃’de hidrolizin daha kısa olduğu ve reaksiyonun daha geç başlayarak hızlı bir artış gösterdiği görülmüştür. Reaktif mol oranı 4 ise daha yavaş bir artışla %52 üretim verimine ulaşmıştır.



Şekil 5.13 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Ni-B-Sn in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

45°C sıcaklıkta Sn-Ni-B in situ katalizör ile yürütülen deneyler sonucu farklı mol oranlarında ulaşılan maksimum H₂ üretim verimlerinin özet bir karşılaştırması Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.14 45°C sıcaklıkta farklı mol oranlarının Sn-Ni-B in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının eriştiği maksimum hidrojen verimi değerleri

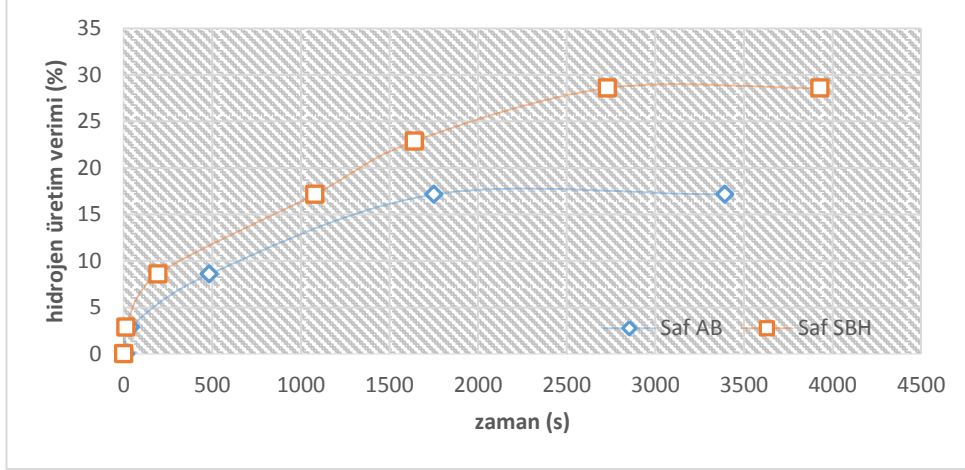
Şekil 5.14'ten de görüldüğü gibi 45°C sıcaklıkta H₂ üretim verimleri karşılaştırıldığında en yüksek verim saf NaBH₄, en düşük verim ise mol oranı 4'te elde edilmiştir.

5.4 Ortam pH'mın NH₃BH₃ ve NaBH₄ Hidrolizine Etkisi

NH₃BH₃ ve NaBH₄'ün hidrolizinin inlenediği çalışmada katalizör kullanılması durumu ve bunun yerine asidik ortamda reaksiyonların oluşumu ve H₂ üretimini test etmek amacıyla bölüm 4.5'te verilen prosedüre göre, 45°C sıcaklıkta, saf NaBH₄ ve saf NH₃BH₃ hidrolizi olmak üzere iki deney yapılmıştır. Hidrolizde, 1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Her iki bileşen için ayrı ayrı yürütülen deneyler sonucunda zamana karşı üretilen H₂ hacim ve üretim verimleri Çizelge.10 'da, eğrileri ise Şekil 5.14'te verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi asidik ortamda NaBH₄'ün NH₃BH₃'a göre daha fazla hidrolize uğradığı (%28), NH₃BH₃'ün daha kararlı kaldığı görülmüştür. Diğer taraftan iki bileşen de yaklaşık bir saatte %17-28 seviyesinde hidroliz olmuştur.

Çizelge 5.10 45°C sıcaklıkta saf NaBH₄ ve saf NH₃BH₃ için asidik ortamda gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

NH ₃ BH ₃			NaBH ₄		
t (s)	V (mL)	Verim (%)	t (s)	V (mL)	Verim (%)
0	0	0,00	0	0	0
13	0	0,00	13	1	2,86
38	1	2,86	192	3	8,57
483	3	8,57	1077	6	17,14
1751	6	17,14	1640	8	22,86
3393	6	17,14	2729	10	28,57
			3929	10	28,57



Şekil 5.14 45°C sıcaklıkta saf NaBH₄ ve saf NH₃BH₃ için farklı mol oranlarının asidik ortamda hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen üretim verimi değerleri

5.5 Ni-B-Zr İn situ Katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ Hidrolizine Karıştırma Hızının ve Katalizör Miktarının Etkisi

Katalizörlerin in situ hazırlanması nedeniyle ortamda in situ reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin kütle aktarım dirençlerine sebep olabileceği düşünülerek, bölüm 4.2 'de anlatılan prosedüre göre, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı parametresi 4 ve reaksiyon sıcaklığı 45°C olarak belirlenerek, aynı deney farklı bir karıştırma hızında tekrarlanmıştır. Ayrıca aynı deney, katalizör miktarı iki kat artırılarak tekrarlanmıştır.

5.5.1 Karıştırma hızının etkisi

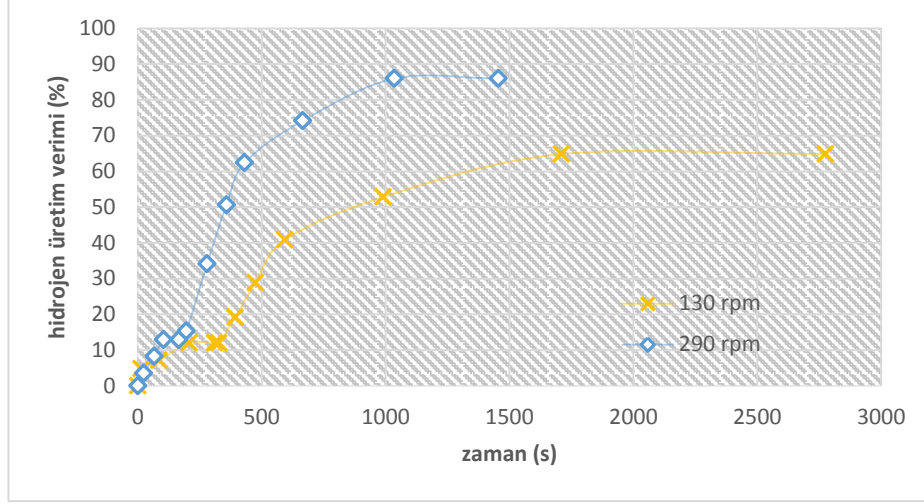
Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH₃BH₃ ve NaBH₄ hidrolizinin parametrik deneylerinden,

45°C sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4 karışımının hidrolizi, 290 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiş ve sonuçları, bölüm 5.2.3'de verilmiştir. Sonrasında, karıştırma hızının etkisini görebilmek amacıyla manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 130 rpm'e düşürülerek, aynı koşullarda, yani katalizör miktarı, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı ve sıcaklık sabit tutularak, deney tekrarlanmıştır. Bu düşük karıştırma hızındaki deneyin sonuçları Çizelge 5.11'de ilk sütunda verilmiştir. İkinci sütun ise, 290 rpm karıştırma hızına sahip, Bölüm 5.2.3.'teki deney sonucunu

göstermektedir. Şekil 5.15’de çizilen grafiklerde de görüldüğü gibi, karıştırma hızındaki artış, hem katalizör hazırlama hem de hidroliz reaksiyonlarının daha yüksek verimle sonuçlanmasını sağlamıştır. Dolayısıyla, karıştırma hızındaki artışın yan ürünlerin katalizör veya reaktif yüzeylerini kaplamasını önlemesiyle üretim verimi de artmıştır.

Çizelge 5.11 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 ile gerçekleşen Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının 2 farklı karıştırma hızında süre (t) , açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

130 rpm			290 rpm		
t (s)	V (mL)	Verim (%)	t (s)	V (mL)	Verim (%)
0	0	0	0	0	0
14	2	5	23	2	4
85	3	7	66	4	8
207	5	12	104	6	13
310	5	12	166	6	13
328	5	12	195	7	15
393	8	19	279	15	34
474	12	29	358	22	51
594	17	41	431	27	62
990	22	53	666	32	74
1710	27	65	1035	37	86
2776	27	65	1455	37	86



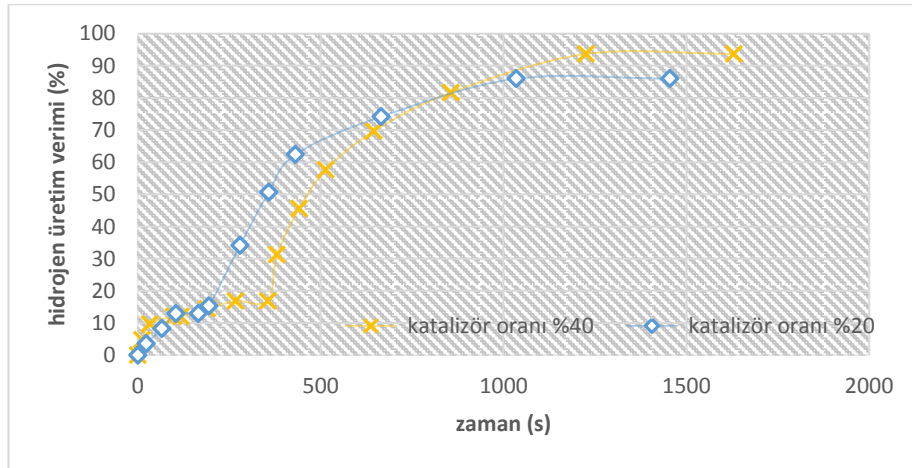
Şekil 5.15 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 için farklı karıştırma hızlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana karşı hidrojen verimi değerleri

5.5.2 Katalizör miktarının etkisi

Ni-B-Zr in situ katalizör ile NH_3BH_3 ve NaBH_4 hidrolizinin parametrik deneylerinden, 45°C Sıcaklıkta Ni-B-Zr in situ katalizör ile $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımının hidrolizi, NaBH_4 'e göre kütlece %20 oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları, Bölüm 5.2.3'de verilmiştir. Sonrasında, katalizör miktarının etkisini görebilmek amacıyla katalizör oranı %40'a yükseltilecek aynı koşullarda, yani karıştırma hızı, $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı ve sıcaklık sabit tutularak, deney tekrarlanmıştır. Bu deneyin sonuçları Çizelge 5.12'de verilmiştir. Bu yüksek katalizör miktarındaki deneyin sonuçları Çizelge 5.12'de sağ tarafta verilmiştir. Soldaki 3 sütun ise, %20 katalizör oranına sahip, Bölüm 5.2.3.'teki deney sonucunu göstermektedir. Şekil 5.16'da çizilen grafiklerde de görüldüğü gibi, katalizör miktarındaki artış, hem katalizör hazırlama hem de hidroliz reaksiyonlarının biraz daha yüksek verimle sonuçlanmasını sağlamıştır. Şekil 5.16'da görüldüğü gibi, %20 katalizörle ulaşılan verim %86 iken %40 katalizör kullanımı verimi %94'e çıkarmıştır. Bunun sebebi, katalizör miktarı arttıkça, katalizörün yüzey alanının artması ve daha büyük bir etkinlik göstermesidir. Diğer taraftan katalizör miktarının artmasıyla in situ katalizör oluşumu süresinin 160 saniye kadar arttığı, dolayısıyla hidroliz reaksiyonuna başlamada aynı süre kadar bir gecikmenin olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.12 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 ile gerçekleşen Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının 2 farklı katalizör miktarı ile (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değerleri

20%			40%		
t (s)	V (mL)	Verim (%)	t (s)	V (mL)	Verim (%)
0	0	0	0	0	0
23	2	4	12	2	5
66	4	8	32	4	10
104	6	13	98	5	12
166	6	13	118	5	12
195	7	15	190	6	14
279	15	34	267	7	17
358	22	51	356	7	17
431	27	62	381	13	31
666	32	74	442	19	46
1035	37	86	514	24	58
1455	37	86	646	29	70
			856	34	82
			1226	39	94
			1630	39	94



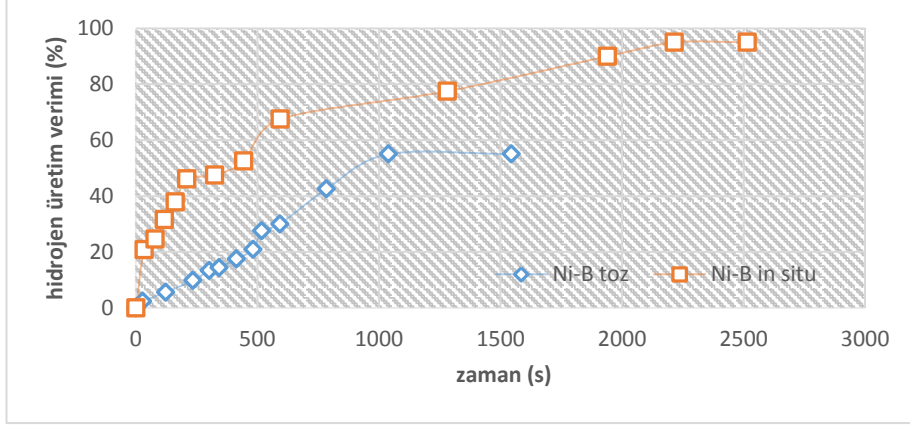
Şekil 5.16 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 için farklı katalizör oranlarının Ni-B-Zr in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının zamana göre hidrojen verimi değerleri

5.6 Birlikte Çöktürme ile Hazırlanmış Ni-B Katalizör ile NH_3BH_3 ve NaBH_4 Hidrolizi Denev Sonuçları

Deneysel çalışmalarda, in situ katalizör ile aynı katalizörün farklı ortamda birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş olanının kıyaslanması da amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, Bölüm 4.5. 'de anlatılan prosedürle, Ni-B katalizör sentezlenmiştir. Sonrasında bu katalizör ile $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 olan karışımın hidroliz işlemleri yapılmıştır. Denev sonuçları Çizelge 5.13'te görülmektedir. Şekil 5.17'de ise toz Ni-B katalizör ile in situ Ni-B katalizör (Bölüm 5.1.3) ile hidroliz reaksiyonunun zamana göre hidrojen verimi değeri kıyaslanmıştır. Buna göre, in situ katalizör (%95 verim), toz haldeki farklı ortamda hazırlanmış katalizöre (%55 verim) kıyasla çok daha yüksek verim göstermiştir. Bunun sebebi, in situ hazırlanan katalizörün reaksiyon çözeltisine homojen dağılması ve sahip olduğu geniş yüzey alanı olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.13 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 çözeltisinin farklı ortamda hazırlanmış Ni-B katalizörle hidroliz reaksiyonunun süre (t), açığa çıkan hidrojen hacmi (V) ve hidrojen verimi (%) değeri

t (s)	V (mL)	Verim (%)
0	0	0
27	1	2
123	2	6
234	3	10
302	5	13
342	5	14
413	7	18
482	8	21
517	11	28
593	12	30
783	17	43
1039	22	55
1545	22	55



Şekil 5.17 45°C sıcaklıkta $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 için farklı ortamda hazırlanmış Ni-B katalizör ile in situ Ni-B katalizör ile hidroliz reaksiyonunun zamana karşı hidrojen verimi değerleri

5.7 Ni-B ve Ni-B-Zr Katalizörlerin Verimlerinin Kıyaslanması

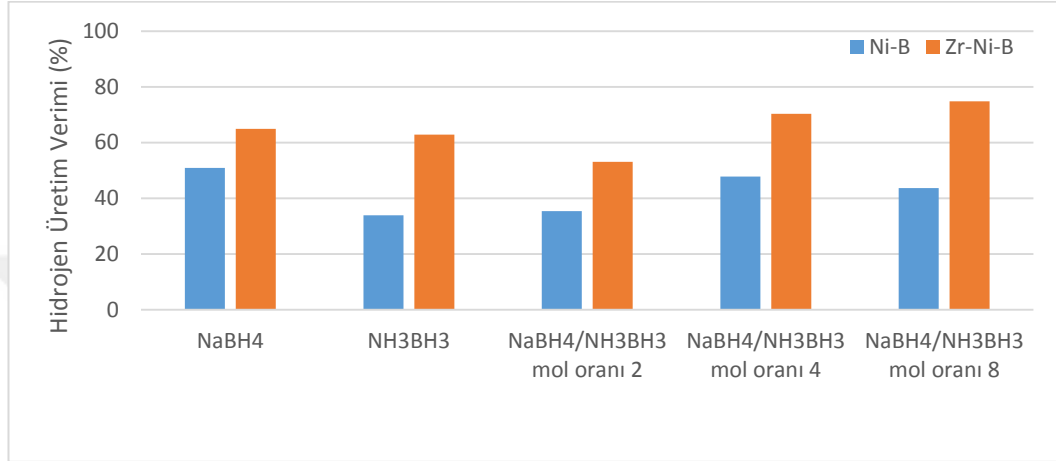
Ni-B in situ katalizör ve Ni-B-Zr in situ katalizör kullanılarak, 3 farklı sıcaklık ve 5 farklı reaktif mol oranı ile gerçekleştirilen ve Bölüm 5.1 ve 5.2’de sonuçları verilen deneyler, reaktif mol oranlarına göre ve sıcaklıklarına göre gruplandırılmıştır. Böylelikle reaktif mol oranının ve sıcaklığın verim üzerindeki etkileri, her iki katalizörü kıyaslayarak incelenmiştir.

5.7.1 Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaktif mol oranlarına göre kıyaslanması

Ni-B in situ katalizör ve Ni-B-Zr in situ katalizör kullanılarak, 3 farklı sıcaklık ve 5 farklı reaktif mol oranı ile gerçekleştirilen ve bölüm 5.1 ve 5.2’de sonuçları verilen deneyler, sıcaklıklarına göre gruplandırılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için tamamlanan deney setleri, sütun grafiklerinde verilmiştir. Böylelikle reaktif mol oranının verim üzerindeki etkileri, her iki katalizörü kıyaslayarak incelenmiştir.

5.7.1.1 25°C sıcaklıkta Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaktif mol oranlarına göre kıyaslanması

Her bir farklı reaktif mol oranı için ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, 25°C sıcaklık için Şekil 5.18’de verilmiştir.

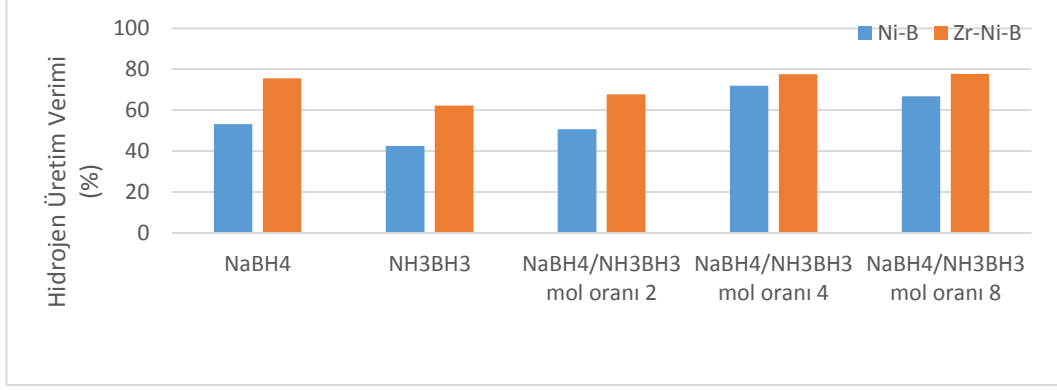


Şekil 5.18 25°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Oda sıcaklığında saf bileşenlerin hidrolizinde, Ni-B katalizör ile NaBH₄'ün NH₃BH₃'a göre daha yüksek oranda hidroliz olduğu, oysa Ni-B-Zr katalizör ile aynı yüksek seviyelerde hidroliz oldukları görülmüştür. Reaktif mol oranının artmasıyla her iki katalizör için verimin artış gösterdiği görülmüştür. Ancak Ni-B katalizörde mol oranı 8’de, mol oranı 4’e göre %3lük bir düşüş mevcuttur. Şekil 5.18’den görüldüğü gibi, oda sıcaklığında gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Zr ilavesi özellikle NH₃BH₃ ve karışımlar için, verim üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahiptir.

5.7.1.2 35°C sıcaklıkta Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaktif mol oranlarına göre kıyaslanması

Her bir farklı reaktif mol oranı için ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, 35°C sıcaklık için Şekil 5.19’da verilmiştir.

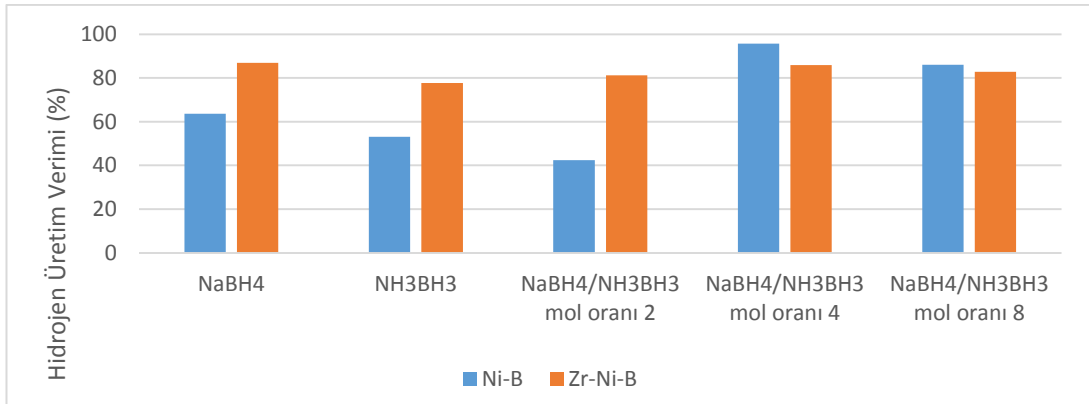


Şekil 5.19 35°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.19’da görüldüğü gibi, 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, reaktif mol oranının artmasıyla her iki katalizör için verimin artış gösterdiği görülmüştür. Ancak Ni-B katalizörde mol oranı 8’de, mol oranı 4’e göre %4’lük bir düşüş mevcuttur. Şekil 5.19’dan görüldüğü gibi, oda sıcaklığında gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Zr ilavesi, verim üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahiptir. Özellikle NaBH₄’ün hidroliz verimini yükseltmiştir.

5.7.1.3 45°C sıcaklıkta Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaktif mol oranlarına göre kıyaslanması

Her bir farklı reaktif mol oranı için ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, 45°C sıcaklık için Şekil 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.20 45°C sıcaklıkta farklı reaktif mol oranları için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

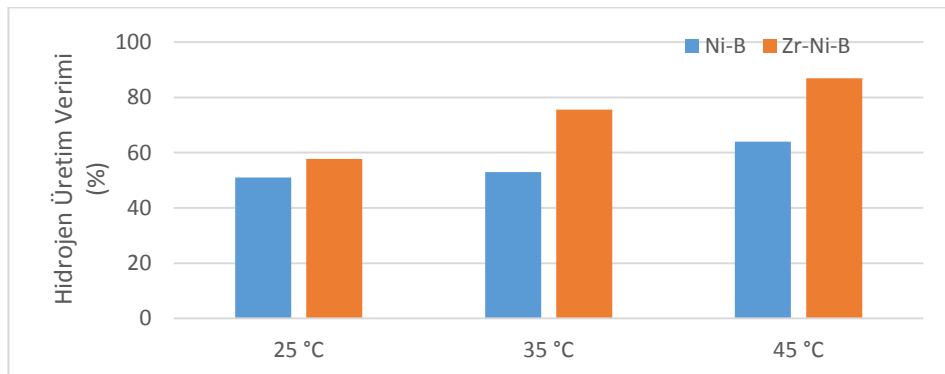
Şekil 5.20'den görüldüğü gibi, 45°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, saf NaBH₄'ün, saf NH₃BH₃'ün ve NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 2 karışımının hidrolizi 25°C ve 35°C 'deki sonuçlarla benzer sonuç vermiş ve Zr ilavesinin katalizör verimi üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ancak mol oranı 4 ve 8 deneylerinde, Zr ilavesinin katalizöre olan pozitif etkisi gözlenememiştir. Bu durum sıcaklığın artışıyla birlikte NaBH₄ NH₃BH₃ sinerjik etkisinin, Zr katalizör etkisinden daha baskın olmasıyla açıklanabilir.

5.7.2 Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin sıcaklıklara göre kıyaslanması

Ni-B in situ katalizör ve Ni-B-Zr in situ katalizör kullanılarak, 3 farklı sıcaklık ve 5 farklı reaktif mol oranı ile gerçekleştirilen ve Bölüm 5.1 ve 5.2'de sonuçları verilen deneyler, sıcaklıklarına göre gruplandırılmıştır. Her bir reaktif mol oranı değeri için tamamlanan deney setleri, sütun grafiklerinde verilmiştir. Böylelikle reaksiyon sıcaklığının verim üzerindeki etkileri, her iki katalizörü kıyaslayarak incelenmiştir.

5.7.2.1 Saf NaBH₄ hidrolizinde Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre kıyaslanması

Saf NaBH₄ hidrolizinde, 3 farklı reaksiyon sıcaklığında ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri için Şekil 5.21'de verilmiştir.

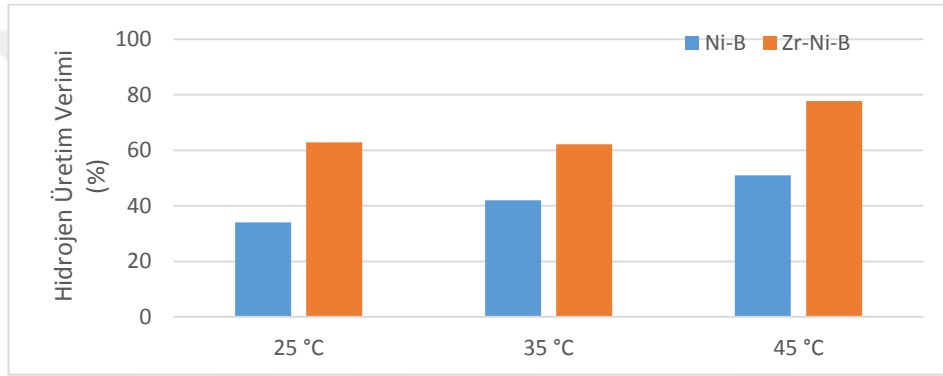


Şekil 5.21 Saf NaBH₄ için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.21'den görüldüğü gibi, üç sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Zr ilavesi, verim üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahiptir. Bu pozitif etki, artan sıcaklıkla paralel olarak artmıştır.

5.7.2.2 Saf NH_3BH_3 hidrolizinde Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre kıyaslanması

Saf NH_3BH_3 hidrolizinde, 3 farklı reaksiyon sıcaklığında ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri için Şekil 5.22'de verilmiştir.

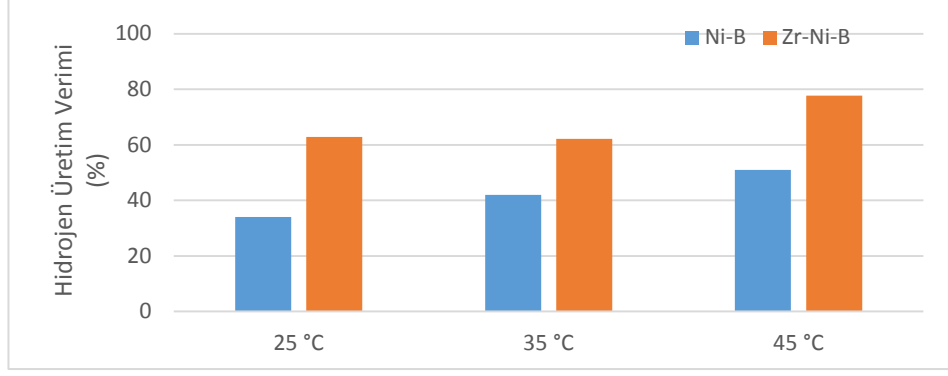


Şekil 5.22 Saf NH_3BH_3 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.22'den görüldüğü gibi, üç sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Zr ilavesi, verim üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahiptir. Bu pozitif etki, en fazla 45°C sıcaklıkta gözlenmiştir.

5.7.2.3 $\text{NaBH}_4 / \text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2 hidrolizinde Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre kıyaslanması

$\text{NaBH}_4 / \text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2 için, 3 farklı reaksiyon sıcaklığında ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri için Şekil 5.23'te verilmiştir.

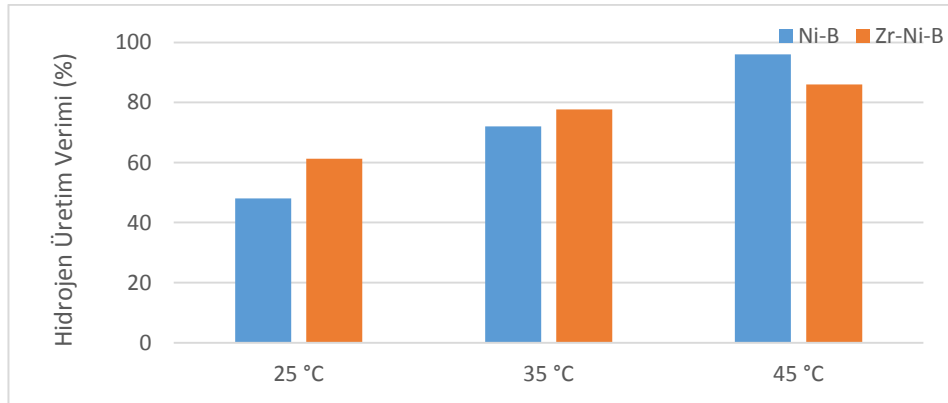


Şekil 5.23 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 2 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.23'ten görüldüğü gibi, üç sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Zr ilavesi, verim üzerinde oldukça belirgin bir pozitif etkiye sahiptir. Bu pozitif etki, en fazla 45°C sıcaklıkta gözlenmiştir. En yüksek sıcaklıkta en yüksek verime ulaşılmıştır.

5.7.2.4 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 hidrolizinde Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre kıyaslanması

$\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 için, 3 farklı reaksiyon sıcaklığında ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri için Şekil 5.24'te verilmiştir.



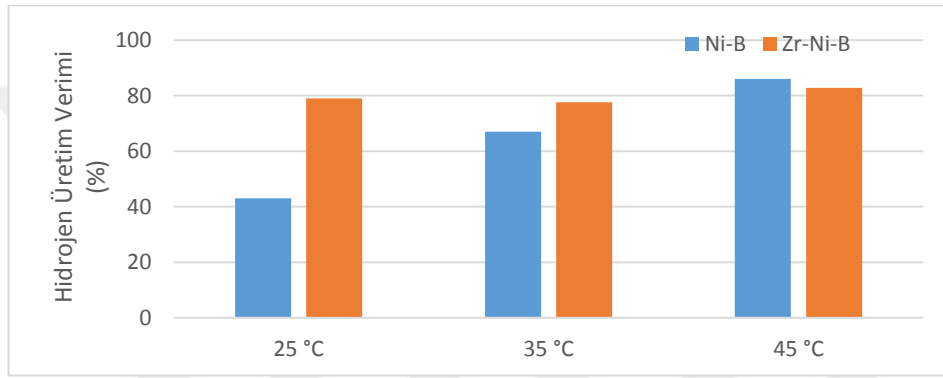
Şekil 5.24 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.24'ten görüldüğü gibi, üç sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, hem Ni-B hem de Ni-B-Zr ile gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık arttıkça ulaşılan maksimum verim yükselmiştir. Ancak 45°C 'de Ni-B katalizör, diğer deney sonuçlarının

aksine, Ni-B-Zr katalizörden daha iyi sonuç sağlamıştır. Öte yandan Zr katkısının etkisi, 25°C ve 35°C sıcaklıktaki deneyler için belirgindir.

5.7.2.5 NaBH₄ /NH₃BH₃ mol oranı 8 hidrolizinde Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör verimlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre kıyaslanması

NaBH₄ /NH₃BH₃ mol oranı 8 için, 3 farklı reaksiyon sıcaklığında ulaşılan maksimum hidrojen verimleri, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörleri için Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25 NaBH₄ /NH₃BH₃ mol oranı 8 için Ni-B ve Ni-B-Zr katalizör kullanılarak ulaşılan maksimum hidrojen üretim verimleri

Şekil 5.25'ten görüldüğü gibi, üç sıcaklıkta gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde, Ni-B ile gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık arttıkça ulaşılan maksimum verim belirgin miktarda yükselmiştir. Ancak Ni-B-Zr ile yapılan deneylerde, üç sıcaklıkta da NaBH₄ /NH₃BH₃ mol oranı 8 için, birbirine çok yakın ve yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Zr katkısının etkisi, 25°C ve 35°C sıcaklıktaki deneyler için oldukça yüksektir.

Sonuç olarak, yapılan tüm parametrik deneylerin sonuçları, bölüm 5.1 ve 5.2'de görülmektedir. Bu deneylerde ulaşılan maksimum H₂ üretim verimleri ve bu verimlere ulaşılan süreler ise, Çizelge 5.14'te özetlenmiştir. Buna göre, sıcaklık artışı ile ve Zr katkısı ile verimlerin yükseldiği görülmektedir.

Çizelge 5.14 Ni-B ve Ni-B-Zr deneylerinin maksimum verim ve süreleri

		Ni-B	Ni-B-Zr
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	
2	25	35	53
	35	51	67
	45	42	81
4	25	48	61
	35	72	77
	45	96	86
8	25	43	79
	35	67	78
	45	86	83
Saf NaBH ₄	25	51	58
	35	53	76
	45	64	87
Saf NH ₃ BH ₃	25	34	63
	35	42	63
	45	51	78

5.8 Kinetik parametrelerin belirlenmesi

5.8.1 Ni-B-Zr katalizör ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik analizi

NaBH₄'ün ve NH₃BH₃'ün tri-metalik Ni-B-Zr katalizörü kullanılarak yapılmış hidroliz reaksiyonlarının reaksiyon kinetiği, üstel kinetik varsayımına göre incelenmiştir. Amonyak boran ve sodyum borhidrür için verilen hidroliz reaksiyonları Eşitlik 3.1 ve

Eşitlik 3.6'da verilen stokiyometrilere sınırlayıcı bileşen olarak NaBH₄ (SBH) ve NH₃BH₃ (AB) seçilerek önerilen üstel kinetik hız ifadeleri Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

$$-r_{A_g} = k C_A^\alpha \quad (5.1)$$

Burada C_A reaktan derişimi, k' ise katalitik reaksiyon hız sabiti, -r_{A_g} ise gözlenen reaksiyon hızı olarak alınmıştır. İntegral analiz yöntemine göre reaksiyon mertebesi α=0, 1, 2 kabulleri yapılarak kinetik parametreler belirlenmiştir. Metoda göre reaktör sistemi kesikli kabul edilip reaktan için α=0, 1, 2 alınarak yazılan madde denklikleri ve bunların integral fonksiyonları Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.15 Reaksiyon mertebelerine göre gözlenen hız, kütle denklığı ve integral yöntemi çözüm ifadeleri

Önerilen Reaksiyon Mertebesi α	Gözlenen Hız İfadesi -r _i (mol/mL.s)	Kütle Denklığı	İntegral Yöntemi Çözüm İfadesi
0	$-r_{AB} = k'_1$ $-r_{SBH} = k'_2$	$-\frac{d C_{AB}}{dt} = k'_1$ $-\frac{d C_{SBH}}{dt} = k'_2$	$C_{AB} - C_{AB,0} = k'_1 t$ $C_{SBH} - C_{SBH,0} = k'_2 t$
1	$-r_{AB} = k'_1 C_{AB}$ $-r_{SBH} = k'_2 C_{SBH}$	$-\frac{d C_{AB}}{dt} = k'_1 C_{AB}$ $-\frac{d C_{SBH}}{dt} = k'_2 C_{SBH}$	$\ln C_{AB} - \ln C_{AB,0} = -k'_1 t$ $\ln C_{SBH} - \ln C_{SBH,0} = -k'_2 t$
2	$-r_{AB} = k'_1 C_{AB}^2$ $-r_{SBH} = k'_2 C_{SBH}^2$	$-\frac{d C_{AB}}{dt} = k'_1 C_{AB}^2$ $-\frac{d C_{SBH}}{dt} = k'_2 C_{SBH}^2$	$\frac{1}{C_{AB}} - \frac{1}{C_{AB,0}} = -k'_1 t$ $\frac{1}{C_{SBH}} - \frac{1}{C_{SBH,0}} = -k'_2 t$

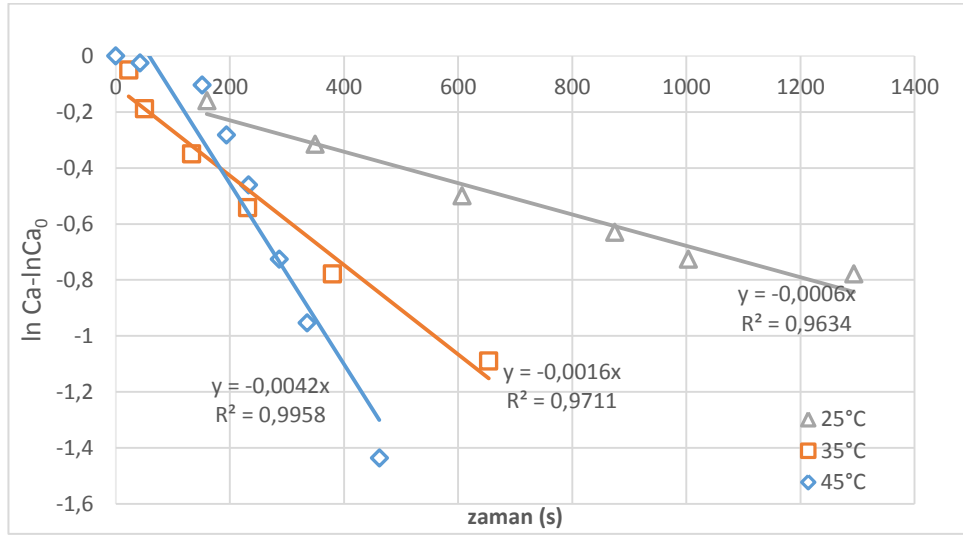
Çizelge 5.15'ten görüldüğü üzere kütle denklığı ifadelerinin çözümleri doğrusal ifadeler olarak ele alınıp grafiğe geçirilerek deneysel verilerden hesaplanan değerlerle çizilen eğrilerin doğruya yakınsaklıkları doğrusal regresyonla belirlenerek istatistiki yaklaşım kriterlerinden biri olan R² değerinin 1'e yakınlığı ile en uygun mertebesi (α) belirlenmiştir. α=0 için zamana karşı (C_{AB}-C_{AB,0}) ve (C_{SBH}-C_{SBH,0}) grafikleri ve α=2 için benzer olarak zamana karşı (1/C_{AB}-1/C_{AB,0}) ve (1/C_{SBH}-1/C_{SBH,0}) grafikleri çalışılan üç sıcaklık için Ek 3'te verilmiştir. α=1 için ise benzer olarak Çizelge 5.16'daki çözüm ifadesinde zamana karşı ln C_{AB}-ln C_{AB,0} ve ln C_{SBH}-ln C_{SBH,0} hesaplanan değerler Ek 3'te,

eğrileri ise üç farklı sıcaklık için Şekil 5.26 ve 5.27’de verilmiştir. Her üç α değeri için regresyon yakınsaklık parametresi olan R^2 değerleri Çizelge 5.16’da özetlenmiştir.

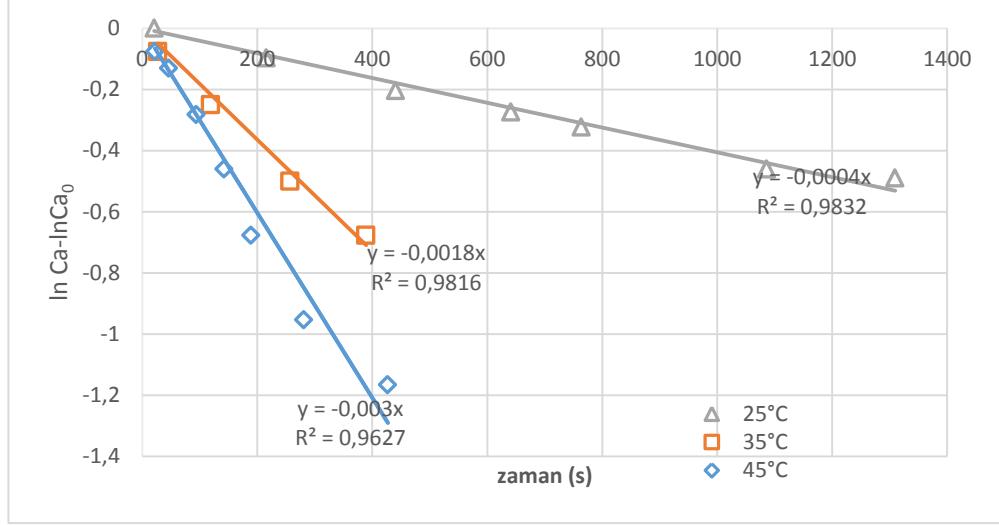
Çizelge 5.16 $\alpha=0,1,2$ için SBH ve AB hidrolizinin R^2 değerleri

α	Sıcaklık (°C)	AB'nin R^2 değerleri	SBH'nin R^2 değerleri
0	25	0,9720	0,9275
	35	0,9771	0,9213
	45	0,914	0,9433
1	25	0,9832	0,9634
	35	0,9816	0,9711
	45	0,9627	0,9958
2	25	0,9118	0,9371
	35	0,9156	0,9295
	45	0,8003	0,9765

R^2 değerlerinin karşılaştırılması sonucu sodyum borhidrürün hidrolizinde en uygun mertebe $\alpha=1$, amonyak boranın hidroliz reaksiyonunda benzer olarak $\alpha=1$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.26 NaBH_4 hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (Ni-B-Zr katalizörü ile)



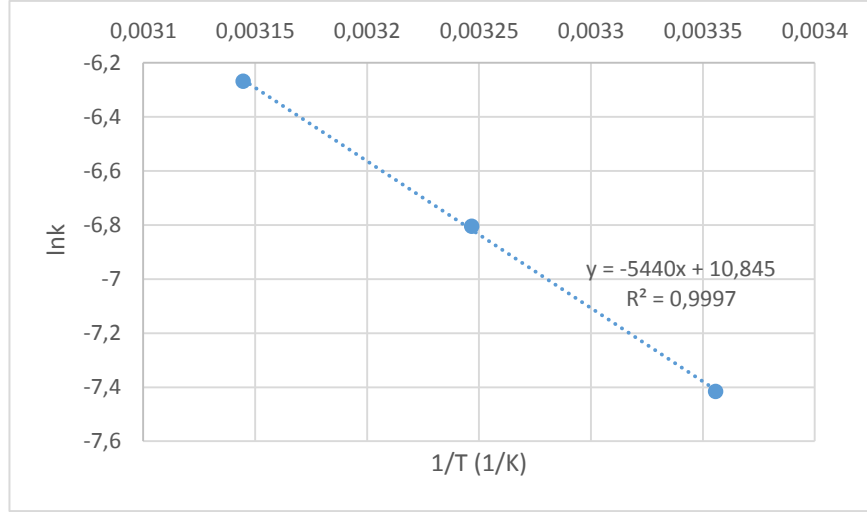
Şekil 5.27 NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (Ni-B-Zr katalizörü ile)

Şekil 5.26'ye göre NaBH₄ için 25° C, 35° C ve 45° C sıcaklıklarda k değerleri sırasıyla 0.006 s⁻¹, 0.0016 s⁻¹ ve 0.0042 s⁻¹ olarak elde edilmiştir. Şekil 5.27'ye göre NH₃BH₃ için 25° C, 35° C ve 45° C sıcaklıklarda k değerleri sırasıyla 0.0004 s⁻¹, 0.0018 s⁻¹ ve 0.0029 s⁻¹ olarak elde edilmiştir. Ardından, aktivasyon enerjisini hesaplamak için, eşitlik 5.4 ve bunun logaritmik formu eşitlik 5.5 kullanılmıştır ve lnk'nın 1/T'ye göre grafiği, Şekil 5.28 ve 5.29' da gösterildiği gibi çizilmiştir.

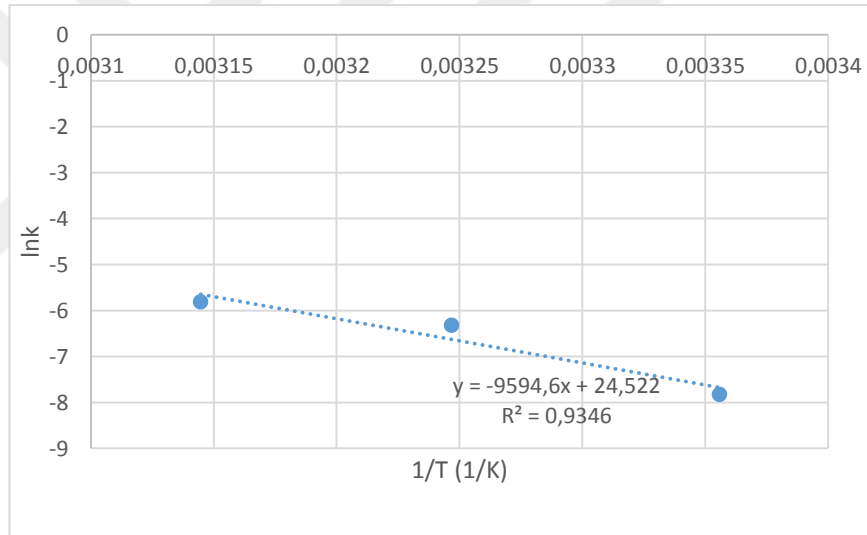
$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (5.4)$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.5)$$

Burada, k, reaksiyon hızı sabiti; T, reaksiyon sıcaklığıdır; A, frekans faktörü; R, evrensel gaz sabiti ve E_a, aktivasyon enerjisidir.



Şekil 5.28 NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği



Şekil 5.29 NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği

Eşitlik 5.5'e göre doğrusal formu olan $\ln k$ - $1/T$ eğrileri, Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da gösterilmiştir. Her iki grafikte R^2 değeri 0,9'dan büyüktür, bu da Arrhenius denkleminin çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen hidrolizi açıklamaya uygun olduğunu gösterir. Şekil 5.28'de verilen grafiğin eğiminden, NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi, 45,23 kJ/mol olarak; kaymasından frekans faktörü $5,13 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmaktadır. Şekil 5.29'da verilen grafiğin eğiminden, NH₃BH₃ 'ün hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi, 79,76 kJ/mol olarak, frekans faktörü $6,04 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmaktadır. Sonuçlar Çizelge 5.17'da verilmiştir.

Çizelge 5.17 Katalitik hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri (Ni-B-Zr)

Reaktif	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
NaBH ₄	45.23	5.13*10 ⁴
NH ₃ BH ₃	79.76	6.04*10 ⁹

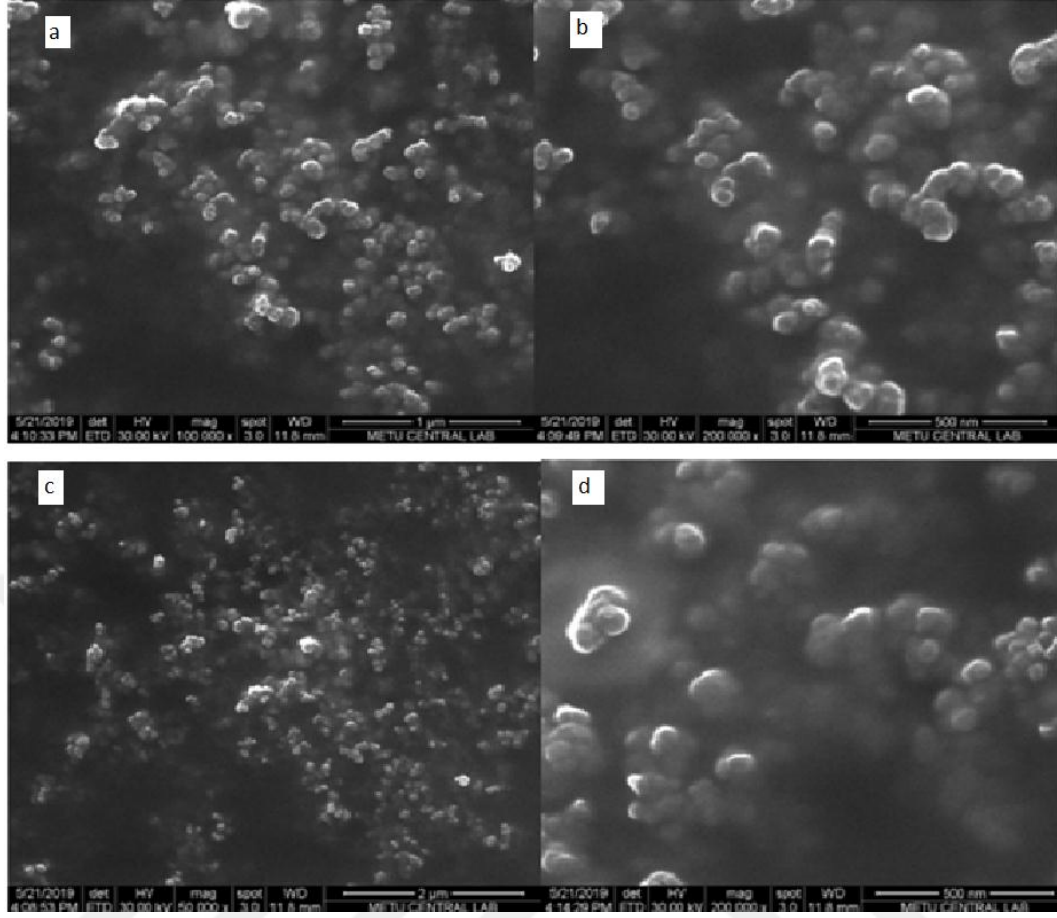
5.9 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Yapılan deneylerin sonucunda seçilen bazı katalizörlerden numune alınarak, SEM, BET, XPS analizleri yapılmıştır. Karakterizasyonu yapılacak katalizörler seçilirken bilgi elde edilmek istenilen konular, Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörlerin farkı, hidroliz öncesi ve sonrası durumları, besleme hızı, NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranının etkileri ile katalizörlerdeki değişimin incelenmesi olarak belirlenmiştir.

5.9.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM, EDAX)

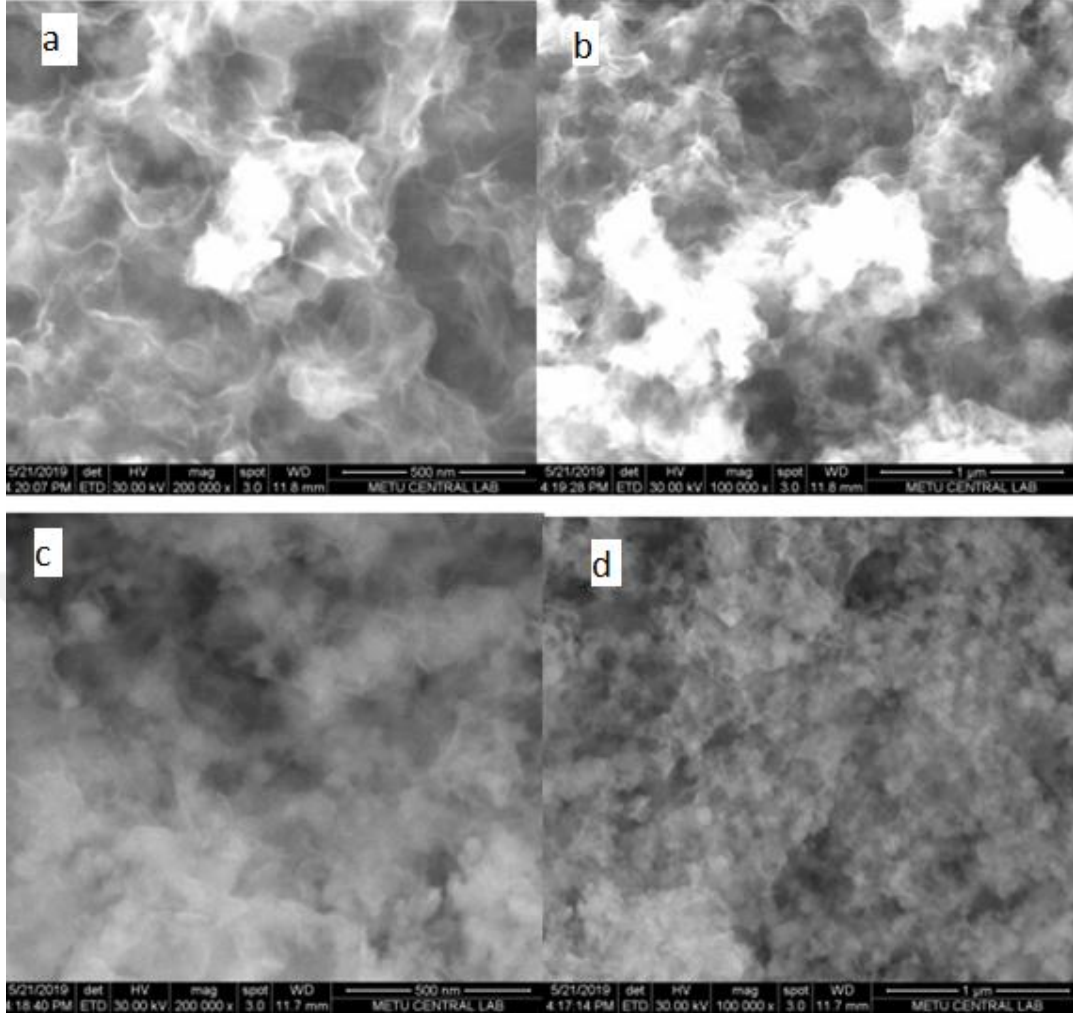
Katalizörlerden alınan numunelerin SEM fotoğrafları, QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile 500 nm-4µm aralığında çekilmiştir ve EDAX analizi ile numunelerin yapısında bulunan elemental içerikler yüzdece belirlenmiştir.

Şekil 5.30 ve 5.31’de, NaBH₄ kullanılarak NiCl₂.6H₂O’ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Burada hidroliz işleminden önce katalizörün görüntüsü alınmıştır. Ayrıca in situ katalizör oluşumunda NaBH₄ beslemesi, iki farklı hızda yapılarak, besleme hızının katalizör oluşumu üzerindeki etkisi ortaya konmuştur.



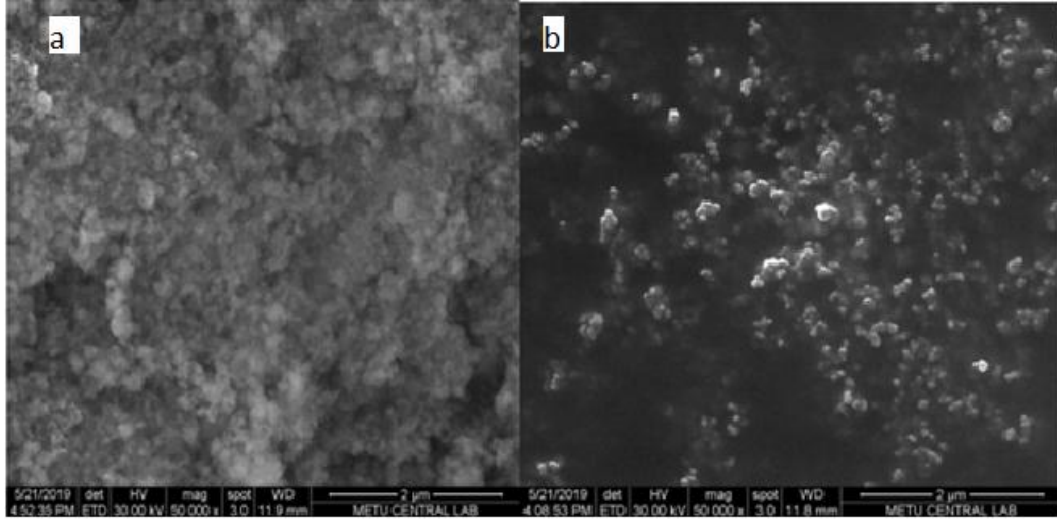
Şekil 5.30 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (yavaş besleme), a) x100000 b) x200000 c)x50000 d)x200000

Şekil 5.30'daki görüntüler incelendiğinde partiküler yapıların görüldüğü ve bu yapıların çaplarının yaklaşık 110 nm olduğu görülmüştür. Gözenekli bir yapı olduğu da görülmektedir.



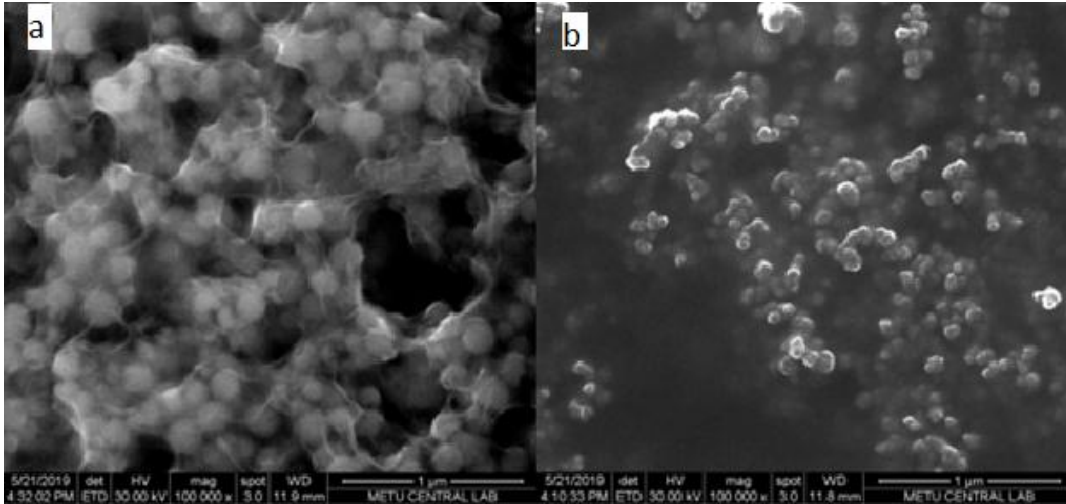
Şekil 5.31 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (hızlı besleme) a) x200000 b) x100000 c)x200000 d)x100000

Şekil 5.32.a'da, $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüsü, Şekil 5.32.b'de NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüsü verilmiştir. Burada hidroliz işleminden önce katalizörlerin görüntüsü alınmıştır. Böylelikle indirgeme işlemi yapan çözeltinin, katalizör oluşumuna etkisi incelenmiştir. İki durum karşılaştırıldığında a'da daha amorf yapının, b'de ise daha kristal yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu kristal yapının elemental Ni'e ait olduğu düşünülmüştür.



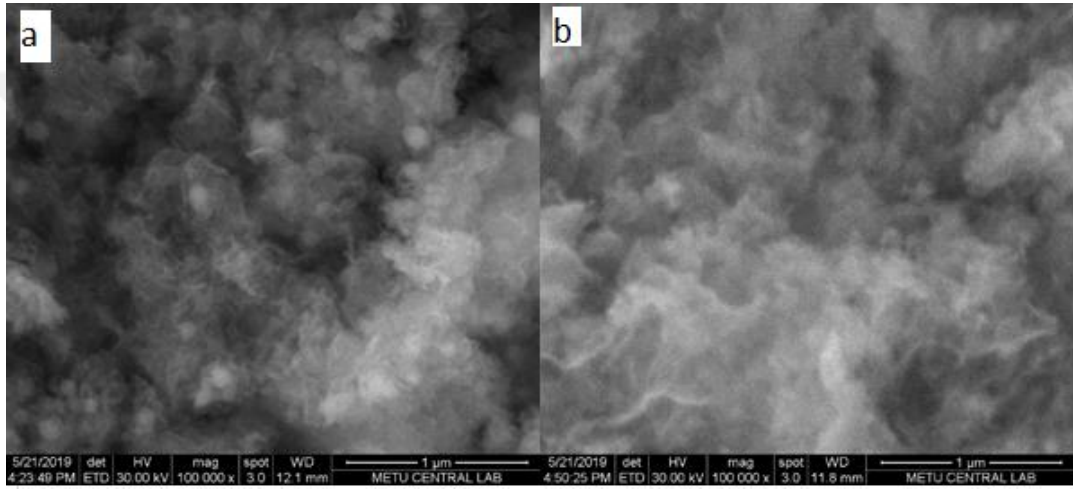
Şekil 5.32 a) $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak, b) NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüsü (x50000 büyütme oranı)

Şekil 5.33.a'da, ilk olarak NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Burada hidroliz işleminden sonra katalizörün görüntüsü alınmıştır. Şekil 5.33.b'de ise aynı katalizörün hidroliz işleminden önceki hali görülmektedir.



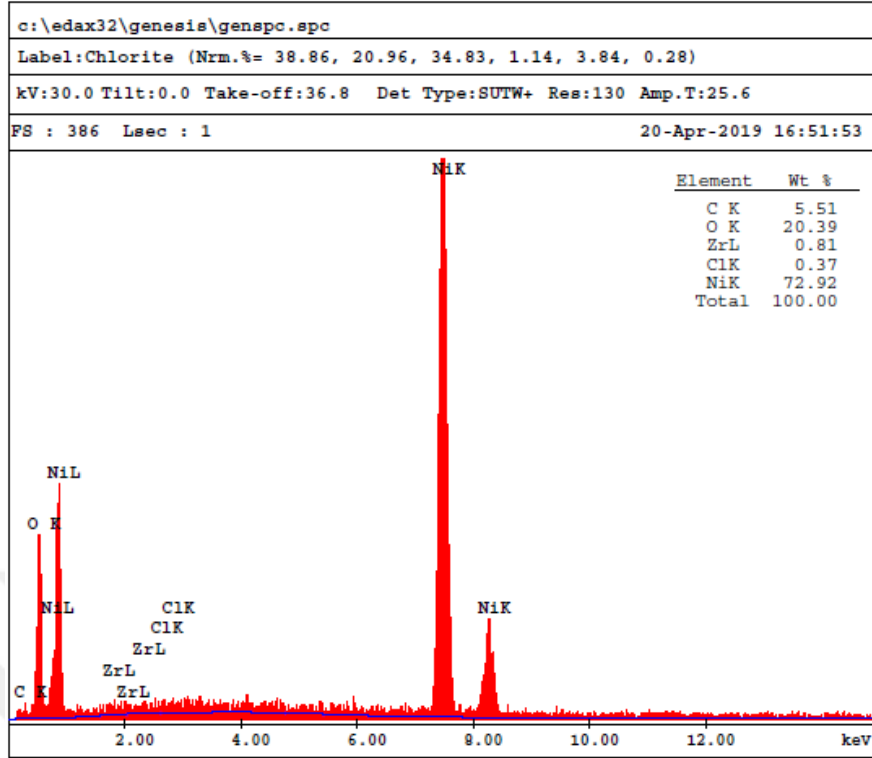
Şekil 5.33 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin SEM görüntüleri; a) Hidroliz sonrası, b) hidroliz öncesi (x100000 büyütme oranı)

Şekil 5.34'te, NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Burada hidroliz işleminden sonra (a) ve önce (b) katalizörün görüntüsü alınmıştır. Buna göre Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörünün morfolojilerini gösteren, Şekil 5.30 ve 5.34'e bakıldığında, Ni-B katalizöründeki yapı gözenekli, daha kristal yapılar içeren ve homojen bir yapı sergilerken, Ni-B-Zr katalizöründe ise gözenekli fakat oldukça amorf bir yapı vardır. Ni-B, Ni-B-Zr ile karşılaştırıldığında daha kristaldir. Ni-B numunesindeki partiküllerin, Ni-B-Zr numunesindekinden daha homojen yapıda olduğu görülmektedir.

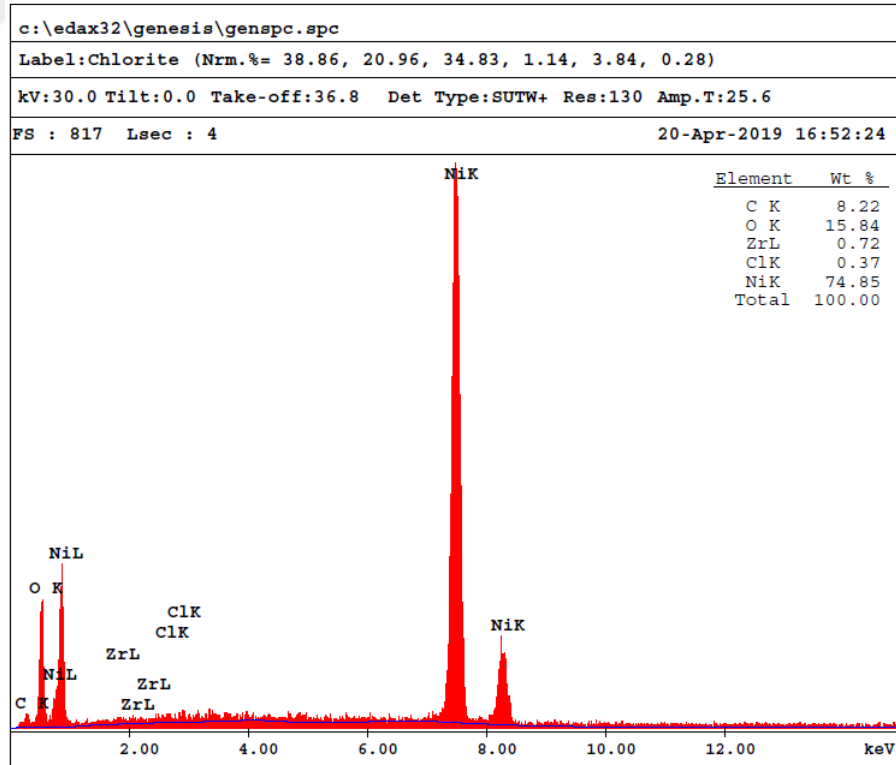


Şekil 5.34 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin SEM görüntüleri; a) Hidroliz sonrası b) Hidroliz öncesi (x100000 büyütme oranı)

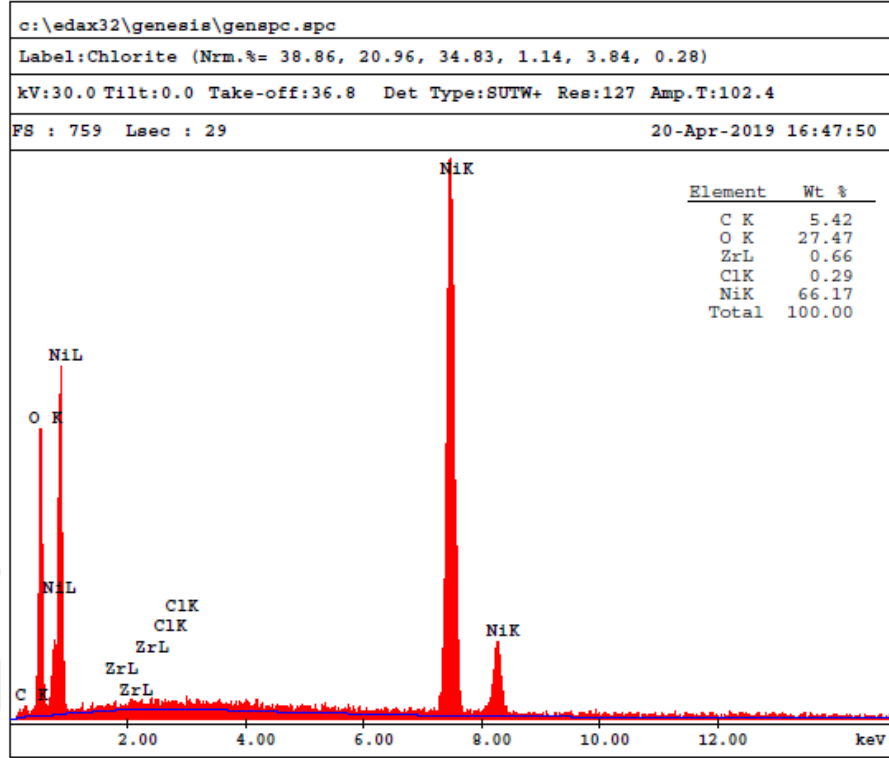
Katalizörlere ait EDAX spektrumları, Şekil 5.35, Şekil 5.36, Şekil 5.37, Şekil 5.38, Şekil 5.39 ve Şekil 5.40'ta verilmiştir.



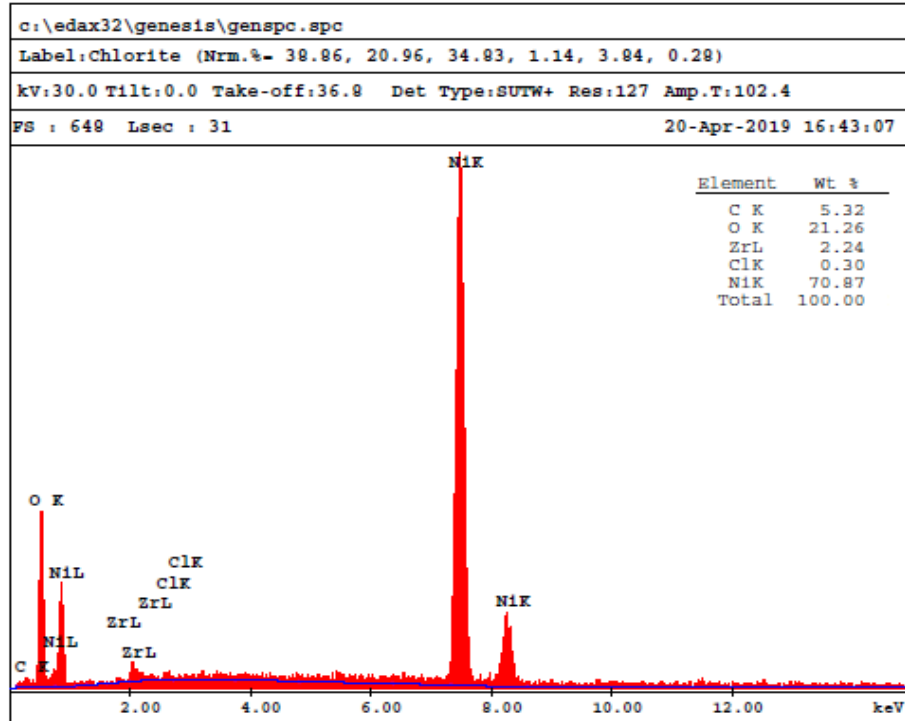
Şekil 5.35 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumları (yavaş besleme)



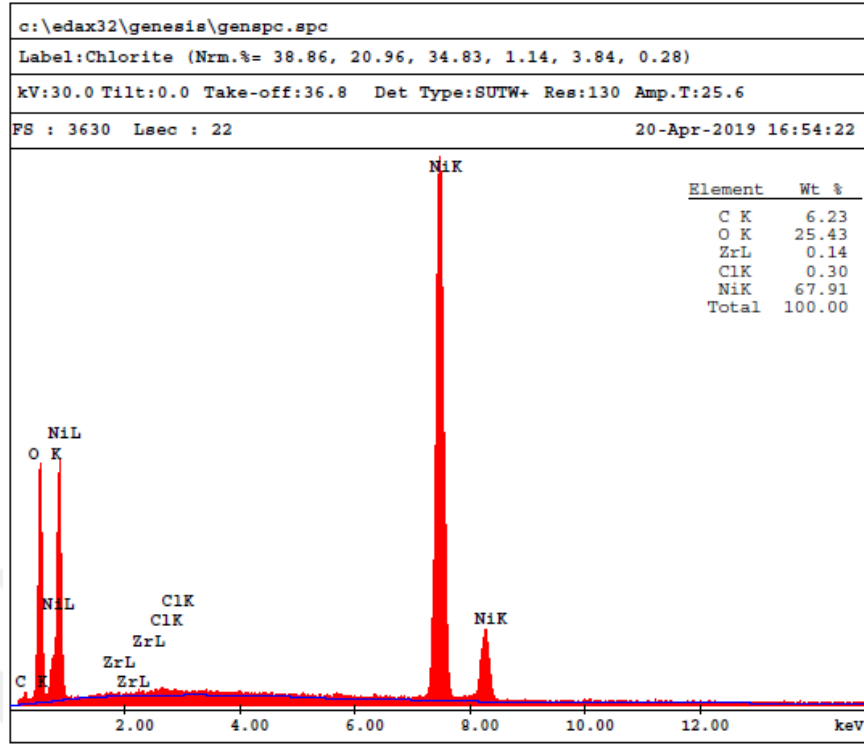
Şekil 5.36 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumları (hızlı besleme)



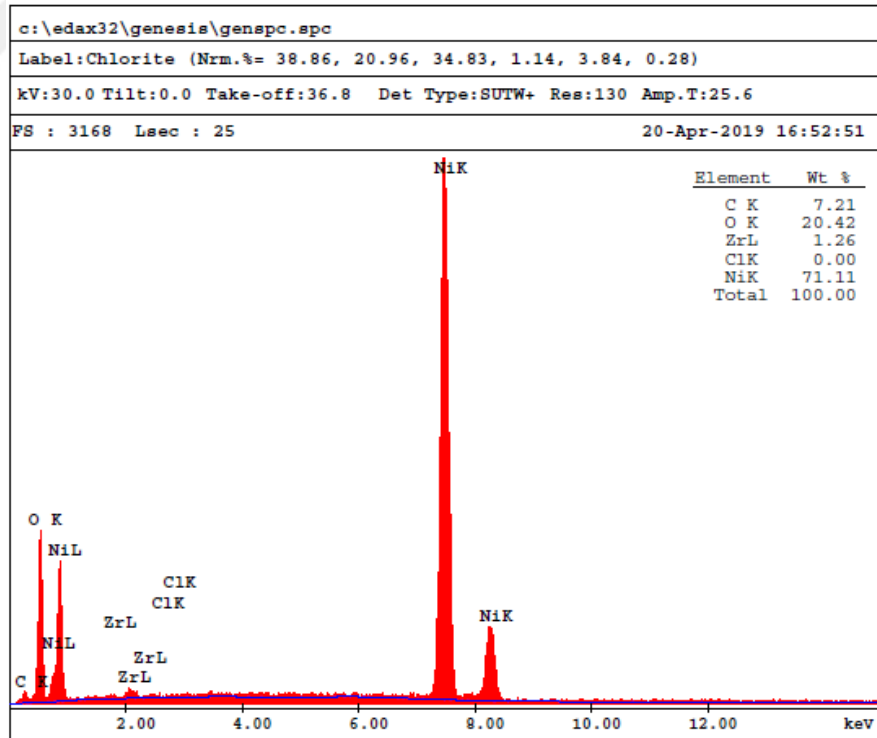
Şekil 5.37 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumu



Şekil 5.38 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin hidroliz öncesi EDAX spektrumu



Şekil 5.39 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin hidroliz sonrası EDAX spektrumu



Şekil 5.40 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin hidroliz sonrası EDAX spektrumu

5.9.2 Yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri (BET)

Seçilen Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörlerden hidroliz öncesinde alınan numunelerin yüzey ve gözenek karakterizasyonu, Quantachrome Autosorb 1C-MS BET analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çok noktalı BET alanı ve gözenek boyutu dağılımı analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.18’de verilmiştir. Buna göre NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin BET yüzey alanları kıyaslandığında in situ reaksiyonunda NaBH_4 ’ün NiCl_2 tuzu üzerine verilme hızında yüzey alanı $62.00 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $68 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a artarken ortalama gözenek çapı da az miktarda artış göstermiştir. Bu sonuç SEM görüntüleri (Şekil 5.30 ve 5.31) de dikkate alınarak değerlendirildiğinde, NaBH_4 ’ün hızının artmasıyla amorf yapıya doğru bir eğilim olduğu ve Ni olduğu düşünülen kristallerin oranının azaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Dolayısıyla, gerçekleşen reaksiyonun iki basamaklı olmasıyla ve ortamda hem Ni hem de Ni_2B ’ün oluştuğu ve oranının etkilendiği sonucuna varılmıştır. Katalizör hazırlanmasında saf NaBH_4 veya $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımının kullanılmasının katalizör yüzey alanı ve gözenek boyutu üzerindeki etkisi incelendiğinde, yüzey alanında belirgin bir fark görülürken ortalama gözenek çapının hemen hemen aynı kaldığı görülmüştür. Alanda görülen düşüş ise, Şekil 5.36 ve 5.37’de verilen O oranları arasındaki farka bakılarak, NH_3BH_3 kullanımıyla ortamda NH_4BO_2 ’nin arttığı, dolayısıyla kullanılan B’den dolayı amorf yapılı Ni_2B ’ün miktarında kısmi azalma olduğu şeklinde açıklanmıştır.

Ni-B-Zr katalizörü için NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve ZrCl_4 indirgenip oluşturulan in situ katalizörlerin BET yüzey alanları, NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerinki ile kıyaslandığında, Zr ilavesinin katalizörün yüzey alanı ve gözenek boyutu üzerinde çok büyük bir artış etkisi sağladığı gözlenmiştir. Yüzey alanının 3 kattan fazla artması ve benzer olarak ortalama gözenek çapının 5 kat artması, SEM görünümü Şekil 5.30 ve 5.34’te incelendiğinde yapıdaki kristalite görünümünün tamamen amorf yapıya dönüştüğü ve %10 oranında katılan Zr’nin tamamının ZrB_2 ’ye dönüşerek gözenekli seramik yapının oluştuğu dolayısıyla yüzey alanının arttığı, oluşan makro molekül yapısından dolayı gözenek çapının arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 5.18’de adı geçen DR (Dubinin-Radushkevich) metodu, mikro gözenekli malzemelerin gaz adsorpsiyon izotermelerini analiz etmeye yönelik bir yaklaşımdır. SF (Saito-Foley) yöntemi, gözenek boyutu analizinde kullanılan bir metottur.

Çizelge 5.18 Katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları

Katalizör	Reaktif	DR Metodu Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	DR Metodu Mikrogözenek Hacmi (cc/g)	SF Metodu Gözenek Çapı (Å)
Ni-B	NaBH ₄ (yavaş besleme)	62.00	0.02209	4.292
Ni-B	NaBH ₄ (hızlı besleme)	68.94	0.02456	4.477
Ni-B	NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4	56.80	0.02024	4.292
Ni-B-Zr	NaBH ₄	247.60	0.08821	32.160

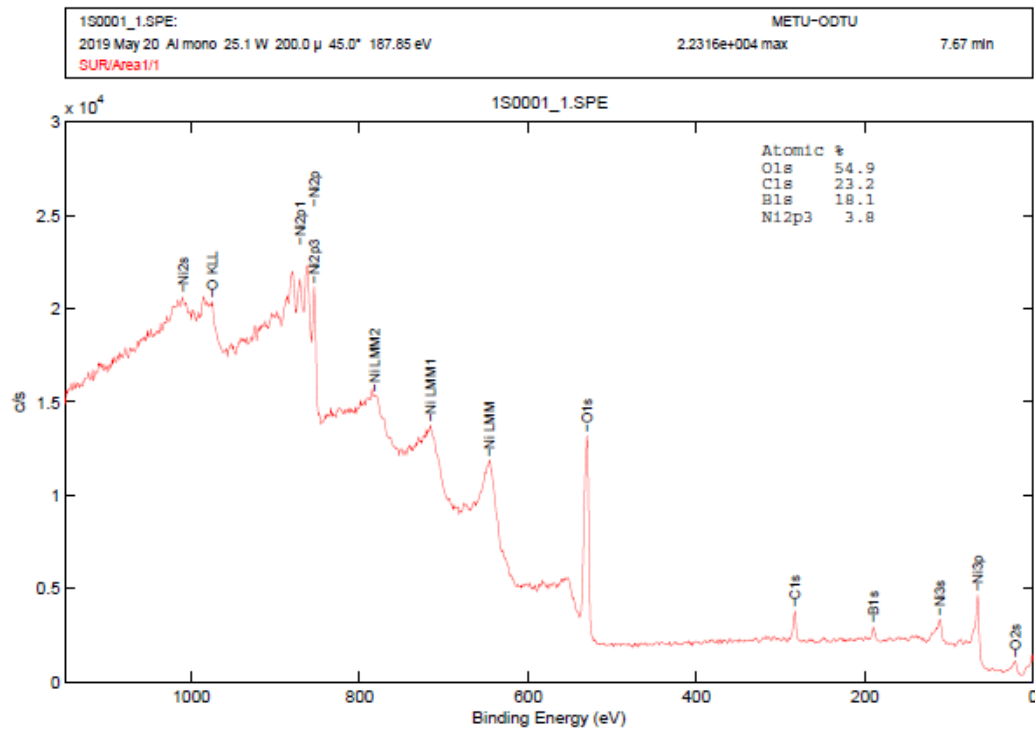
5.9.3 X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-Ray fotoelektron spektroskopisinden yararlanarak, katalizör numunelerinin hidroliz öncesi yüzeyleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Numuneler, havayla temas ettikleri için oksit oluşumu kaçınılmazdır. XPS tarama spektrumu kullanılarak B, Ni, Cl, O elementlerinin varlığı belirlenmiştir.

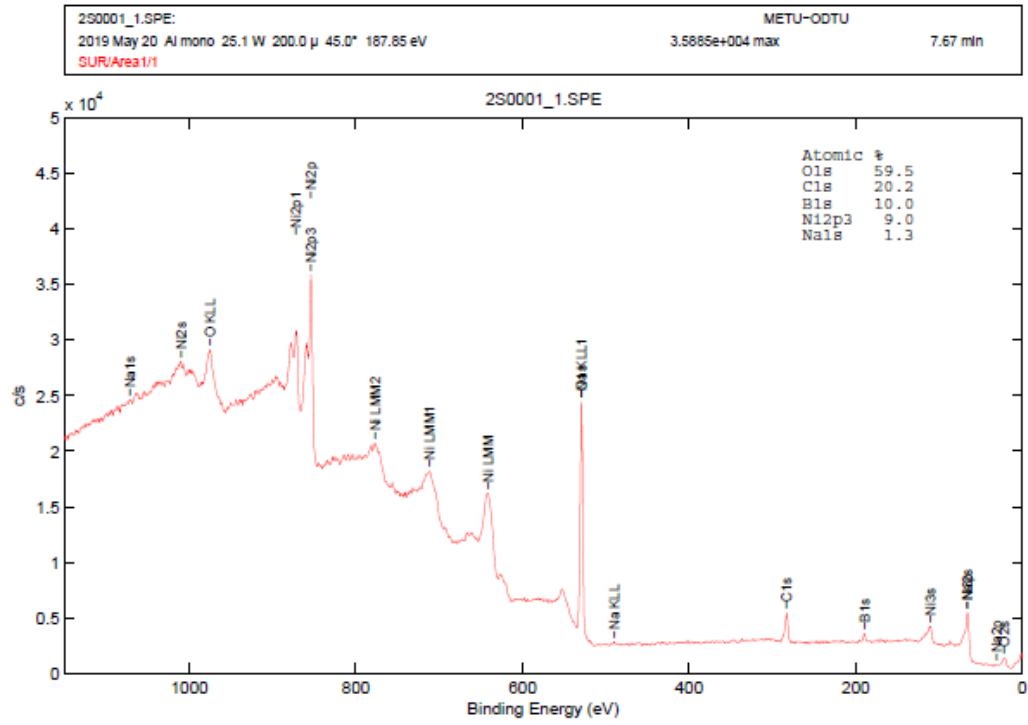
NaBH₄ kullanılarak NiCl₂.6H₂O’ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS sonuçları, Şekil 5.41 ve Şekil 5.42’de verilmiştir. Şekil 5.41’de yavaş besleme, Şekil 5.42’de hızlı besleme söz konusudur. Katalizör hazırlanmasında saf NaBH₄ veya NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4 karışımının kullanılmasının etkisi Şekil 5.43 üzerinde incelendiğinde, çok belirgin bir fark görülmemiştir. XPS tarama spektrumu kullanılarak B, Ni, Cl, O elementlerinin varlığı belirlenmiştir. (Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43). Ni_{2p}3/2, Ni_{2p}1/2 ve B1s piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 852.4eV, 872 eV ve 189.9 eV’dir. Bağlanma enerjileri, Ni₂B kataliz oluşumu için önerilen (eşitlik 4.2) reaksiyonun doğruluğunu teyit etmiştir. O1’in bağlanma enerjisi piki 536 eV’dir. Saf haldeki Ni için bu değerler 852,3eV, 869,7eV’dir ancak bu çalışmada bu değerlerin daha yüksek olması matris etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Literatürde amorf Ni₂B partiküllerinin oksidasyonunun yüksek sıcaklıklarda kaçınılmaz olduğu ve bu

katalizörlerin hidrojen üretiminde kristal faza kıyasla yüksek katalitik performans (aktivite, seçicilik ve stabilite) gösterdiği gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43'te görüldüğü gibi, literatürde bilinen B1s Ni oksidasyon pik noktası olan 192 eV gözlenmiştir. Sonuç olarak EDAX analizlerinde B elementi gözlenememiş, ancak XPS analizinde net bir şekilde gözlemlenmiştir.

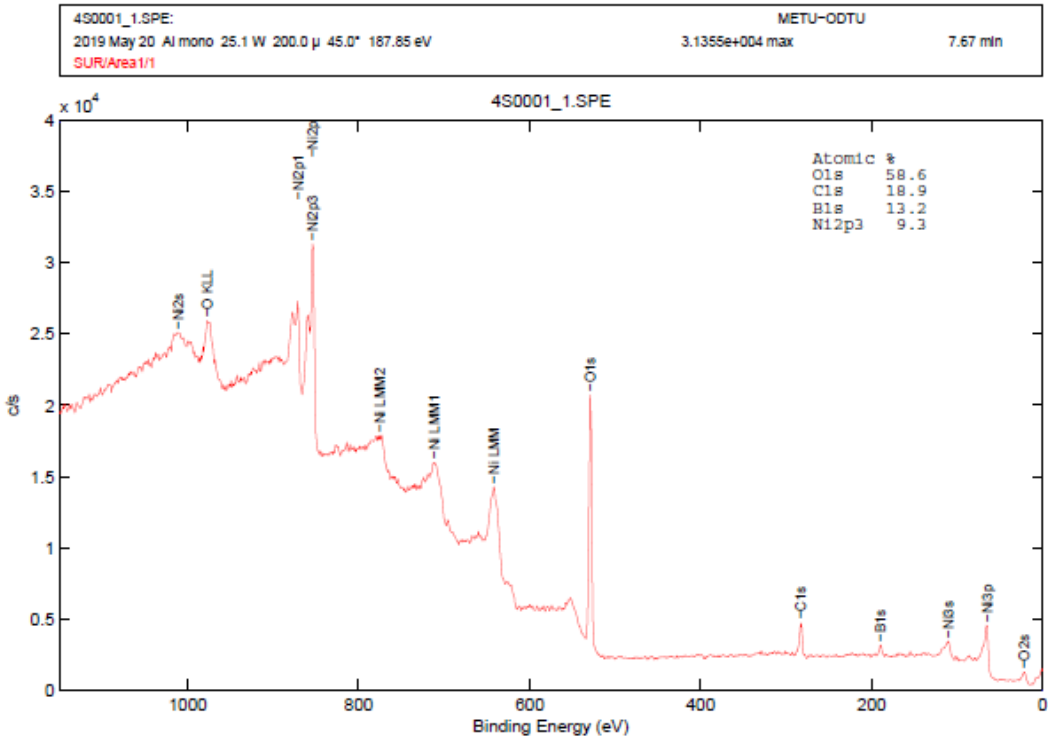
Son olarak, NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin XPS sonuçları Şekil 5.44'te verilmiştir.



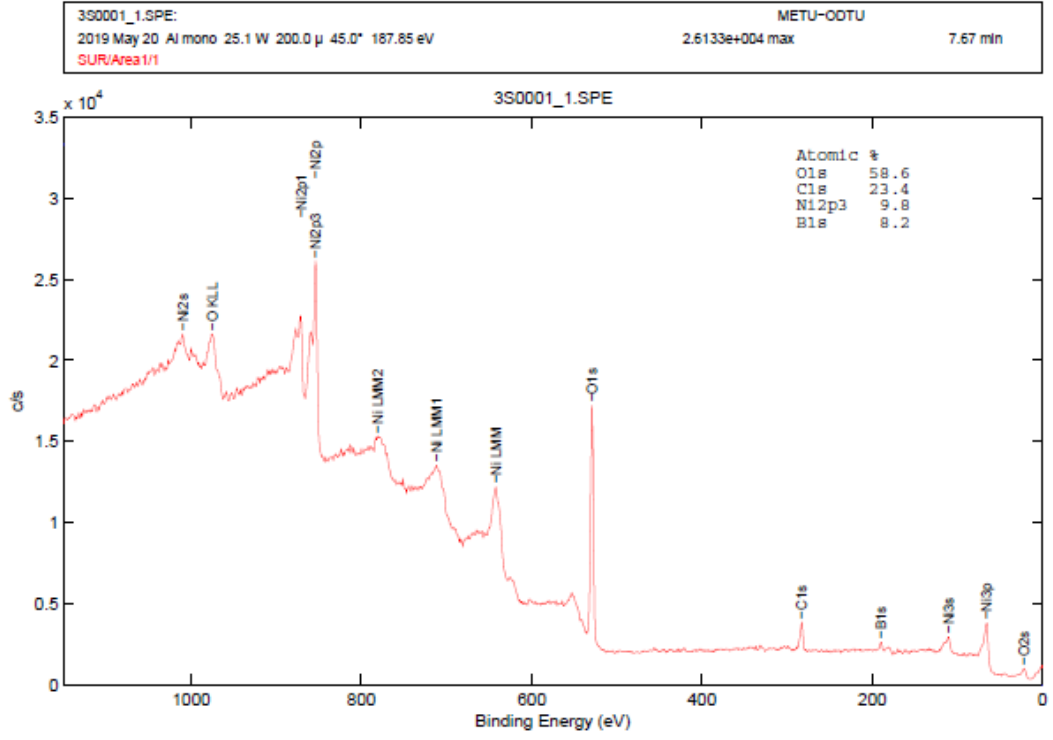
Şekil 5.41 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu (yavaş besleme)



Şekil 5.42 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu (hızlı besleme)



Şekil 5.43 $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımı kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizörlerin XPS spektrumu



Şekil 5.44 NaBH_4 kullanılarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın ve ZrCl_4 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B-Zr in situ katalizörlerin XPS spektrumu

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sodyum borhidrür, amonyak boran ve bunların çeşitli oranlardaki karışımlarının katalitik hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Parametrik olarak gerçekleştirilen deneyler 25°C , 35°C ve 45°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Diğer parametre olan hidrolizi yapılacak karışımların mol oranları saf NaBH₄; saf NH₃BH₃; NaBH₄/NH₃BH₃ oranı 2, 4 ve 8 olmak üzere 5 farklı oran belirlenmiştir. Katalizör olarak in situ olarak hazırlanan Ni-B, birinci kısımda, ve Ni-B-Zr, ikinci kısımda, kullanılmıştır. Katalizör oranı kütlece %20, karıştırma hızı ise 290 rpm olarak belirlenmiştir. Ni-B ile ve Ni-B-Zr ile kataliz edilen deneyler kıyaslandığında, Ni-B-Zr katalizörün daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Özellikle 25°C ve 35°C 'de gerçekleşen deneylerde bu etki daha belirgindir. Örneğin, 25°C mol oranı 4'te Ni-B ile verim %48 iken, Ni-B-Zr ile verim %61 olmuştur. 25°C mol oranı 8'de Ni-B ile verim %43 iken, Ni-B-Zr ile verim %79 olmuştur. Ni-B katalizör ile yapılan deneyler kendi aralarında kıyaslandığı zaman, en iyi sonuç, bütün sıcaklık değerleri için, mol oranı 4'te gözlenmiştir. Özellikle 45°C sıcaklıkta, %96 verim elde edilmiştir. Ni-B-Zr katalizör ile yapılan deneyler kendi aralarında kıyaslandığı zaman, en iyi sonuçlar saf NaBH₄ ve NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranları 4 ve 8'de, 45°C sıcaklıkta, %87, %86 ve %83 görülmüştür. Her bir katalizör çeşidi ve mol oranından oluşan deney seti için, sıcaklık arttıkça, deney süresinde, daha yüksek verime ulaşılmıştır.

Bunlara ek olarak sodyum borhidrür ve amonyak boran hidrolizinde Ni-B katalizöre Sn katkısı deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin yapılma amacı, Ni-B katalizöre pozitif etki sağlayacak üçüncü bir metal belirlemektir. Buna göre Ni-B katalizörle %64 olarak elde edilen NaBH₄ hidroliz verimi Ni-B-Sn için %66 olarak, Ni-B-Zr için ise %86 olarak elde edilmiştir. Buna göre Ni-B katalizörle %51 olarak elde edilen NH₃BH₃ hidroliz verimi Ni-B-Sn için %59 olarak, Ni-B-Zr için ise %63 olarak elde edilmiştir. Bundan dolayı parametrik deneylerin ikinci kısmına Sn ile değil, önceki paragrafta açıklanan Zr ile devam edilmiştir.

Ayrıca sodyum borhidrür ve amonyak boran hidrolizinde asidik ortamda ve 45°C sıcaklıkta hidroliz deneyleri yapılmıştır. 1 M HCl çözeltisi ilavesiyle hızlandırılan

deneylerde Saf NaBH_4 , saf NH_3BH_3 için bulunan verim değerleri %29 ve %17 olmuştur. NaBH_4 'ün asidik ortamdaki hidrolizinde, 1 N HCl ile yapılan çalışmada, (Murugesan vd., 2009) verim %52 olarak görülmektedir ancak o çalışmada bütün sistem aynı asitliktedir, bu çalışmada ise sistemin asitliği besleme yapıldığında düşmektedir. Bir başka çalışmada (Akkuş vd., 2018) ise, 110 °C sıcaklıkta 2M HCl ile NaBH_4 'ün hidrolizinde verim %40 olarak hesaplanmıştır.

Son olarak $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı parametresi, verdiği başarılı sonuçlardan dolayı 4, sıcaklık ise 45°C olarak belirlenerek, Ni-B-Zr katalizörle yapılan parametrik deneylere ilave deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızının ve katalizör miktarının, hidroliz reaksiyonunun verimi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu doğrultuda parametrik deney setinde 290 rpm olan karıştırma hızı, ek deneyde 130 rpm seviyesine düşürülerek diğer koşullar sabit tutulmuştur. Karıştırma hızındaki 290 rpm'den 130 rpm'e düşüş, deneyde elde edilen verimde de %86'dan %65'e bir düşüşe yol açmıştır. Bunun sebebi, karıştırma hızının yeterince yüksek oldukça yan ürünlerin katalizör veya reaktif yüzeylerini kaplamasını önlemesidir. İkinci deneydeyse parametrik deney setinde %20 olan katalizör miktarı %40 seviyesine çıkartılarak diğer koşullar ek deneyde sabit tutulmuştur. Katalizör miktarındaki %20'den %40'a çıkış, deneyde elde edilen verimde de %84.37'den %87.09'a bir artışa yol açmıştır. Bunun sebebi, katalizör miktarı arttıkça, katalizörün yüzey alanının artması ve daha büyük bir etkinlik göstermesidir.

Benzer şekilde, yani mol oranı 4, sıcaklık ise 45°C olarak belirlenerek, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanarak tüp fırında kurutulup hidrojenle aktive edilmiş katalizörler kullanılarak hidroliz deneyi yapılmış ve Ni-B in situ deney ile kıyaslanmıştır. Buna göre, Ni-B in situ katalizör, %96 verim; toz haldeki klasik Ni-B katalizöre, %55 verim, kıyasla çok daha iyi sonuç göstermiştir. Bunun sebebi, in situ hazırlanan katalizörün reaksiyon çözeltilisine homojen dağılması ve sahip olduğu geniş yüzey alanı olarak değerlendirilmiştir.

Tri-metalik Ni-B-Zr katalizörü kullanılarak yapılmış, NaBH_4 , NH_3BH_3 hidroliz reaksiyonlarının reaksiyon kinetiği, üstel kinetiklere göre incelenmiştir. Deney

sonuçları, birinci dereceden hız denklemine uygun çıkmıştır. Aktivasyon enerjileri, Arrhenius grafiği çizilerek hesaplanmıştır. NaBH_4 'ün, NH_3BH_3 'ün aktivasyon enerjileri sırasıyla 45.23 kJ/mol ve 79.76 kJ/mol olarak bulunmuştur. NaBH_4 'ün Ni-B-Zr katalizörü ile aktivasyon enerjisi için 45.23 kJ/mol olarak hesaplanan değer, literatürde yer alan NaBH_4 'ün Ni-B-silika kompozit katalizörü, 60.7 kJ/mol (Chen ve Kim, 2008); Co-La-Zr-B katalizörü (Loghmani ve Shojaei, 2013), 53 kJ / mol gibi benzer katalizörler ile hidroliz aktivasyon enerjisinden daha düşüktür. NH_3BH_3 'ün Ni-B-Zr katalizörü ile aktivasyon enerjisi için 79.76 kJ/mol olarak hesaplanan değer, literatürde yer alan Ni NPs/C katalizör ile 28 kJ/mol, Ni/SiO₂ katalizör ile 34 kJ/mol, NiP/rGO katalizör ile 34.7 kJ/mol, Ni/BN katalizör ile 61.1 kJ/mol (Lang vd. 2020), FeB katalizör ile 52.11 kJ/mol değerindeki aktivasyon enerjisi değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi kullanılan NH_3BH_3 'ün laboratuvar ortamında sentezlenmiş olması olabilir.

Yapılan deneylerin sonucunda seçilen bazı katalizörlerden numune alınarak; Ni-B ve Ni-B-Zr katalizörlerin farkının, hidroliz öncesi ve sonrası durumun, besleme hızının, $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı etkilerinin incelenmesi amacıyla SEM, BET, XPS analizleri yapılmıştır.

SEM görüntülerine göre, Ni-B katalizöründeki yapı gözenekli, daha kristalik yapılar içeren ve homojen bir yapı sergilerken, Ni-B-Zr katalizöründe ise gözenekli fakat oldukça amorf bir yapı vardır.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün indirgenip oluşturduğu Ni-B in situ katalizör numunelerinin (yavaş beslenen NaBH_4 , hızlı beslenen NaBH_4) BET yüzey alanları kıyaslandığında görülmüştür ki yüzey alanında ve gözenek çaplarında farklılıklar mevcuttur. Yavaş besleme ile oluşturulan katalizörün mikrogözenek alanı 62 m²/g, hızlı beslenen katalizörünki ise 68.94 m²/g'dır. Bunun muhtemel sebebi, ortamdaki Ni ve Ni-B oranlarının bu durumlar için değişiklik göstermesidir. Katalizör hazırlanmasında saf NaBH_4 veya $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı 4 karışımının kullanılmasının gözenek boyutu üzerindeki etkisi incelendiğinde, çok belirgin bir fark görülmemiştir. Ancak son olarak, NaBH_4 kullanılarak sentezlenen Ni-B-Zr'in in situ katalizörlerin BET yüzey alanları,

Ni-B in situ katalizörlerinki ile kıyaslandığında, Zr ilavesinin katalizörün yüzey alanı üzerinde çok büyük bir artış etkisi sağladığı gözlenmiştir. Katalizörün yüzey alanı 62 m²/g'dan 247.60 m²/g'a çıkmıştır.

Literatürdeki benzer katalizörlerde elde edilen yüzey alanları, Co-B katalizör için 53 m²/g, Co-La-Zr-B katalizör için ise 138 m²/g olarak (Loghmani ve Shojaei, 2013), NiB katalizör için 44 m²/g (Singh ve Das 2017), FeB katalizör için 16.47 m²/g (Figen vd. 2018) olarak verilmiş olup bu çalışmada elde edilen katalizörler, yüksek yüzey alanlarına sahip olarak değerlendirilmiştir.

XPS tarama spektrumu kullanılarak B, Ni, Cl, O elementlerinin varlığı belirlenmiştir. Ni2p_{3/2}, Ni2p_{1/2} ve B1s piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 852.4eV, 872 eV ve 189.9 eV'dir. Bağlanma enerjileri, Ni₂B kataliz oluşumu için önerilen (eşitlik 4.2) reaksiyonun doğruluğunu teyit etmiştir.

KAYNAKLAR

- Acar, C. ve Dincer, I. 2019. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production*, 218, 835-849.
- Akbayrak, S., ve Özkar, S. 2018. Ammonia borane as hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18592-18606.
- Alpaydın, C., Gülbay, S., Colpan, C. 2020. A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45.10.1016/j.ijhydene.2019.02.181.
- Beaird, A., Davis A., Thomas ve Matthews, M. 2010. Deliquescence in the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Water Vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9596-9599.
- Bowman, B. ve Klebanoff, L. 2012. Historical Perspectives on Hydrogen, Its Storage, and Its Applications, In: *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. Klebanoff, L. (Ed.), CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton London, New York.
- Bozkurt, Y. 2005. Kömür ve kokların katalitik gazlaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 95, Ankara
- Chanchetti, L.F., Diaz, S.M.O., Milanez, D.H., Leiva, D.R., de Faria, L.I.L. ve Ishikawa, T.T., 2016. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (41), 18301-18310.
- Chen, Y., Jin, H. 2020. Fabrication of amorphous Co–Cr–B and catalytic sodium borohydride hydrolysis for hydrogen generation. *Journal of Materials Research*. 35. 1-8. 10.1557/jmr.2019.411.
- Chen, Y. ve Kim, H. 2008. Use of a nickel-boride–silica nanocomposite catalyst prepared by in situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. *Fuel Processing Technology*, 89(10), 966-972.
- Diwan, M., Hanna, D. ve Varma, A. 2010. Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 35(2), 577–584.
- Doydum, H. E. 2018. Amonyum boran kompozitlerinin hidrojen üretimi amacıyla termoliz özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bilim Dalı, 140, İstanbul.
- Duman, S., Özkar, S. (2018). Ceria supported manganese(0) nanoparticle catalysts for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(32), 15262-15274.
- Dye, J.L., K.D. Cram, S.A. Urbin, M.Y. Redko, J.E. Jackson, M. Lefenfeld. 2005. Alkali metals plus silica gel: powerful reducing agents and convenient hydrogen sources. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(26), 9338–9339.
- EİGM. 2020. Web Sitesi: <http://www.yegm.gov.tr/teknoloji/hidrojen.aspx>: 21.01.2020.

- Figen, A. K., Taşçi, K., Filiz, B. C. 2018. Synergetic Effect of Sodium Borohydride Addition in Ammonia Borane Hydrolysis Reaction Mechanism and Kinetics. *Kinetics and Catalysis*, 59(2), 128-135.
- Harris, N., 2019. Green Chemistry Scientific e-Resources.
- Hannauer, J., Demirci, U. B., Geantet, C., Herrmann, J. M., ve Miele, P. 2011. Enhanced hydrogen release by catalyzed hydrolysis of sodium borohydride–ammonia borane mixtures: A solution-state ^{11}B NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(9), 3809.
- Huang, Z., Wu, C., Chen, Y., Wang, X. 2012. The catalyst-free hydrolysis behaviors of $\text{NaBH}_4\text{--NH}_3\text{BH}_3$ composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(6), 2012, 5137-5142.
- Kim, Y., Yoon C.W., Han W.S., Kang S.O., Nam S.W. 2012. A portable power-pack fueled by carbonsilane-based chemical hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(4), 3319–3327.
- Kojima Y., Suzuki K.-I., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., Hayashi H. 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (10) 1029-1034.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto K., Kawai Y., Kimbara, M., Nakanishi H. Ve Matsumoto, S. 2004. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride. *J. Power Sources* 125(1), 22–26.
- Kong, V.C.Y., F.R. Foulkes, D.W. Kirk ve J.T. Hinatsu. 1999. Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* 24, 665–675.
- Lang, C., Jia, Y., Yao, X. 2020. Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage. *Energy Storage Materials*. 26, 290. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.01.010
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S ve Zecchina, A. 1997. Catalyst characterization: Characterization techniques. *Catalysis Today*, 34(4), 307-327.
- Liu, Q., Dong, X., Song, Y. ve Lin, W. (2009). Removal of CO from reformed fuels by selective methanation over Ni-B-Zr-O δ catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(2), 173-178.
- Loghmani, M. H. ve Shojaei, A. F. 2013. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co–La–Zr–B nano particles as novel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10470-10478.
- Marrero-Alfonso, E.Y., A.M. Beaird, T.A. Davis ve M.A. Matthews. 2009. Hydrogen generation from chemical hydrides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(8), 3703–3712.
- Matthews, M. A., Beaird, A. M., Liu, H., Boyd, C. M., 2011. Vapor phase batch hydrolysis of NaBH_4 at elevated temperature and pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6472-6477

- McNaught, A.D ve Wilkinson, A. 1997. Compendium of Chemical Terminology, Blackwell Science, Oxford.
- Moller, T., Jemsem, R., Akiba, E. ve Li, H. 2017. Hydrogen-A Sustainable Energy Carrier. Progress in Natural Science: Materials International, 27(1), 34-40.
- Muir, S.S. ve Yao, X. 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems. Int. J. Hydrogen Energy 36(10) 5983–5997.
- Murugesan, S., Subramanian V. 2009. Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices. Journal of Power Sources, 187(1), 216-223.
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Sodiumborohydride, CID=4311764, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-borohydride>, Erişim Tarihi: 20.01.2020
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ammonia Borane, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonia-borane>, Erişim Tarihi: 20.01.2020
- Özgür, D. 2014. Amonyak boran sentezi, dehidrojenasyonu ve kinetik parametrelerin belirlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Özğür, D.O., Şimşek, T., Ozkan, G., Akkuş, M.S. Ozkan, G. 2018. The hydrolysis of ammonia borane by using amberlyst-15 supported catalysts for hydrogen generation. International Journal of Hydrogen Energy, 43(23), 10765-10772.
- Öztürk, M., Özek, N. Ve Yüksel, Y. 2010. Doğalgazdan hidrojen üretilmesi ve salınan karbondioksitin tutulması. SDU International Technologic Science, 2 (3), 1-13.
- Palmer, D. (1997). "Hydrogen in the Universe". NASA.
- Pant, K. K., Gupta, R. B. 2009. Hydrogen storage in carbon materials, In: Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage. Gupta, R. B.. (Ed.), 409-419, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton London, New York.
- Petrovic, J. ve G. Thomas. 2010. Web Sitesi: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f9/aluminum_water_hydrogen.pdf
- Retnamma, R., Novais, A.Q. ve Rangel C.M. 2011. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: a review. Int. J. Hydrogen Energy 36(16), 9772–9790.
- Royal Society of Chemistry. 2020. Web Sitesi: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>: 21.01.2020.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C. Ve Finholt, A.E. 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. J. Am. Chem. Soc., 75(19), 215-219.

- Singh, P. K., Das, T. 2017. Generation of hydrogen from NaBH₄ solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (49), 29360- 29369
- Soltani, M., Zabihi, M. 2020. Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(22), 12331–12346. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.02.203
- Subramani, V., Pradeepkumar, S. Zhang, L., Liu, K. 2010. Catalytic Steam Reforming Technology for the Production of Hydrogen and Syngas, p: 14-126, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies* Edited by Liu, K., Song, C., Subramani, V., Wiley.
- Teprovich, J.A., Motyka T. ve Zidan R. 2012. Hydrogen system using novel additives to catalyze hydrogen release from the hydrolysis of alane and activated aluminum. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(2), 1594–1603.
- Wang, Y., Lu, Yunshu W., Dan S., Wu C., Zhang, K., Liu, H., Xin, S. 2016. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using nanostructured NiB catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 16077-16086.
- Wang, Y., Meng, W., Wang, D., Li, G., Shiwei, W., Cao, Z., Zhang, K., Wu, C., Liu, S. 2017a. Nanostructured thin-film Co–B catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 95 (1-2), 137-143.
- Wang M.C., Ouyang L.Z., Liu J.W., Wang H., Zhu M. 2017b. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis accelerated by zinc chloride without catalyst: A kinetic study. *Journal of Alloys and Compounds*, 717, 48-54.
- Weng B., Wu Z., Li Z., Yang H. 2012. Hydrogen generation from hydrolysis of NH₃BH₃/MH (M = Li, Na) binary hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(6), 5152–5160.
- Wu, C., Bai, Y., ve Wu, F. 2008. Fast hydrogen generation from NaBH₄ solution accelerated by ferric catalysts. *Materials Letters*, 62(27), 4242-4244.
- Xu, Y., Wu, C., Chen, Y., Huang, Z., Luo, L., Wu, H., & Liu, P. (2014). Hydrogen generation behaviors of NaBH₄–NH₃BH₃ composite by hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 261, 7-13.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M. Ve Maddy, J. 2016. The Survey of Key Technologies in Hydrogen Energy Storage. *International Journal of Hydrogen*, 41(33), 14535–14552.
- Zhang, L., Zhou, L., Yang, K., Gao, D., Huang, C., Chen, Y., Xia, Q. 2016. Pd Ni nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 87-95.
- Zhu, L., Swaminathan V., Gurau B., Masel R.I. ve Shannon M.A. 2009. An onboard hydrogen generation method based on hydrides and water recovery for micro-fuel cells. *J. Power Sources* 192(2), 556–561.

EKLER

EK 1 Deneylerde Kullanılan Madde Miktarlarının Hesaplanması

EK 2 Verim Hesaplama

EK 3 Aktivasyon Enerjisi Hesaplama

EK 1 DeneYlerde Kullanılan Madde Miktarlarının Hesaplanması

DeneYlerde kullanılacak madde miktarları hesaplanırken, açığa çıkacak hidrojenin hacminden yola çıkılmıştır. Her mol oranı için hidroliz sonucunda 40 mL teorik hidrojen hacmini sağlayacak H₂ miktarı ideal gaz denklemi kullanılarak, 1,51 mmol olarak hesaplanmıştır. Buna göre sodyum borhidrür ve amonyak boran miktarları hesaplanmıştır. Örneğın NaBH₄/NH₃BH₃ mol oranı 4 olan karışım için, kullanılacak NaBH₄ molü 4x, kullanılacak NH₃BH₃ molü x; açığa çıkacak hidrojen molü NaBH₄ için 16x, açığa çıkacak hidrojen molü NH₃BH₃ için 3x, her iki reaktiften açığa çıkacak teorik hidrojen molü ise 19x'tir. Buna göre reaktif miktarları mmol olarak hesaplanmıştır. Sonrasında NaBH₄ ve NH₃BH₃ moleköl kütleleri kullanılarak, hidroliz için gerekli reaktif miktarları kütlece hesaplanmıştır.

Hidroliz Reaksiyonu madde miktarları

Reaktif	Hidroliz reaksiyonu	Reaktif karışımındaki mol oranı	Açığa çıkacak H ₂	Hidroliz reaksiyonu için reaktif miktarı (mmol)	Molekül Kütleli g/mol	Hidroliz reaksiyonu için reaktif miktarı (mg)
NaBH ₄	NaBH ₄ + 2H ₂ O → NaBO ₂ + 4H ₂	4x	16x	0.32	37.83	11.99
NH ₃ BH ₃	NH ₃ BH ₃ + 2H ₂ O → NH ₄ BO ₂ + 3H ₂	1x	3x	0.08	30.87	2.44

Katalizör Hazırlama Reaksiyonu Madde Miktarları

Hidroliz reaksiyonu için reaktif miktarı (mg)	Katalizörün kütlece yüzdesi	Gereken katalizör kütlesi (mg)
11.99	20	2.40

Hazırlanan Çözeltilerin Derişimleri

Bileşik	Saflık Derecesi (kütlece %)	Hazırlanan Stok Çözelti Derişimi (M)
NiCl ₂ .6H ₂ O	%99	0,0085
SnCl ₄	%99	0,0008
ZrCl ₄	%99	0,0005

Madde Miktarları (Ni-B)

	NaBH ₄ (g) (1)	NaBH ₄ (g) (2)	NH ₃ BH ₃ (g) (3)	NiCl ₂ .6H ₂ O (mL)
Saf NaBH ₄	0.0034	0.01423	-	5.21
Saf NH ₃ BH ₃	0.0034	-	0.0155	5.21
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 2	0.0024	0.01035	0.0042	3.79
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4	0.0028	0.0120	0.0024	4.39
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 8	0.0031	0.0130	0.0013	4.77

Madde miktarları (Ni-B-Zr)

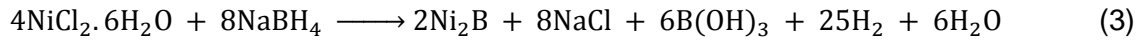
	NaBH ₄ (g) (1)	NaBH ₄ (g) (2)	NH ₃ BH ₃ (g) (3)	ZrCl ₄ (mL)	NiCl ₂ .6H ₂ O (mL)
Saf NaBH ₄	0.0030	0.0140	-	5.84	4.69
Saf NH ₃ BH ₃	0.0030	-	0.0155	5.84	4.69
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 2	0.0022	0.0104	0.0042	4.25	3.41
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4	0.0025	0.0120	0.0024	4.91	3.95
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 8	0.0027	0.013	0.0013	5.33	4.29

Madde miktarları (Sn-Ni-B)

	NaBH ₄ (g) (1)	NaBH ₄ (g) (2)	NH ₃ BH ₃ (g) (3)	SnCl ₄ (mL)	NiCl ₂ .6H ₂ O (mL)
Saf NaBH ₄	0.0030	0.0140	-	2.83	4.69
Saf NH ₃ BH ₃	0.0030	-	0.0155	2.83	4.69
NaBH ₄ /NH ₃ BH ₃ mol oranı 4	0.0025	0.0120	0.0024	2.38	3.95

EK 2 Verim Hesaplama

Hidrojen verimi hesaplanırken, teorik olarak açığa çıkacak hidrojen hacmi, aşağıdaki eşitliklere ve Ek 1'e göre belirlenmiştir.



NiB Katalizör

Teorik H ₂ hacmi (mL)	
katalizör oluşumu	6
hidroliz	40
toplam	46

$$\text{Verim (\%)} = \frac{V_{\text{H}_2, \text{Deneysel}}}{V_{\text{H}_2, \text{Teorik}}} \times 100 \quad (4)$$

Verim, eşitlik (4) kullanılarak iki şekilde hesaplanmıştır. İlk olarak in situ katalizör oluşumunda açığa çıkan hidrojen ve sonrasında hidrolizde açığa çıkan hidrojen hacminin toplamı dikkate alınmıştır. Bu durumda $V_{(\text{H}_2, \text{teorik})}$ değeri, 46 mL olmuştur. Bu durumda, $V_{(\text{H}_2, \text{deneyssel})}$ değeri de aynı şekilde, in situ katalizör oluşumu ve hidroliz reaksiyonlarının toplam değeridir. Zamana bağlı olarak açığa çıkan hidrojen miktarı deney esnasında kaydedilmiştir. Hesaplanan verim, tüm işlemin toplam verimidir.

İkinci hesaplamada ise, sadece hidrolizde açığa çıkan hidrojen hacmi dikkate alınmıştır. Bu durumda $V_{(\text{H}_2, \text{teorik})}$ değeri, 40 mL olmuştur. Bu durumda $V_{(\text{H}_2, \text{deneyssel})}$ değeri, in situ katalizör oluşumu tamamlandıktan sonra hidrolizin başlamasından itibaren açığa çıkan hidrojen hacimlerinin deney esnasında kaydedilmesiyle elde edilmiştir. Hesaplanan verim, hidroliz işleminin verimi olmuştur.

EK 3 Aktivasyon Enerjisi Hesaplama

5.8.1.'de incelenen Ni-B-Zr katalizör ile gerçekleştirilen deneylerin kinetik analizinin detayları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

25°C sıcaklıkta NaBH₄ hidroliz reaksiyonu

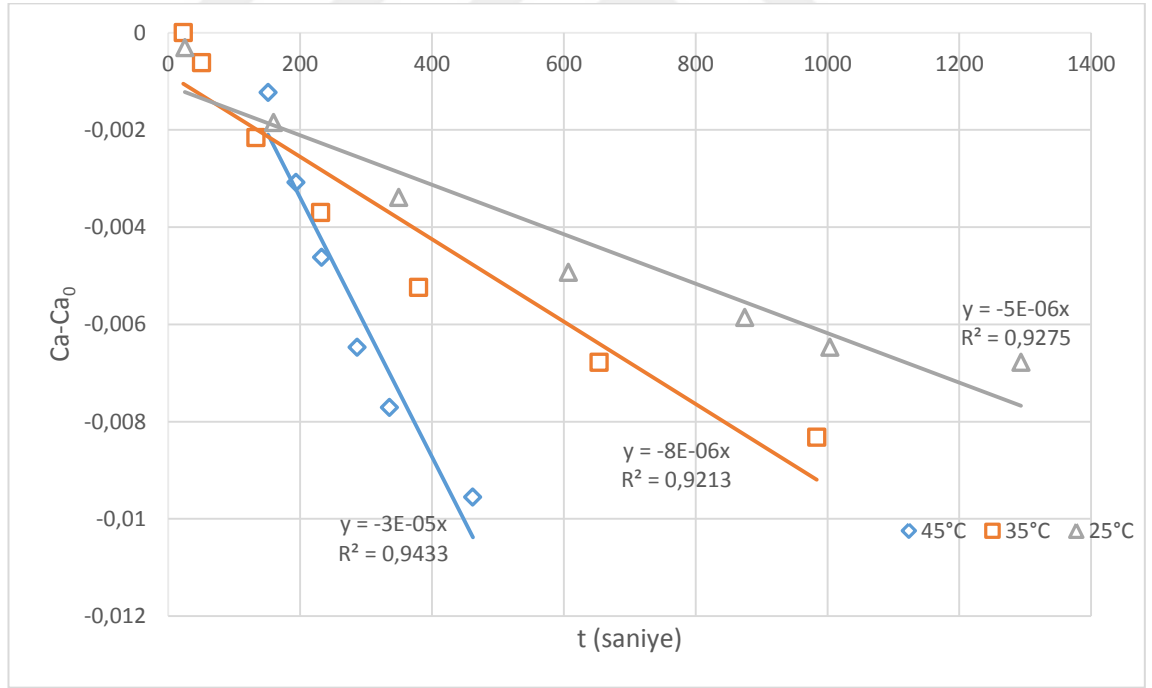
t (sn)	n H ₂ (mmol)	n NaBH ₄ (mmol)	NaBH ₄ derişimi (Ca) (mmol/mL)	ln(Ca)	ln(Ca ₀)	ln (Ca)-ln(Ca ₀)
0	0	0.38	0.01	-4.38	-4.38	0.00
25.19	0.93	0.14	0.00	-4.40	-4.38	-0.02
159.81	5.91	-1.10	-0.04	-4.54	-4.38	-0.16
349.63	12.93	-2.86	-0.10	-4.69	-4.38	-0.32
606.92	22.45	-5.24	-0.17	-4.88	-4.38	-0.50
874.55	32.35	-7.71	-0.26	-5.01	-4.38	-0.63
1003.90	37.14	-8.91	-0.30	-5.10	-4.38	-0.73
1293.73	47.86	-11.59	-0.39	-5.16	-4.38	-0.78
1656.02	61.26	-14.94	-0.50	-5.16	-4.38	-0.78

35°C sıcaklıkta NaBH₄ hidroliz reaksiyonu

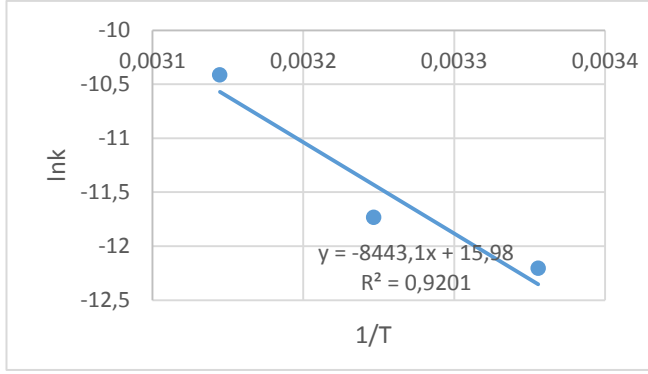
t (sn)	n H ₂ (mmol)	n NaBH ₄ (mmol)	NaBH ₄ derişimi (Ca) (mmol/mL)	ln(Ca)	ln(Ca ₀)	ln (Ca)-ln(Ca ₀)
0.00	0.00	0.38	0.01	-4.38	-4.38	0.00
22.71	0.00	0.38	0.01	-4.43	-4.38	-0.05
50.55	0.07	0.36	0.01	-4.57	-4.38	-0.19
133.13	0.26	0.31	0.01	-4.73	-4.38	-0.35
231.04	0.44	0.27	0.01	-4.92	-4.38	-0.54
379.92	0.63	0.22	0.01	-5.16	-4.38	-0.78
653.70	0.81	0.17	0.01	-5.47	-4.38	-1.09
983.70	1.00	0.13	0.00	-5.47	-4.38	-1.09

45°C sıcaklıkta NaBH₄ hidroliz reaksiyonu

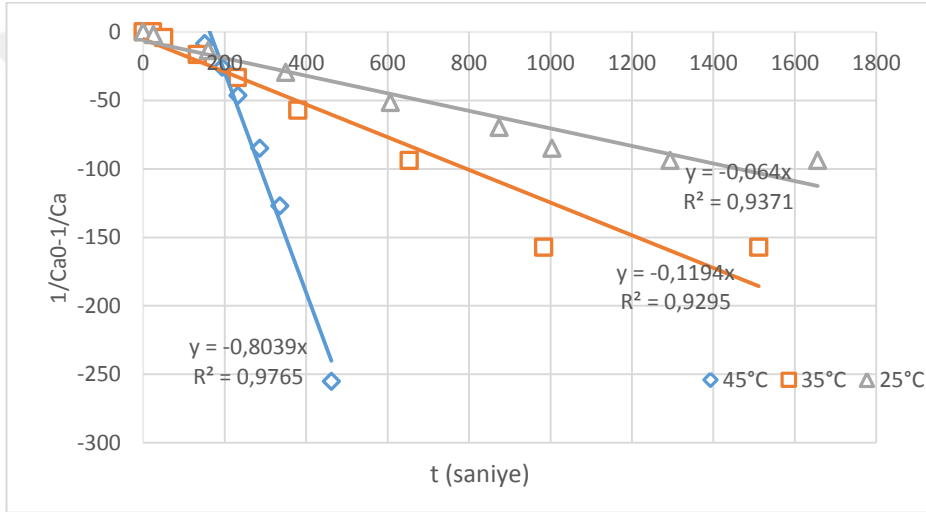
t (sn)	n H ₂ (mmol)	n NaBH ₄ (mmol)	NaBH ₄ derişimi (Ca) (mmol/mL)	ln(Ca)	ln(Ca ₀)	ln (Ca)-ln(Ca ₀)
0	0	0.3763	0.0125	-4.38	-4.38	0
42.46	0.0370	0.3670	0.0122	-4.40	-4.38	-0.02
115.17	0.0370	0.3670	0.0122	-4.40	-4.38	-0.02
151.50	0.1480	0.3393	0.0113	-4.48	-4.38	-0.10
194.03	0.3699	0.2838	0.0095	-4.66	-4.38	-0.28
232.73	0.5549	0.2375	0.0079	-4.84	-4.38	-0.46
286.58	0.7769	0.1820	0.0061	-5.10	-4.38	-0.73
335.64	0.9249	0.1450	0.0048	-5.33	-4.38	-0.95
462.13	1.1468	0.0896	0.0030	-5.81	-4.38	-1.44



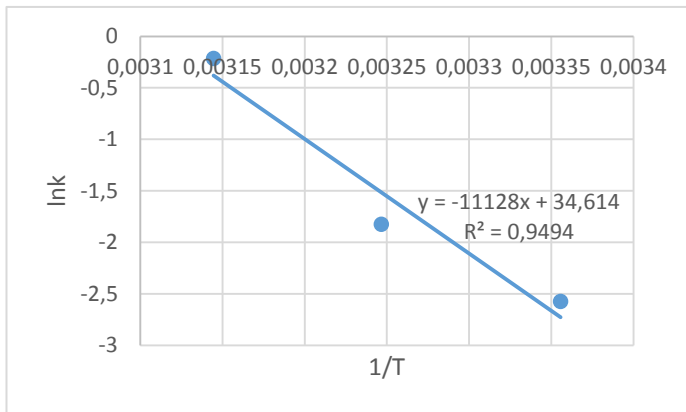
NaBH₄ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (25°C, 35°C, 45°C) ($\alpha=0$)



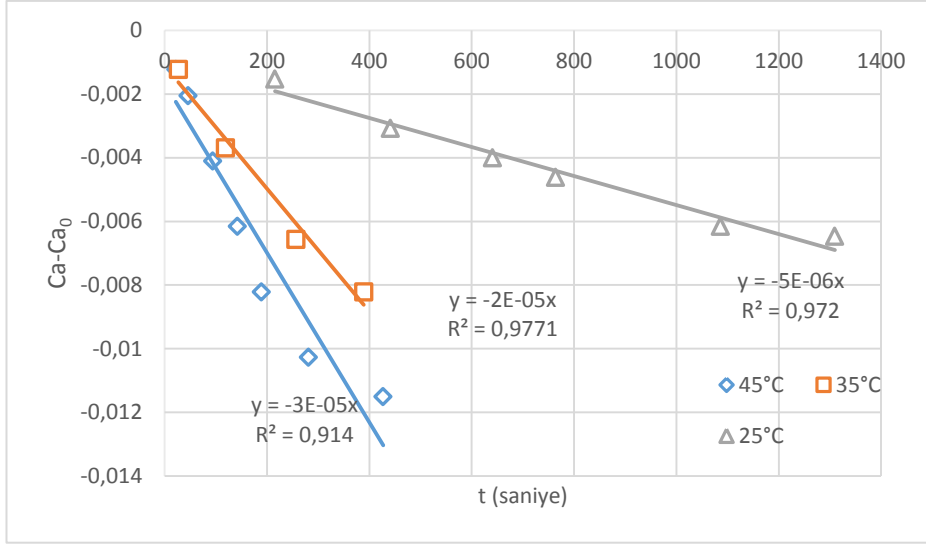
NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği ($\alpha=0$)



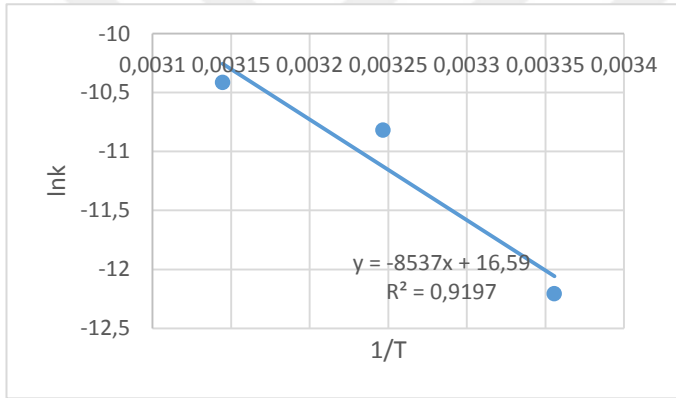
NaBH_4 hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (25°C, 35°C, 45°C) ($\alpha=2$)



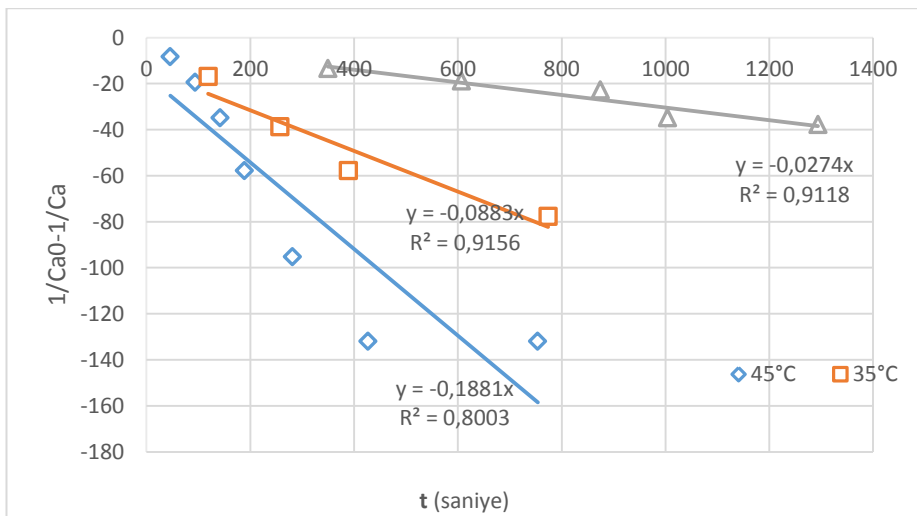
NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği ($\alpha=2$)



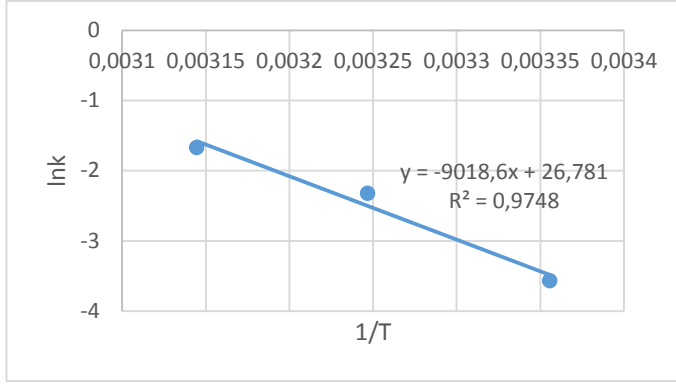
NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (25°C, 35°C, 45°C) ($\alpha=0$)



NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği ($\alpha=0$)



NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonu k değerinin hesaplanması (25°C, 35°C, 45°C) ($\alpha=2$)



NH_3BH_3 hidroliz reaksiyonu için Arrhenius grafiği ($\alpha=2$)



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deniz LİM

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 12.11.1991

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Gazi Anadolu Lisesi (2009)

Lisans : ODTÜ, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2016)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2017 –Ekim 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

TÜRKSMMD (2019-) Sınai Mülkiyet Danışmanı

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Tam Metni Basılan Bildiriler

Deniz Lim, Gülay Özkan, Göksel Özkan, Hydrogen Generation from Sodium Borohydride, Ammonia Borane and Their Mixtures Using Ni-B-Zr In situ Catalyst 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2019), (24-26 Haziran 2019) Trakya Üniversitesi, Edirne