

**KİMYASAL HİDRİTLERDEN YÜKSEK KİNETİKLİ
HİDROJEN ÜRETİMİ**

RAMİS BERKAY SERİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MİKRO VE NANOTEKNOLOJİ**

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2014

ANKARA

Fen Bilimleri Enstitü onayı

Prof. Dr. Osman EROĞUL

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Anabilim Dalı Başkanı

Ramis Berkay Serin tarafından hazırlanan Kimyasal Hidritlerden Yüksek Kinetikli Hidrojen Üretimi adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet SANKIR

Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU

Üye : Doç. Dr. Derek BAKER

Üye : Doç. Dr. Mehmet SANKIR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ramis Berkay SERİN

Üniversitesi : TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Enstitüsü : Fen Bilimleri
Anabilim Dalı : Mikro ve Nanoteknoloji
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet SANKIR
Tez Türü ve Tarihi : Yüksek Lisans – Aralık 2014

RAMİS BERKAY SERİN

KİMYASAL HİDRİTLERDEN YÜKSEK KİNETİKLİ HİDROJEN ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada ilk defa, dakikada 1 veya 2 normal litre hidrojen üretim hızını elde edecek şekilde hesaplanan sodyum bor hidrür çözeltisi reaktöre aktararak üretilen hidrojenin üretim hızı dinamik olarak ölçülmüştür. Sodyum bor hidrür konsantrasyonunun hız denklemi üzerindeki etkisinin yanı sıra kritik katalizör konsantrasyonu ve katalizör miktarının hız ile ilişkisini araştırmak için 3 farklı katalizör (demir, platin ve rutenyum katalizörleri) kullanılmıştır. Öte yandan hidrojen üretimi alanında alaşımlar araştırılmış olup, ikili saçtırma tekniği kullanılarak farklı kompozisyonlarda rutenyum (Ru) ve bakır (Cu) ikili alaşımları hazırlanmıştır. Alaşımdaki Cu seçimli aşındırma yöntemiyle uzaklaştırılıp kanallı yapıda gözenekli morfoloji elde edilmiştir. Katalizör morfolojisi ve kimyasal yapısı sırasıyla SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. İkili saçtırma prosesi için kaplama zamanı ve gücü, asit konsantrasyonu ve seçimli aşındırma prosesi süresinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi üzerinde çalışılmıştır. Ek olarak uzun süreli katalitik aktivite performansları araştırılmıştır. Son olarak katalizör kullanmadan kimyasal hidrit ve farklı asitler kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal hidritlerden hidrojen üretimi, katalizör, ikili saçtırma, seçimli aşındırma, asitten hidrojen üretimi

University : TOBB Economics and Technology University
Institute : Institute of Natural and Applied Sciences
Science Programme : Micro and Nanotechnology
Supervisor : Associate Professor Dr. Mehmet SANKIR
Degree Awarded and Date : M.Sc. – December 2014

RAMİS BERKAY SERİN

**HYDROGEN GENERATION FROM CHEMICAL HYDRIDES WITH HIGH
KINETICS**

ABSTRACT

In this study, for the first time, hydrogen generation rate was dynamically measured by transferring calculated amount of sodium borohydride solutions to maintain 1 or 2 normal liters of hydrogen generation per minute. Three different catalysis as iron, platinum and ruthenium were used in order to investigate the critical catalysis concentration, catalyst amount and rate relation and as well as the influence of the sodium borohydride concentration on the rate equations. On the other hand alloys were also investigated in the area of hydrogen generation. Therefore, ruthenium (Ru) and copper (Cu) binary alloys with various compositions were prepared by using “co-sputtering” technique. Cu in the alloys were selectively dealloyed and a channel like porous morphology was obtained. Catalyst morphology and chemical structure were characterized by SEM and EDX, respectively. Effect of sputtering time and power during alloying and acid concentration and dealloying time during dealloying processes on the hydrogen generation rate have been studied. Additionally, long term performances of the catalytic activity have been investigated. At last but not least, catalyst free hydrogen generation has been studied by reacting chemical hydrides and various acids.

Keywords: Hydrogen generation from chemical hydrides, catalyst, co-sputtering, dealloying, hydrogen generation from acid

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığı görevini üstlenerek, 112M474 no'lu "Elektrikli Araçlar İçin Kimyasal Hidritler ile Yüksek Kinetikli Hidrojen Gazı Elde Eden Kartuş Sistemi Üretilmesi" isimli projede yer almamı sağlayan, tez çalışmalarım süresince yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve çalışmalarım için gerekli laboratuvar ortamını sağlayan hocam Doç. Dr. Mehmet Sankır' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen ve çalışmalarım için gerekli laboratuvar ortamını sağlayan hocam Doç. Dr. Nurdan Demirci Sankır' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yanımda olan, bilgi, gülyüz ve yardımlarını esirgemeyen başta Levent Semiz olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Varlığı her zaman bana güç veren aileme teşekkür ederim.

Yer aldığım 112M474 no'lu "Elektrikli Araçlar İçin Kimyasal Hidritler ile Yüksek Kinetikli Hidrojen Gazı Elde Eden Kartuş Sistemi Üretilmesi" isimli projeye desteklerinden ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi almak için gerekli burs imkanlarını sunan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi' ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
KISALTMALAR	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvi
1. KİMYASAL HİDRİTLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ.....1	
1.1 Hidrojene Genel Bakış.....1	
1.2. Hidrojen Üretimi.....3	
1.2.1 Ölçüm Teknikleri.....3	
1.2.2 Reaksiyonlar.....5	
1.2.3 Hız ve Verim Hesaplamaları.....9	
1.3. Katalizör Çeşitleri ve Morfolojileri.....12	
1.3.1 Toz Katalizörler.....12	
1.3.1.1 Mono metalik Ni(0).....13	
1.3.1.2 Monometalik Co-P.....13	
1.3.1.3 Monometalik CoO.....14	
1.3.1.4 Monometalik Cu.....14	
1.3.1.5 Bi metalik Pt-Ru.....14	

1.3.1.6 Bi metalik Co-Co ₂ B ve Ni-Ni ₃ B.....	15
1.3.1.7 Bimetalik Pt _x Ni _{1-x}	15
1.3.1.8 Üçlü Yapıda Pd-Ni-B Nano kümeler.....	16
1.3.1.9 Dörtlü Yapıda Co-La-Zr-B.....	16
1.3.1.10 Dörtlü Yapıda Co-Mo-Pd-B.....	17
1.3.2 Destek Alttaş Yapıya Sahip Katalizörler.....	17
1.3.2.1 Mezo Gözenekli Silika Üzerine Kobalt.....	17
1.3.2.2 Karbon Üzerine Kobalt.....	19
1.3.2.3 Oksit Bileşikler Üzerine Kobalt (TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CeO ₂).....	20
1.3.2.4 Polimerler Üzerine Kobalt.....	20
1.3.2.5 Polimer Üzerine Co(II)-Cu(II).....	21
1.3.2.6 Polimer Üzerine Ni.....	21
1.3.2.7 Pd Aktif edilmiş TiO ₂ Üzerine Co-Ni-P.....	21
1.3.2.8 Karbon Üzerine Ni ₃ B.....	22
1.3.2.9 Ni-Ru Nanokompozit.....	22
1.3.2.10 Karbon Üzerine Pt.....	23
1.3.2.11 TiO ₂ Üzerine Pt.....	23
1.3.2.12 Karbon Üzerine Rutenyum.....	23
1.3.2.13 Aktif Edilmiş Karbon, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ve CeO ₂ Üzerine Ru.....	24

1.3.2.14 Alümina, Karbon ve Silika Üzerine Soy Metal (Ru, Rh, Pd, Pt, Au) Nano kümeler.....	25
1.3.2.15 Karbon Nanotüpler Üzerine PtPdRu.....	25
1.3.3 Gözenekli Yapı ve Film Destek Yapılar.....	26
1.3.3.1 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Fe-Co-B.....	26
1.3.3.2 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Co-B.....	26
1.3.3.3 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Ni-B.....	27
1.3.3.4 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Mg, Al.....	27
1.3.3.5 Ni Gözenekli Yapı Üzerine FeB.....	28
1.3.3.6 Cu Plaka Üzerine Co-Ni-P.....	28
1.3.3.7 Cu Plaka Üzerine Co-W-P.....	29
1.3.3.8 Karbon Kumaş Üzerine Fe-B.....	29
1.3.3.9 Cu Folyo Üzerine Cu Film.....	29
1.3.3.10 Co-B Film.....	30
1.3.3.11 Teflon TM veya Asimetrik Membran Üzerine Seçimli Olarak Aşındırılarak Elde Edilmiş Değerli Metaller.....	30
1.4 Reaksiyonların Kinetiği ve Modeller.....	33
1.4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik Model.....	33
1.4.2 Birinci Dereceden Kinetik Model.....	35
1.4.3 Langmuir- Hinshelwood Modeli.....	37

2. TOZ YAPIDA KATALİZÖR KULLANARAK YÜKSEK KİNETİKLİ HİDROJEN ÜRETİMİ.....	42
2.1 Giriş.....	42
2.2 Materyal ve Yöntem.....	42
2.3 Sonuçlar ve Tartışmalar.....	43
3. SEÇİMLİ AŞINDILMIŞ RUTENYUM-BAKIR ALAŞIMINDAN YÜKSEK HIZDA HİDROJEN ÜRETİMİ.....	55
3.1 Giriş.....	55
3.2 Materyal ve Yöntem.....	56
3.3 Sonuçlar ve Tartışmalar.....	57
4. KATI VE SIVI ASİTLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ.....	65
4.1 Giriş.....	65
4.2 Materyal ve Yöntem.....	65
4.3 Sonuçlar ve Tartışmalar.....	66
6. DEĞERLENDİRME.....	83
7. KAYNAKLAR.....	85
8. ÖZGEÇMİŞ.....	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Sodyum bor hidrür çözeltisinden hidrojen gazı üretiminin doğrusal yaklaşımı kullanılarak elde edilen bazı hız verisi.....	48
Çizelge 2.2. Gerçekte gözlemlenen deneysel verilere karşı başlangıç hidrojen üretim hızından oluşturulan doğrusal yaklaşım.....	51
Çizelge 2.3. Katalizörlerin hidrojen gazı üretim verimleri.....	54
Çizelge 3.1. Saf haldeki, aşındırma işlemi sonrası(30, 60, 75, 90, 105, 120 dakika) ve NaBH ₄ deneyi sonrası Ru ve Cu içerikleri.....	61
Çizelge 4.1. Deney kapsamında kullanılan asitler ve asitlere ait hacim, kütle, mol sayısı ve konsantrasyon değerleri.....	67
Çizelge 4.2. Oksalik asit, sitrik asit ve pentanoik aside ait K _a ve pK _a değerleri.....	70
Çizelge 4.3. Sülfürik asit ile yapılan deney verileri.....	75
Çizelge 4.4. Borik asit ve demir katalizörü ile birlikte yapılan deney verileri.....	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bazı hidritlerin hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunlukları.....	2
Şekil 1.2. a) kütleli; b) hacimsel c) debimetre sistemleri içeren hidrojen üretim ve ölçüm sistemleri.....	5
Şekil 1.3. (a) Kaplanmamış ve (b) Co-B kaplanmış gözeneksiz silica.....	25
Şekil 1.4. (a) Kaplanmamış Ni gözenekli yapı ve (b) Ni-B kaplanmış Ni gözenekli yapı.....	27
Şekil 1.5. Eklemsi ve nanoçiçek morfolojisine sahip yapıların SEM: (a-c) sırasıyla 150 W, 300 W ve 400 W kaplanmış alaşım halindeki örnekler; (d-f) seçimli aşındırılmış örnekler; (g-i) seçimli aşındırılmış ve NaBH ₄ işlemi uygulanmış örnekler; (j-k) 300 W ile asimetrik membran üzerinde oluşturulan alaşımın seçimli aşındırılmış ve NaBH ₄ işlemi uygulanmış hali.....	31
Şekil 1.6. Farklı katalizör sistemlerine ait hidrojen üretim performansları.....	32
Şekil 1.7. Farklı katalizörlere sahip hidrojen üretim sistemlerinin Arrhenius grafikleri.....	33
Şekil 1.8. Farklı sıcaklıklar a) 10°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 60°C için çizilen zamana karşı $C_{(NaBH_4)0} - C_{(NaBH_4)t}$ grafikleri.....	35
Şekil 1.9. 22°C ve 80°C sıcaklıkları arasında zamana karşı çizilen $\ln(C_{(NaBH_4)0}/C_{(NaBH_4)t})$ grafikleri.....	37
Şekil 1.10. 30°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C sıcaklıklar için zamana karşı çizilen $\ln(C_{(NaBH_4)0} - C_{(NaBH_4)t}) + (1/K)\ln(C_{(NaBH_4)0} - C_{(NaBH_4)t})$ grafikleri.....	40
Şekil 2.1. Hidrojen gazının üretim hızının dinamik olarak ölçümü için deneysel sistem.....	43
Şekil 2.2. Platin katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi.....	45
Şekil 2.3. Demir katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise gerçekteki deneysel veriler.....	46

Şekil 2.4. Platin katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise deneysel veriler.....	49
Şekil 2.5. Rutenyum-Platin katalizör miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise deneysel veriler.....	50
Şekil 2.6. Sodyum bor hidrür konsantrasyonunun hidrojen gazı üretim hızı üzerindeki etkisi: İki farklı bölge mümkündür. Birinci bölgede hız sodyum bor hidrür konsantrasyonuna bağlıken, ikinci bölgede hız sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsızdır.....	52
Şekil 3.1. Hidrojen üretim ve ölçüm sistemi.....	57
Şekil 3.2. Cu kaplama gücünün hidrojen üretim hızına etkisi.....	58
Şekil 3.3. Asit konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi.....	59
Şekil 3.4. Aşındırma süresinin hidrojen üretim hızına etkisi.....	60
Şekil 3.5. Kaplama zamanının hidrojen üretim hızına etkisi.....	62
Şekil 3.6. 1500 dakika süresince yapılan hidrojen üretim performansı.....	63
Şekil 3.7.a Saf haldeki ve aşındırma işlemi sonrası filmlerin SEM yüzey görüntüleri (Ru kaplama gücü: 50 W, Cu kaplama gücü: 30, 50, 100, 200 W).....	64
Şekil 3.7.b Aşındırma işlemi NaBH_4 deneyi uygulanmış filmin SEM kesit görüntüsü (Ru kaplama gücü: 50 W, Cu kaplama gücü: 200 W).....	64
Şekil 4.1. Deney kapsamında kullanılan asitlere ait üretilen toplam hidrojen gazı hacimlerinin zamanla değişim grafikleri.....	68
Şekil 4.2. Oksalik asitle yapılan deneyden elde edilen iki farklı bölgeye sahip hidrojen gazı üretim hızının zamanla değişim grafiği.....	69
Şekil 4.3. Oksalik asitle yapılan deneyden elde edilen iki farklı bölgeye sahip toplam hidrojen gazı hacminin zamanla değişim grafiği.....	69
Şekil 4.4. Sitrik asit, oksalik asit ve pentanoik aside ait hidrojen gazı üretim hızlarının kıyaslanması.....	71

Şekil 4.5. Formik asidin molaritesinin 6 katına çıkarılmasıyla birlikte oksalik asitle hidrojen gazı üretim hızlarının kıyaslanması.....	72
Şekil 4.6. Sülfürik asidin konsantrasyonundaki değişimin hidrojen gazı üretim hızına olan etkisi.....	73
Şekil 4.7. Sülfürik aside ait hidrojen gazı üretim hızı grafiği.....	74
Şekil 4.8. a) Sülfürik asit konsantrasyonunun hidrojen üretim hızındaki dalgalanmaya olan etkisi b) Manyetik karıştırıcı kullanmanın hidrojen üretim hızındaki dalgalanmaya olan etkisi.....	75
Şekil 4.9. Borik asit ile yapılan deneyde üretilen toplam hidrojen gazı hacmi ve üretim hızının zaman bağlı değişimlerinin tek bir grafikte gösterilmesi.....	77
Şekil 4.10. Değişen demir katalizörü miktarının hidrojen üretim hızına etkisi..... (Diğer parametreler sabit)	79
Şekil 4.11. Değişen borik asit miktarının hidrojen üretim hızına etkisi..... (Diğer parametreler sabit tutulmuştur.)	80
Şekil 4.12. Değişen sodyum bor hidrür miktarının hidrojen üretim hızına etkisi (Diğer parametreler sabit tutulmuştur).....	81
Şekil 4.13. Yalnız borik asit kullanılarak elde edilen hız grafiği ile borik asit ile birlikte demir katalizörünün kullanılmasıyla elde edilen hız grafiklerinin kıyaslanması.....	82

KISALTMALAR

Kisaltmalar

Açıklama

PTFE

Politetrafloroetilen

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

EDX

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

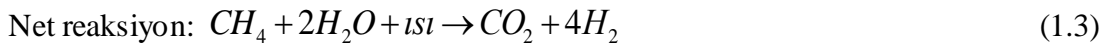
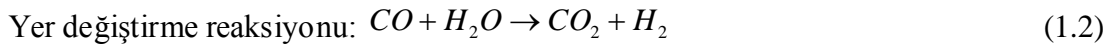
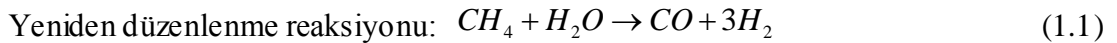
Simgeler	Açıklama
η	Hidrojen dönüşüm verimi

1. KİMYASAL HİDRİTLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ [1]

1.1 Hidrojene Genel Bakış

Hidrojen evrende en çok bulunan elementtir. Diğer yandan, hidrojen elementi tipik olarak doğada saf halde bulunmaz. Genel olarak su molekülü içinde oksijen atomu ile birlikte ya da karbon atomları birlikte ile hidrokarbon yapısında bulunabilir. Öte yandan, hidrojen birincil enerji kaynağı değil, temiz enerji taşıyıcısı olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle, hidrojen üretimi, yanma tepkimesi sonucu oluşan sera gazı emisyonu veya istenmeyen karbonlu bileşik oluşumuna neden olmaz [2]. Küresel ısınma problemini kontrol etme çabası ve artan enerji ihtiyacı talebine bağlı olarak, hidrojen son yıllarda kayda değer bir şekilde dikkat çekmektedir [3].

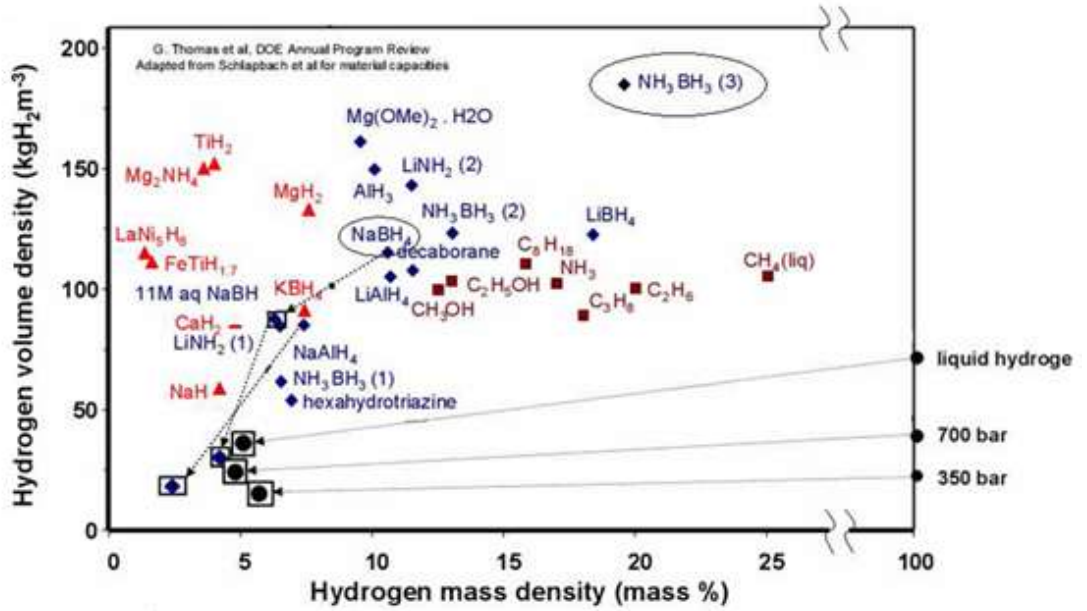
Hidrojen üretimi için katalitik düzenleme ile doğal gazdan, kömür gazlaştırma yöntemi, biyo kütle piroliz ve gazlaştırma yöntemi, kimyasal hidritlerin hidrolizi yöntemi gibi pek çok yöntem bulunmaktadır[4]. Bunlardan başka ayrıca, doğal gazdan buhar düzenleme yöntemi ile de hidrojen üretilebilir. Söz konusu yöntemde hidrojen üretimi için kullanılan ideal kimyasal bileşik metandır. Genellikle, doğal gaz buhar düzenleme prosesi iki basamaktan oluşur. Birinci basamak, doğal gaz reaksiyonunun yeniden düzenlenmesi, ikinci basamak ise yer değiştirme reaksiyonunu ifade etmektedir [3].



Hidrojen üretiminde kömür kullanıldığında ise; kömür, oksijen ve buhar gazlaştırıcı bölme içinde birlikte reaksiyona girerler. Üretilen gaz sonrasında; yer değiştirme, asit gaz giderme ve metanlaştırma gibi proseslerden geçer ve hidrojen gazı üretilir. Bu üretim yöntemi, çevresel etkiler düşünüldüğünde tercih edilen bir yöntem değildir.

Bunun yerine elektrolitik veya fotokatalitik suyun ayrıştırılması daha yaygın olarak çalışılmaktadır.

Hidrojen üretimi için diğer bir yaklaşım ise, NaBH_4 , NH_3BH_3 , NaAlH_4 , LiH , LiBH_4 , LiH , LiAlH_4 , NaH , KBH_4 gibi kimyasal hidritlerde bulunan hidrojenin kimyasal olarak hidrolizi ile serbest hale geçmesi yöntemidir. Kimyasal hidritler yüksek hacimsel hidrojen kapasitesi ve enerji yoğunluğu sunarlar [4]. Şekil 1.1, çeşitli kimyasal hidritlere ait hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunluğu değerlerini göstermektedir. Kimyasal hidritler ayrıca alkali çözeltilerde kararlı haldedir.



Şekil 1.1. Bazı hidritlerin hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunlukları [5]

Kimyasal hidritler içinde NaBH_4 ve NH_3BH_3 hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunluğunun yüksek olması sebebiyle en çok gelecek vaadeden bileşiklerdir [5]. Sodyum bor hidrür (NaBH_4) ayrıca ticari olarak en çok tercih edilen bileşiktir ve yanıcı olmaması, hidroliz reaksiyonu için geniş çalışma sıcaklığı aralığı olması, hidrojen üretim hızının kontrol edilebilir olması, zehirli olmaması ve yüksek hidrojen depolama kapasitesi gibi avantajları sayesinde sıklıkla kullanılmaktadır.

NaBH₄ bileşiminin hiroliz reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup ilgili hidrojen üretim reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.



Yukarıda yer alan reaksiyon katalizör varlığında gerçekleşmediğinde, hidrojen üretim hızı oldukça düşüktür (10 ml saf suda 1.2 mmol sodyum bor hidrür çözülerek hazırlanan çözelti kullanılarak ulaşılan üretim hızı ~0.6 mL.dak⁻¹ olarak rapor edilmiştir [6]). Reaksiyonu hızlandırmak ve böylece yüksek hızlarda hidrojen üretmek için soy metaller (Ru, Pt, Rh, Pd, Pt-Ru, Pt-Pd karışımı), soy metal olmayan geçiş metalleri ve ilgili bileşikler (Cu, Co, Ni, Co-B, Co-P-B, Co-W-B, Ni-SiO₂, Fe-Ni karışımı) gibi farklı katalizörler kullanılmaktadır[4].

Hidrojen, elektronik cihazlar, taşımacılık (uçak, otobüs, otomobil...) gibi pek çok farklı alandaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Hidrojen, yakıt pillerinde veya içten yanmalı motorlarda direkt olarak kullanılabilir. Yakıt pillerinin verimi içten yanmalı motor veriminden daha yüksek olduğu için hidrojenin yakıt pilinde kullanılması da uygundur [7]. Yakıt pili ulaşımında içten yanmalı motorlara iyi bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır [8,9]. Çünkü hava kirliliğine yol açan nedenlerin başında taşıtlar geldiği için hidrojen temiz enerji taşıyıcısı olarak önemli bir seçenektir. Yakıt pili ile çalışan taşıtlar sayesinde sera gazı salınımının önemli ölçüde azalacağına inanılmaktadır [3].

1.2. Hidrojen Üretimi

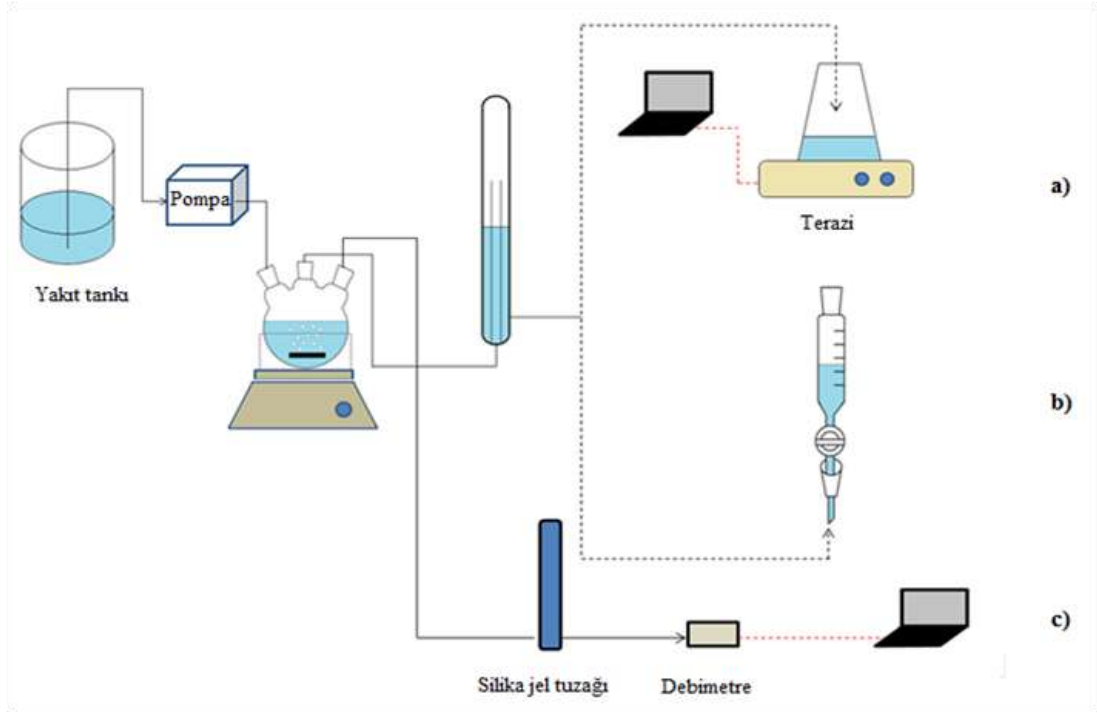
1.2.1 Ölçüm Teknikleri

Hidrojen üretimi için tasarlanan ölçüm sistemleri bazı temel bileşenleri içermektedir. Bu temel bileşenlerden bir tanesi genellikle paslanmaz çelik veya cam (tek veya üç boyunlu cam kap) malzemeden yapılan reaksiyon tankıdır [10, 11]. Herhangi bir farklı yapıya sahip katalizör reaksiyon tankı içerisine konulur [11, 12]. Genellikle, su içeren sodyum bor hidrür çözeltisi yakıt tankı içinde depo edilir, pompa aracılığıyla katalizör bulunan reaksiyon tankı içerisine gönderilir ve bu sayede hidrojen üretilir

[13]. Reaksiyon tankına gönderilen kimyasal hidrit çözeltisi besleme hızı ayarlanarak hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir. Bunu gerçekleştirmenin yollarından bir tanesi kimyasal hidrit çözeltisinin konsantrasyonunu değiştirmek, diğeri de pompalama hızını değiştirmektir [14]. Genel olarak, reaksiyon tankının sıcaklığını sabit tutmak için termostatik banyo kullanılır. Ayrıca reaksiyon tankının iç sıcaklığını ölçmek için termometre kullanılır [13]. Bazı hidrojen ölçüm sistemleri tasarımlarında basınç sensörü de kullanılmaktadır [15-17]. Söz konusu bu tasarımlarda, hidrojen üretim hızı, üretilen hidrojen gazının basıncı sensör yardımıyla ölçülerek hesaplanmaktadır. Hidrojen üretim ve ölçüm sistemlerindeki bir başka önemli bileşen ise reaksiyon tankı içinde bulunan katalizör ve kimyasal hidrit çözeltisini karıştırmak için kullanılan manyetik karıştırıcı sistemidir [18]. NaBH_4 ile katalizör varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu sonucu üretilen hidrojen gazından başka ısı ve yan ürün olarak NaBO_2 (sodyum meta borat) oluşur. Bu sebeple üretilen hidrojen gazını, oluşan yan ürün veya diğeri artık bileşenlerden ayırmak amacıyla genellikle ürün tankı mevcut bulunmaktadır [14]. Ayrıca, üretilen hidrojen gazını su buharından arındırmak için, hidrojen ölçüm aygıtına ulaşmadan önce silika jel kullanılan tuzaktan geçirilmektedir [19-22].

Hidrojen gazı üretim hızını ölçmek için belli bazı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden bir tanesi dijital gaz debimetre kullanmaktır [21,22]. Bu gaz debimetresi, kütle debimetresi [20, 23-27] ya da hacimsel debimetre olabilir [19,28]. Öte yandan yaygın olarak kullanılan ölçüm tekniği su-yerdeğiştirme yöntemidir. Bu yöntemde, reaksiyon tankının çıkışı, ters çevrilmiş büret ya da “U borusu” şeklinde cam tüpe bağlıdır. Üretilen hidrojenin hacmi ve dolayısıyla hızı, söz konusu boru içindeki suyun yer değiştirme hacmi ölçülerek hesaplanmaktadır [11, 29-33]. Hacimsel ölçümlere ek olarak, kütleli yöntem kullanılarak da hidrojen üretim hızı ölçülebilmektedir. Söz konusu teknikte, reaksiyon tankının çıkışı, üretilen hidrojen gazının toplanacağı su ile dolu tüp veya kaba bağlıdır. Üretilen hidrojen gazı su dolu kaba gelir ve suyu dışarı doğru iter. Dışarı itilen su ikinci bir kaptan toplanır. Su ile dolmaya başlayan kabın ağırlığında meydana gelen değişim, üretilen hidrojen gazının hacmi ile ilintilidir [10, 34, 35]. Ayrıca kabın ağırlığını ölçmek için

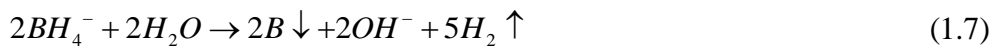
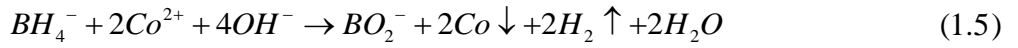
bilgisayara bağı elektronik terazi kullanılmaktadır. Şekil 1.2 a) kütleli; b) hacimsel c) debimetre sistemleri içeren hidrojen üretim ve ölçüm sistemlerini göstermektedir.

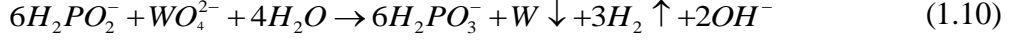
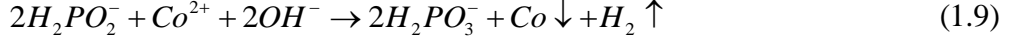


Şekil 1.2. a) kütleli; b) hacimsel c) debimetre sistemleri içeren hidrojen üretim ve ölçüm sistemleri

1.2.2 Reaksiyonlar

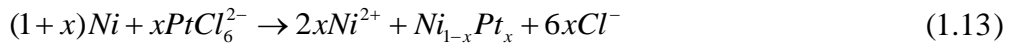
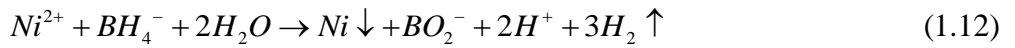
Co, W, B ve P katalizörleri kullanılarak gerçekleşen hidrojen üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşamalı olarak, aşağıda gösterilmektedir [11].





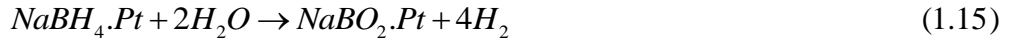
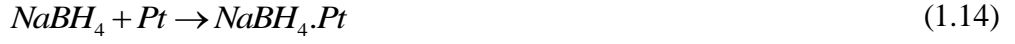
Reaksiyon mekanizmalarına bakılacak olursa, NaBH₄ ile kobalt tuzunun reaksiyonu sonucu 2 mol hidrojen gazı ile birlikte metalik kobalt parçacıkları elde edilmektedir. Sonrasında, 6 mol hidrojen gazı açığa çıkmakta ve tungsten parçacıklarından oluşan çökelti elde edilmektedir. Ardından ise 2 mol NaBH₄ bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 5 mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Toplamda 3 mol NaBH₄ başına 7 mol hidrojen gazı üretilmektedir. Öte yandan, 1 mol hidrojen gazı ile birlikte fosfor parçacıkları elde edilmektedir. Bundan dolayı katalizör tipinin stokiyometrik olarak üretilen hidrojen gazı miktarını belirlediği sonucuna ulaşılabilmektedir.

Kimyasal hidritlerle gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar morfolojik değişikliklere neden olmaktadır. Örnek olarak, Ni_{1-x}Pt_x delikli küresel yapılar, aşağıda verilen hidrojen üretim reaksiyonu sonucunda gözlenmektedir [36, 37]. İlgili reaksiyon mekanizmasına göre, ilk olarak nikel tuzu ve NaBH₄ arasındaki reaksiyon sonucu olarak nikel parçacıkları sentezlenmektedir. Bunun yanı sıra 3 mol hidrojen gazı üretilmektedir. Sonrasında ilk aşamada üretilen nikel parçacıkları ile platin tuzu reaksiyonu sonucunda Ni_{1-x}Pt_x delikli küresel yapılar elde edilmektedir.

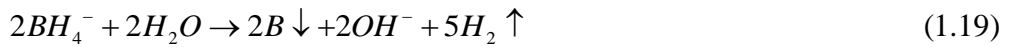
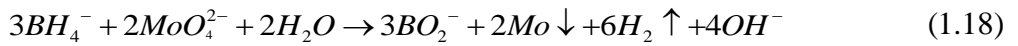
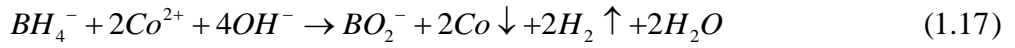


En çok kullanılan değerli katalizörlerden bir tanesi olan platin metali ile NaBH₄ reaksiyona sokulduğunda reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olacağı tahmin edilmektedir [38]. Bu reaksiyon mekanizmasında NaBH₄, Pt katalizörü tarafından absorbe edilmektedir. Sonrasında, oluşan yapı (NaBH₄.Pt) 2 mol su ile tepkimeye

girmektedir. Reaksiyon sonucu katalizör üzerinde yan ürün olarak NaBO₂ ve 4 mol hidrojen gazı üretilmektedir.

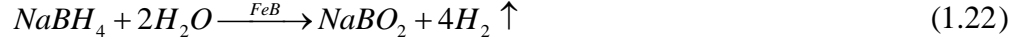
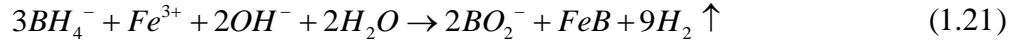


Katalizör olarak Co-Mo-B/Ni gözenekli yapı gibi çok bileşenli alaşım yapısı kullanıldığında ise reaksiyon mekanizması aşağıda verildiği gibi daha karmaşık hale gelebilir [39].

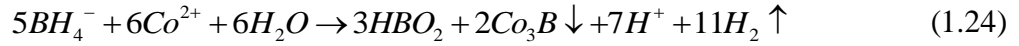
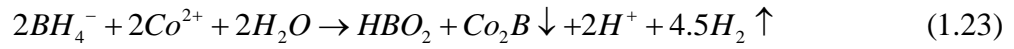


Reaksiyon mekanizmasına bakılacak olursa, ilk olarak, NaBH₄ ile kobalt tuzunun reaksiyona girdiği ve 2 mol hidrojen gazı ile birlikte kobalt parçacıkları elde edildiği görülmektedir. Sonrasında meydana gelen reaksiyon sonucu, molibden parçacıkları çöker ve 6 mol hidrojen açığa çıkar. Devamında, 2 mol NaBH₄ başına 5 mol hidrojen gazı ile beraber bor parçacıkları çökeltisi elde edilir. Son olarak ise katalizörsüz olarak kendiliğinden gerçekleşen NaBH₄ hidroliz reaksiyonu meydana gelmektedir.

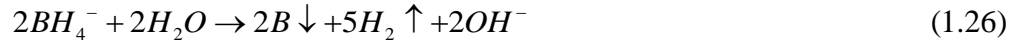
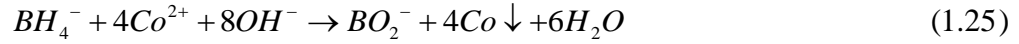
Bundan başka, demir tuzlarından da kolaylıkla hidrojen üretilebilmektedir. Bu reaksiyon genellikle iki basamaktan oluşmakta ve sonuç olarak katalitik aktiviteye sahip FeB bileşiği elde edilmektedir [40]. Reaksiyonun ilk basamağı ikinci basamağından daha az kararlı olmasına rağmen daha hızlıdır. Dolayısıyla bu reaksiyonların daha yavaş ama kararlı basamağı hidrojen üretimi için demir tuzlarını daha az tercih edilebilir yapmaktadır.



Diğer bir çalışmaya göre, NaBH₄ çözeltisi içindeki kobalt tuzlarının indirgenme reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir [41]. Bu durumda, kobalt kaynağı olarak ister kobalt nitrat ister kobalt klorür kullanılsın, siyah renkli Co_xB çökeltisi gözlenmektedir.

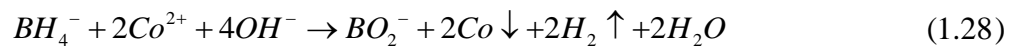


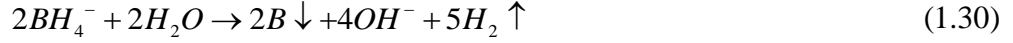
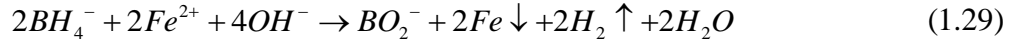
FeB oluşumuna benzer şekilde, CoB ve hidrojen gazı oluşumunu içeren kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmektedir [42]:



Reaksiyon mekanizmasına göre, kobalt tuzu ile NaBH₄ reaksiyonu sonucunda kobalt parçacıkları elde edilmekte ve sonrasında ise NaBH₄'ün su varlığında hidrolizi sonucu bor parçacıkları ile birlikte, 2 mol NaBH₄ başına 5 mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Son olarak ise katalizörsüz olarak kendiliğinden gerçekleşen NaBH₄ hidroliz reaksiyonu meydana gelmekte ve 4 mol hidrojen gazı oluşmaktadır.

Hidrojen üretim hızını arttırmak için demir ve kobaltı kombine etme çalışmaları mevcuttur. FeB oluşum reaksiyonuna benzer şekilde, öncelikle Fe-Co-B oluşur. Tipik reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir [24].





Reaksiyon mekanizmasına göre NaBH₄ ve kobalt tuzunun reaksiyonu sonucu 2 mol hidrojen gazı ve kobalt parçacıkları elde edilir. Sonrasında NaBH₄'ün su ile hidrolizi gerçekleşmektedir. Ardından 2 mol NaBH₄ reaksiyona girerek 5 mol hidrojen gazı ve bor parçacıkları oluşmaktadır. En sonunda ise katalizörsüz olarak kendiliğinden gerçekleşen NaBH₄ hidroliz reaksiyonu meydana gelmekte ve 4 mol hidrojen gazı oluşmaktadır.

1.2.3 Hız ve Verim Hesaplamaları

Hidrojen üretim hızları ilginç şekilde, literatürde farklı şekillerde rapor edilmektedir. Bu yöntemlerden bir tanesi mL.dak⁻¹, L.saat⁻¹, L.gün⁻¹, m³.saat⁻¹ vb. şekilde birim deney zamanı başına üretilen hidrojen gazı hacmi değeri rapor etmektir. Hidrojen üretim hızı benzer şekilde L.dak⁻¹ [13, 14, 19, 21, 23, 28, 40, 43] olarak, mL dak⁻¹ [24, 25] şeklinde ya da mL.s⁻¹ [44] olarak ta birim zaman başına üretilen hidrojen gazı hacmi değeri cinsinden rapor edilmektedir. Ancak, yapılan çalışmaların çoğunda özellikle toz formunda katalizör kullanılarak yapılan çalışmalarda hidrojen üretim hızı gram katalizör başına üretim hızı olarak normalize edilmekte ve L.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmektedir. İlgili çalışmalarda birim zaman ve katalizör miktarı başına hidrojen üretim hızı değerleri L.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ [14, 16, 24, 42, 45-48], mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ [27, 35, 49-61], mL.s⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ [44] ve mL.dak⁻¹ mg_{katalizör}⁻¹ [22] olarak rapor edilmektedir.

Öte yandan, hidrojen üretim hızı alt taş olarak bir gözenekli yapı kullanıldığı zaman, bir birim alan başına üretim hızı olarak, mL.dak⁻¹ cm⁻² cinsinden de ifade edilebilmektedir [22, 42, 46, 47, 61].

Bunlara ek olarak hidrojen üretim hızı birim zaman başına üretilen mol hidrojen olarak mol.dak^{-1} [38, 62] ya da mmol.dak^{-1} [36] cinsinden veya birim katalizör miktarı başına mol hidrojen olarak $\text{mol.dak}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ cinsinden ifade edilmektedir [38]. Ayrıca farklı hız ifadesinin farklı ifade edilmiş biçimlerine örnek olarak, gram birim sodyum bor hidrür kütlesi başına üretilen hidrojen gazı üretim hacmi olarak $\text{mL.g}_{\text{NaBH}_4}^{-1}$ cinsinden de gösterimi mümkündür [63]. Bazı çalışmalarda ise üretim hızı ifadesi yerine üretilen hidrojen gazı hacim değerleri rapor edilmektedir [5, 24, 64-68].

Hidrojen üretim hızı raporlanmasından başka hidrojen gazı üretim verimi (η) raporlanması da yapılan çalışmalarda farklı şekillerde olmaktadır. Verim değeri genellikle aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi, deneysel olarak hidrojen üretiminin, teorik olarak beklenen hidrojen gazı üretimine oranı olarak rapor edilmektedir:

$$\eta = \frac{\text{deneysel } H_2 \text{ üretimi}}{\text{teorik } H_2 \text{ üretimi}} = \frac{V}{u \times x / 38 \times 4 \times 22.4} \quad (1.32)$$

Söz konusu eşitlikte V hidrojen üretim hızı (L.dak^{-1}), u ise sodyum bor hidrür çözeltilisinin reaktöre besleme hızıdır ($\text{mL.dak}^{-1} \approx \text{g.dak}^{-1}$). Eşitlikte yer alan x ifadesi ise sodyum bor hidrür çözeltilisinin konsantrasyonu olup 38, 4 ve 22.4 sabit sayıları sırasıyla, sodyum bor hidrür bileşiğinin molekül ağırlığını, bir mol sodyum bor hidrür başına teorik olarak üretilen hidrojen gazı mol sayısını ve hidrojen gazı hacmini ifade etmektedir [13, 20, 21, 26].

Verim ifadesi ayrıca dönüşüm verimi olarak tanımlanıp, aşağıdaki gibi teorik ve deneysel hidrojen gazının hacimsel olarak oranlanmasıyla da ifade edilebilmektedir [19, 69].

$$\text{Dönüşüm verimi (\%)} = \frac{\text{Deneysel olarak üretilen toplam } H_2(L)}{\text{Teorik olarak üretilmesi beklenen toplam } H_2(L)} \times 100 \quad (1.33)$$

Verim ifadesinin başka bir gösterimi de aşağıdaki gibi hidrojen gazının deneysel ve teorik değerlerinin mol cinsinden oranlanmasıyla da elde edilmektedir [70].

$$\text{Hidrojen Verimi} = \frac{n(H_2) \text{ deneysel}}{n(H_2) \text{ teorik}} \quad (1.34)$$

Ayrıca, hidrojen üretimini tanımlamak için kullanılan eşitlikler farklı yollarla elde edilmektedir. Örnek olarak, aşağıdaki eşitlikte görüldüğü üzere hidrojen dönüşüm verimi 100% olduğunda hidrojen üretim hızı (V_h , NL dak⁻¹) ifadesi elde edilmektedir:

$$V_h = (0.213W_sV_s d) \times 11.2 = 2.39W_sV_s d \quad (1.35)$$

Eşitlikte yer alan W_s (wt.%) sodyum bor hidrür konsantrasyonu, V_s (mL.dak⁻¹) sodyum bor hidrür çözeltisinin reaktöre besleme hızı ve d (g.cm⁻³) de sodyum bor hidrür çözelti yoğunluğudur [43].

Ancak, hidrojen üretimini zamanın fonksiyonu olarak eşitliklerle ifade etme yaklaşımı daha uygun bir gösterim şeklidir. Aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi söz konusu eşitliklerde hidrojen üretiminin zamana bağlı ters üstel(eksponansiyel) değişim gösterdiği görülmektedir.

$$[H_2](t) = [H_2]_{\max} (1 - e^{-k_1 t}) = 4 \left[[BH_4^-]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \right] \quad (1.36)$$

Eşitlikte yer alan $[BH_4^-]_0$ ifadesi çözelti içindeki sodyum bor hidrürün başlangıçtaki molar konsantrasyonu olup k_1 sabiti birinci dereceden reaksiyonun hız sabitidir. Bu, ayrıca hidroliz reaksiyonunun $NaBH_4$ konsantrasyonuna göre birinci dereceden reaksiyon olduğunu belirtmektedir [16, 71, 72].

Benzer bir eşitlik, sodyum bor hidrür yerine amonyum boran malzemesinin kullanılarak hidrojen üretiminin gerçekleştiği durumda da yazılabilmektedir:

$$[H_2](t) = [H_2]_{\max} (1 - e^{-k_1 t}) = 3 \left[[AB]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \right] \quad (1.37)$$

Eşitlikte yer alan $[AB]_0$ ifadesi çözelti içindeki amonyum boranın başlangıçtaki molar konsantrasyonudur [17].

Yukarıda verilen eşitliklerden başka hidrojen üretim kinetiği, reaksiyon bileşenlerine bağlı olarak ifade edilebilmektedir. Örnek olarak hidrojen üretim hızı, toz formdaki Ru/C katalizörü kullanılarak gerçekleşen NaBH₄' ün hidroliz tepkimesi için aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$r = A \exp(-50740 / RT) [katalizör]^{1.05} [NaOH]^{-0.13} [NaBH_4]^{-0.25} \quad (1.38)$$

Aynı çalışmada bu kez toz yapıda katalizör yerine küresel yapıda katalizör kullanıldığında ise hız denklemi aşağıdaki hale gelmektedir:

$$r = A \exp(-52120 / RT) [katalizör]^{1.00} [NaOH]^{-0.21} [NaBH_4]^{0.27} \quad (1.39)$$

Eşitlikte yer alan r ifadesi hidrojen üretim hızı olup, A sabiti ön eksponansiyel sabitidir. R ise ideal gaz sabiti değeridir [73].

Benzer şekilde NaBH₄' ün kobalt ve Co-P-B katalizörleri varlığında hidroliz tepkimesi için elde edilen hidrojen üretim kinetiği denklemleri Eşitlik 1.40 ve 1.41' de sırasıyla verilmektedir [74, 75].

$$r = A \exp(-42190 / RT) [kobalt]^{0.16} [NaOH]^{0.23} [NaBH_4]^{0.30} \quad (1.40)$$

$$r = A \exp(-32000 / RT) [Co-P-B katalizör]^{1.05} [NaOH]^{0.12} [NaBH_4]^{0.07} \quad (1.41)$$

1.3. Katalizör Çeşitleri ve Morfolojileri

1.3.1 Toz Katalizörler

Toz yapıda katalizörler genel olarak, demir, nikel, kobalt ve bakır gibi metallerin suda çözünebilir klorür, nitrat gibi çeşitli tuz formlarından elde edilmektedirler. Bu metaller bor ile birleşerek metal-bor bileşik yapısını oluştururlar. Söz konusu kimyasal reaksiyon mekanizmaları önceki kısımda detaylı olarak anlatılmıştır. Reaksiyon sonucu, örnek olarak Fe-B ve Co-B katalizör bileşikleri için hidrojen üretim hızı sırasıyla 1080 ile 2970 mL.dak⁻¹ g⁻¹ değerleri arasında olabilmektedir [40, 41]. Monometalik yapıda bulunan Pt, Ru ve Pd katalizörleri kullanılan reaksiyonlar

için hidrojen üretim hızı aralığı 1600-8200 mL.dak⁻¹ g⁻¹ arasında değişmektedir [76-78]. Aşağıda toz yapıda bulunan katalizör çeşitleri ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

1.3.1.1 Mono metalik Ni(0)

Ni (0) katalizörü plazma yardımıyla üretilebilir. Bu katalizör kullanılarak, sodyum bor hidrür ile gerçekleşen hidrojen üretim reaksiyonu sonucu reaksiyonun aktivasyon enerjisi 51.35 kJ.mo⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ilgili katalizöre ait spesifik yüzey alanı parçacıkların kristal yapısında kötüleşme olmadan, 0.0063 m².g⁻¹, dan 23.11 m².g⁻¹ a arttırılabilmektedir. Bunun nedeninin plazma işlemi uygulanmış Ni parçacıklarının topaklanmaya karşı yüksek direnç göstermesi olduğu düşünülmektedir. Ek olarak plazma işlemi uygulanması, nanoparçacıkların katalitik aktivitesini arttırabilir [79]. Ni katalizörü ayrıca sentezlenmiş p(AMPS) poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) hidrojel yapı içinde elde edilebilir. Böyle bir sistem için hidrojen üretim hızı 375 mL.dak⁻¹ g⁻¹ olarak ölçülmekte ve Ni nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutu 100 nm olarak saptanmaktadır. Buna ek olarak hidrojen üretim reaksiyonu için aktivasyon enerjisi ile birlikte reaksiyonun entropisi ve entalpisinin hesaplanması da mümkün olmaktadır [80].

1.3.1.2 Monometalik Co-P

Dikenli deniz kestanesi yapısına benzeyen sistem paramanyetik ortorombik Co₂P matriks yapısı içine ferromanyetik hekzagonal yapıda paketlenmiş Co nanoparçacıklarının gömülmesiyle elde edilebilir. Co-P nanokompozit yapısı polikristal yapıda olup ortalama çap boyutu 110 nm' dir. Co ve P elementleri yapı içinde homojen olarak dağılım göstermektedir. Spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla, 10 m².g⁻¹ and 0.035 m³.g⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Bu katalizörler genellikle mezogözenekli yapıya sahiptirler. Amonyum boran kullanılarak elde edilen maksimum hidrojen üretim hızı 25 °C sıcaklıkta 1820 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilirken, sistemin aktivasyon enerjisi 34.6 kJ.mo⁻¹ olarak hesaplanmıştır [81].

1.3.1.3 Monometalik CoO

Oktahedral ve küresel morfolojiye sahip CoO nanokristali sentezlemek için basit kimyasal çözelti yöntemi kullanılabilir. Oktahedral ve küresel nanokristal yapılara ait parçacık boyutu sırasıyla 40-50 nm ve 8-13 nm' dir. Her iki yapı da FCC (yüzey merkezli kübik) yapıdadır. Oktahedral yapıdaki nanokristal ideal tek kristal yapı özelliği göstermezler. Dahası, çatlak yapı özelliği gösterme eğilimindedirler. Öte yandan küresel yapıdaki nanokristaller ise tekli kristal yapıya sahiptirler. Küresel yapıdaki nanokristaller daha küçük boyutta olmalarına rağmen, daha büyük boyuta sahip oktahedral yapıdaki nanokristaller daha yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Ek olarak bu yapının katalitik stabilitesi küresel yapıdan daha iyidir. Ölçülen maksimum hidrojen üretim hız değeri sodyum bor hidrür kullanılarak, 30 °C' de $8333 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca oktahedral ve küresel CoO nanokristaller ile elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 58.5 ve 59.7 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır [82].

1.3.1.4 Monometalik Cu

Hidrojen üretim reaksiyonu için söz konusu katalizörü üretmek için iyon değişim reaksiyonundan faydalanılmıştır. Zeolit ile hapsedilmiş Cu(0) nanoküme yapıda katalizörler, sodyum bor hidrür çözeltisinde zeolit kavimleri içinde Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesini takiben, zeolit-Y yapısı içinde Cu^{2+} iyonları ile Na^{+} iyonlarının değişimi ile sentezlenmişlerdir. İlgili katalizöre ait, amonyum boran kullanılarak üretilen hidrojenin üretim hızı ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi sırasıyla $145 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ve 51.8 kJ mol^{-1} dır [83].

1.3.1.5 Bi metalik Pt-Ru

Hidrojen üretimi için üretilen katalizörler değerli metal tuzların indirgenme tepkimesi sonucu elde edilebilir. Örnek olarak, bu tpi katalizörler, etanol/su karışımı içinde poli (N-vinil-2-pirolidon) ile iki metal iyonunun birlikte indirgenmesi ile hazırlanmışlardır. Amonyum boran ve Pt-Ru bimetalik katalizör sistemleri kullanılarak üretilen hidrojenin üretim hızı $9884 \text{ L.dak}^{-1} \text{ mol}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak elde

edilmiştir. Dahası, çevrim frekansı $308 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}_{\text{katalizör}}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunurken aktivasyon enerjisi $56.3 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bimetalik karışımda Pt:Ru metallerinin oranı 1:1 olup, parçacık boyutu $3.2 \pm 1.4 \text{ nm}$ civarındadır. Pt-Ru@PVP katalizör sisteminin katalitik aktivitesi fiziksel olarak karıştırılan Pt ve Ru monometalik katalizörlerin gösterdiği katalitik aktiviteden daha büyüktür. Bunun nedeni, birbirine bağlı Pt-Ru bimetalik katalizörün parçacık boyutunun monometalik Pt ve Ru metallerine göre daha küçük boyutta (sırasıyla 4.6 nm ve 4.2 nm) olmasıdır. Ancak, bimetalik katalizör sisteminde beşinci deney sonucunda başlangıçtaki katalitik aktivitesinden 28% kayıp meydana gelmiştir [84].

1.3.1.6 Bi metalik Co-Co₂B ve Ni-Ni₃B

Co-Co₂B ve Ni-Ni₃B nanokompozit sistemleri kimyasal indirgenme yöntemiyle edilmişlerdir. Co-Co₂B katalizörü kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızı ($4300 \text{ mL} \cdot \text{dak}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$), Ni-Ni₃B katalizörü kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızından ($3400 \text{ mL} \cdot \text{dak}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$) daha büyüktür. Ek olarak, Co-Co₂B sisteminin aktivasyon enerjisi ($35.245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), Ni-Ni₃B sisteminin aktivasyon enerjisinden ($55.810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) daha düşüktür. Katalizör sistemleri amorf yapıda olup parçacık boyutu 20 ile 40 nm aralığında değişmektedir. Co-Co₂B ve Ni-Ni₃B nanokompozit sistemlerinin Brunauer–Emmett–Teller (BET) spesifik yüzey alanları sırasıyla 91.0 and $81.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [62].

1.3.1.7 Bimetalik Pt_xNi_{1-x}

Değerli metaller ile değerli olmayan metaller hidrojen üretim hızını arttırmak için bir arada aynı yapı içinde kullanılabilirler. Pt_xNi_{1-x} nanoparçacıkları redoks yerdeğiştirme reaksiyonu ve ters mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiş olup yapıdaki Pt' nin atomik yüzdesi 35%, 44%, 65%, 75% ve 93%' dir. Nanoparçacık çapı 2-4 nm' dir. En yüksek hidrojen üretim hızına amonyum boran kullanılarak 65% Pt atomik Pt yüzdesine sahip katalizör ile ulaşılmıştır ($4784.7 \text{ mL} \cdot \text{dak}^{-1} \text{ g}_{\text{katalizör}}^{-1}$). Ele edilen sonuçlar ilgili katalizörün aktivitesinin saf haldeki Pt ve Ni metallerinin aktivitesinden daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Dahası, aktivasyon enerjisi

39.0 kJ.mol⁻¹ olarak bulunurken katalizörün tavlanması işlemi kristaliniteyi arttırmak için kullanılmıştır. Ancak nanoparçacıkların kristalinitesi artmasına rağmen katalitik aktivitede gelişme gerçekleşmemiştir [37].

1.3.1.8 Üçlü Yapıda Pd-Ni-B Nano kümeler

Katalitik aktiviteyi arttırmak için üçlü dörtlü yapıda katalizör sistemleri üretilmiştir. Ni-B yapıya Pd eklenerek katalitik aktivite artırılmıştır. Nano küme yapıdaki Pd/Ni molar oranları 1/20 olduğunda maksimum hidrojen üretim hızı gözlenmiştir. Ni-B yapısına Pd eklenmesi katalitik aktiviteyi 200% arttırmıştır. Katalizör sisteminin parçacık çapı 4-8 nm olup, sodyum bor hidrür kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonun aktivasyon enerjisi 31.10 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Katalizör sistemine Pd eklenmesi parçacık boyutunda azalmaya yol açmıştır. Başka bir ifadeyle Ni-B parçacık boyutu 27.6 nm (ki orada Pd-B parçacık boyutu 7.0 nm) iken, Pd eklendikten sonra Pd-Ni-B ortalama parçacık boyutu 4-8 nm olmuştur. Bundan dolayı, parçacık boyutundaki azalma genel olarak katalitik aktivitede artışa yol açmıştır. Ancak dokuzuncu hidrojen üretim performans deneyinden sonra katalitik aktivitede 25% kayıp meydana gelmiştir [85].

1.3.1.9 Dörtlü Yapıda Co-La-Zr-B

Katalizör sistemi metal iyonlarının ultrason yardımıyla kimyasal indirgenmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. Co-La-Zr-B dörtlü yapısı amorf morfolojiye sahip olup parçacık boyutu çoğunlukla 10 nm' den küçüktür. Ayrıca yapıda topaklanma görülmemiştir. Bundan başka sodyum bor hidrür varlığında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi 60.06 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Co-La-Zr-B katalizörü Co-B' den daha yüksek yüzey alanına sahiptirler (yüzey alanları sırasıyla 123 and 64 m².g⁻¹). Co-B sistemine La ve Zr eklenmesi çökeltme meydana gelmesini engellemiş olup yüzey alanı artışı sebebiyle de bu dörtlü alaşım sisteminin katalitik aktivitesi Co-B' den daha yüksek hale gelmiştir. Co/La, Co/Zr ve La/Zr molar oranları 0.9, 1.1 ve 0.7 olup, nanoparçacık yapıları kümesel ve küresel yapı özelliği göstermişlerdir. Ayrıca nanokümenin ortalama boyutu 10nm' den azdır. 50 mg amorf nano alaşım

kullanıldığında, hidrojen üretim hızı 20°C’ de 139.4 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ ve 50°C’ de 1252 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak ölçülmüştür [86].

1.3.1.10 Dörtlü Yapıda Co-Mo-Pd-B

Co-Mo-Pd-B ve Co-Pd-B katalizör sistemi metal iyonlarının kimyasal indirgenmesi yöntemiyle hazırlanabilir. Co-B, Co-Mo-B ve Co-Pd-B katalizörlerine kıyasla Co-Mo-Pd-B katalizörü en yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Başka bir deyişe nedenle Mo metali hidrojen üretim hızını arttırmıştır. Co-Mo-Pd-B katalizörü varlığında 25°C’ de sodyum bor hidrürle yapılan deney sonucunda 6023 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hidrojen üretim hızına ulaşılmış olup aynı koşullarda Co-Pd-B ile 2920 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ hızı elde edilmiştir. Ayrıca Co-Mo-Pd-B’ nin aktivasyon enerjisi 36.36 kJ mol⁻¹ olup, Co-B’ nin ise 64.87 kJ.mol⁻¹’ dır. Dahası, Co-Mo-Pd-B katalizörü Co-Pd-B’ den daha yüksek BET yüzey alanına sahip olup, yüzey alanları sırasıyla 34.7 and 20.3 m².g⁻¹’ dir. Mo eklenmesiyle yüzeyde oluşan molibden oksit yapısı topaklanmayı engellediğinden yüzey alanı daha düşük hale gelmiştir. Her iki katalizör de benzer morfojik yapıya sahiptir. Ayrıca Co-Mo-Pd-B Mo katkılmasına bağlı olarak daha bir örnek yapı elde edilmiştir [87].

1.3.2 Destek Alttaş Yapıya Sahip Katalizörler

Destek olarak bir alttaş yapı kullanıldığı zaman katalizör yüzeyinin arttırılacağı bir gerçektir. Bu nedenle katalitik aktiviteyi arttıran destek yapıları çeşitli katalizörlerin elde edildiği pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda ele alınmıştır.

1.3.2.1 Mezo Gözenekli Silika Üzerine Kobalt

Mezo gözenekli silika alttaş yapı üzerinde Co-B nano parçacık sentezlemek için emdirme yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen yapının ortalama gözenek boyutu 3 nm civarındadır. Co-B nano parçacıkları uzun erimde düzenli yapı göstermeyip düzensiz yapıya sahip olan bu parçacıkları boyutu yaklaşık olarak 8 nm’ dir. Mezo gözenekli

silikanın gözenekleri tümüyle Co-B nanoparçacıkları ile kaplanmıştır. Amonyum boran ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı $1150 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [88].

Mezo gözenekli yapıdaki silika yapıların SBA-15, FSM-16, MCM-41, HMS gibi farklı türleri vardır. Gözenek boyutu 2-50 nm arasında değişmektedir. Amonyum boran ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı $1900 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizörün bir araya gelip topaklanması ve yığın haline gelmesi yüzey alanında ve dolayısıyla üretim hızında düşüşe neden olmaktadır [89].

Silika destek yapı üzerinde kristal yapıda CoB kullanıldığı zaman hidrojen üretim hızı $2450 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$, amorf yapıda CoB kullanıldığında ise üretim hızı $10,586 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ dir [90]. Gözenekli yapıda silika destek kullanarak üretilen hidrojen üretim hızı ile destek yapı olmadan elde edilen üretim hızı benzer bulunmuştur. Destek yapı kullanılması hidrojen üretim hızı için önemli olsa da katalizör boyutu yüksek hızlı hidrojen üretimi için daha önemlidir. Ek olarak katalizör parçacık boyutu dağılımının dar bir aralıkta olması da katalitik aktivite için oldukça önemli olup parçacıkların bir araya gelip topaklanması yüzey alanının azalmasına yol açarken buna bağlı olarak hidrojen üretim hızı da azalır [89].

Co-B katalizör sisteminin başka bir üretim yöntemi de SiO_2 destek üzerine Co “yeni ıslak emdirme” yöntemidir. Destek yapı ise kendiliğinden bir araya gelme yöntemi kullanılarak (self assembly) silika–polietilen glikol mono oleyil eter kimyasalından elde edilmiştir. Sodyum bor hidrür ile yapılan hidrojen performans testi sonucu maksimum üretim hızı 40°C ’ de $2513 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan testlere göre altaş yapının katalitik aktiviteye herhangi bir katkısı olmamaktadır. Destek yapının parçacıkları düzensiz yapıya sahip olup parçacık boyutu mikrometreden büyüktür. Ek olarak destek yapının BET yüzey alanları kullanılan kimyasalın konsantrasyonuna bağlı olup yapılan yüzey ölçümlerine göre $\text{SiO}_2\text{-LP}$ ve $\text{SiO}_2\text{-HP}$ ’ nin BET yüzey alanları sırasıyla $223.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ve $443.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [55].

1.3.2.2 Karbon Üzerine Kobalt

Karbon destek yapılar üzerine katalizör yapıları oldukça geniş bir çalışma alanı olup aktive edilmiş karbon yada siyah karbon yapı üzerine katalizör sentezi için indirgeme emdirme metodu kullanılmıştır. Sodyum bor hidrür ve karbon destek üzerine CoB katalizörü ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı $23.94 \text{ L.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi de 56.7 kJ.mo^{-1} olarak hesaplanmıştır [32].

Destek olarak kullanılan Vulcan-XC-72 100 nm parçacık boyutundadır. Öte taraftan destek yapı olmadan CoB parçacık boyutu ise yaklaşık 100-200 nm' dir. Buna karşın destek yapı kullanıldığında ise CoB parçacık boyutu 50 nm' ye düşmektedir. Sodyum bor hidrür ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı 40°C ' de $7020 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca aktivasyon enerjisi de 57.8 kJ.mo^{-1} olarak hesaplanmıştır [91].

Kolloid yapıda karbon (CCS) destek üzerinde kobalt parçacıkları kimyasal indirgenme-emdirme metodu ile sentezlenmiş olup, gözenekli kolloid karbon kürelerin çapı 300 nm civarındadır. Ek olarak gözenek çapı ve yüzey alanı sırasıyla 5.7 nm ve $20071 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ' dir. Sodyum bor hidrür ve $18.38 \text{ wt}\%$ CCS/Co içeriğe sahip katalizör ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı $10.4 \text{ L.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sistemin aktivasyon enerjisi ve entalpisi sırasıyla 24.04 kJ mo^{-1} ve 21.51 kJ.mo^{-1} olarak hesaplanmıştır [45].

Karbon aerojel destek yapı üzerinde Co nanoparçacıkları kimyasal indirgeme-emdirme yöntemi ile elde edilmiş olup düzenli yapıya sahiptir. Destek yapı oksijence zengin fonksiyonel gruplar içermekte olup (karboksil, hidroksil, karbonil ve epoksi grupları) borik asit varlığında glukozdan elde edilmiştir.

Sodyum bor hidrür ve $18.71 \text{ wt}\%$ Co içeriğe sahip 20 mg CAs/Co katalizör ile yapılan hidrojen performans testi sonucu üretim hızı $11.22 \text{ L.dak}^{-1} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sistemin aktivasyon enerjisi 38.4 kJ.mo^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kobalt parçacıkları küresel amorf yapıda olup parçacık çapı boyutu $20\text{-}30 \text{ nm}$ ' dir [33].

1.3.2.3 Oksit Bileşikler Üzerine Kobalt (TiO₂, Al₂O₃, CeO₂)

CoB katalizörünün katalitik aktivitesi, destek malzeme olarak oksit bileşikler üzerine kaplandığında artış göstermektedir. CoB nanokatalizörü TiO₂, Al₂O₃, CeO₂ oksit yapıların üzerine emdirme methodu ile kaplanmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı sodyum bor hidrür kullanarak, ağırlıkça yüzdesi 5 wt.% CoB/TiO₂ olan katalizör ile 12.5 L.dak⁻¹ g (T=30°C). Aktivasyon enerji değerleri ise CoB/ TiO₂, CoB/ Al₂O₃ ve CoB/ CeO₂ katalizörleri için sırasıyla 51.0 kJ.moI⁻¹, 56.8 kJ.moI⁻¹ ve 55.3 kJ.moI⁻¹ olarak bulunmuştur [92].

1.3.2.4 Polimerler Üzerine Kobalt

Co and Ni nanoparçacıkları polimerik hidrojel yapısı içinde kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Co metali Ni metalinden daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca p(SPM)-Co mikro hidrojel yapısı ile sodyum bor hidrür kullanarak 0°C’ de 966 mL.dak⁻¹ g_{Co}⁻¹ hidrojen üretilirken sistemin aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi sırasıyla, 44.3 kJ moI⁻¹, 44.26 kJ.moI⁻¹ ve 150.93 J.moI⁻¹ K⁻¹ olarak bulunmuştur. Mikro boyutta katalizörün aktivitesi, makro boyuttaki katalizör aktivitesinden daha yüksektir. Ek olarak maksimum hidrojen üretim hızı 30°C’ de 2864 mL.dak⁻¹ g_{Co}⁻¹, 70°C’ de ise 12,383 mL.dak⁻¹ g_{Co}⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu çalışma ayrıca destek yapının katalizörün hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisini anlamaya yardımcı olmaktadır. Örnek olarak p(SPM), p(AAGA)-Co ve p(AAm-Co-VPA)’ dan daha yüksek aktiviteye sahiptir. Ancak mikro p(SPM)-Co kompozit katalizörü 100% dönüşüm verimi sağlamasına rağmen, katalitik aktivitesi beşinci performns testinden sonra 72%’ ye düşmüştür [93].

Y-zeolit/CoCl₂ katkılanmış PVDF kompozit nano fiber yapıları elektrospin yöntemi kullanılarak üretilmiştir. PVDF/CoCl₂ kompoziti uniform yapıda ve pürüzsüz yapıda olup parçacık çapları 100-200 nm arasında değişmektedir. Ek olarak 200-300 nm tanecik boyutuna sahip Y-zeoliti katkılanmasından sonra parçacık çaplarında artış görülmüştür. Ayrıca katkılamaadan sonra aktivasyon enerjisi 60.44 kJ.moI⁻¹, den

48.86 kJ.mol⁻¹, e düşerken, hidrojen üretim hızı 1977.7 mL.dak⁻¹ g⁻¹CoCl₂ olarak ölçülmüştür [10].

1.3.2.5 Polimer Üzerine Co(II)-Cu(II)

Co(II) ve Cu(II) metal kompleksi 4-4'-methylene bis(2, 6-diethyl)aniline-3, 5-di-tert-butilsalisilalimin yapısı ile farklı yüzdesel oranlarda mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak karıştırılmıştır. Sodyum bor hidrür hidrolizi için ideal Co(II)-Cu(II) kompozisyonu 40:60 olarak bulunmuştur. Yüzde orandaki artış sebebiyle Co ve Cu atomlarının kümeleşmesine bağlı olarak yüzey alanı azalmıştır. Böylelikle, aktif metal yüzeyi alanı azalmasıyla beraber katalitik aktivite de azalır. Ayrıca kristal yapı Co (II)-Cu (II) oranına bağlıdır [65].

1.3.2.6 Polimer Üzerine Ni

Hidrojel sentezlemek için foto polimerizasyon tekniği kullanılmış olup Ni metal nanoparçacıkları hidrojel p(AMPS) yapısı içinde sentezlenmiştir. Ni nanoparçacıkları 100 nm parçacık boyutuna sahip olup, elde edilen katalizör ile gerçekleşen hidrojen üretim hızı 375 mL.dak⁻¹ g⁻¹ dir. Bunun yanı sıra sodyum bor hidrür ile gerçekleşen bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi, entropisi ve entalpisi sırayla 42.28 kJ.mol⁻¹, -171.67 J.mol⁻¹ K⁻¹, and 39.59 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır [94].

1.3.2.7 Pd Aktif edilmiş TiO₂ Üzerine Co-Ni-P

Elektriksiz “electroless” kaplama yöntemi kullanılarak paladyum metali ile aktive edilmiş TiO₂ yapı üzerine Co-Ni-P kaplaması gerçekleştirilmiş ve sodyum bor hidrür varlığında gerçekleşen hidrojen üretim testi sonucu maksimum hidrojen üretim hızı 25 ve 55°C sıcaklıklarında sırasıyla 460 ve 3780 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca parçacık boyutu 20-30 nm civarında iken yapıda boyutu 80 nm' ye varan bazı parçacıklar da mevcuttur. Aktivasyon enerjisi ise 57.0 kJ.mol⁻¹ dir [95].

Benzer şekilde yine elektriksiz kaplama yöntemi kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise paladyum metali ile aktive edilmiş TiO₂ yapı üzerine Co-Ni-P kaplaması gerçekleştirilmiş ve bu kez amonyum boran varlığında gerçekleşen

hidrojen üretim testi sonucu maksimum hidrojen üretim hızı 25 ve 55°C sıcaklıklarında sırasıyla 60 ve 400 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca parçacık boyutu 20-30 nm civarında iken yapıda boyutu 80 nm' ye varan bazı parçacıklar da mevcuttur. Ek olarak, bir örnek yapıda kaplama gerçekleştirilmiş olup parçacıklar küresel olmayan yapıya sahiptirler [57].

1.3.2.8 Karbon Üzerine Ni₃B

Ni₃B katalizörü karbon destek yapı üzerine indirgeme yöntemi ile hazırlanmış olup, destek yapı olmadan Ni₃B parçacıklarının ortalama kristal boyutu yaklaşık 26.3 nm' dir. Öte yandan Ni₃B parçacıkları karbon üzerine kaplandığında yapıda düzensizlik meydana gelmiştir. Desteksiz yapıda spesifik yüzey alanı 22 m².g⁻¹ iken, destekli yapıda ise alan bu değer 101 m².g⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Amonyum boran varlığında hidrojen üretim hızı değeri ve aktivasyon enerji değerleri ise sırasıyla 1168 mL.dak⁻¹ ve 46.27 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır [58].

1.3.2.9 Ni-Ru Nanokompozit

Reçine tanesi yapıda (resin bead) destek yapı üzerinde elektriksiz kaplama yöntem kullanarak kimyasal indirgeme metodu ile elde edilen Ni-Ru (Ni-Ru/50WX8) katalizörü ile sodyum bor hidrür varlığında üretilen hidrojen üretim hızı 35°C' de 400 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹, iken aktivasyon enerjisi 52.73 kJ.mol⁻¹ dir. 200 µm boyutunda taneciklere sahip pürüzsüz yapıda yüzey, Ru (20-30 nm) kaplamasından sonra pürüzlü hale getirilmiştir. Sonrasında Ni kaplaması yapılarak çubuk benzeri düzenli bir yapı elde edilmiştir. Devamında ikinci kez Ru(100 nm) ile kaplama yapılarak Ni-Ru katalizörü elde edilmiştir. Kaplama sonrası destek yapı taneciklerinin BET yüzey alanı 0.0273 m².g⁻¹ den 0.0059 m².g⁻¹ ye düşmüştür. Yapıdaki Ru-Ni atomik yüzdeleri EDS ve XPS analizlerine göre sırasıyla 10.4-8.4 ve 2.96-17.34 olarak bulunmuştur. Ek olarak sıcaklık 15°C ' den 75°C' ye çıkarıldığında hidrojen üretim hızı 52.8' den 2327.7 mL.dak⁻¹ g⁻¹ ye çıkmıştır [27].

1.3.2.10 Karbon Üzerine Pt

Karbon destekli platin katalizör iki farklı yapıda elde edilmiştir. Bunlardan bir tanesi toz yapıda Pt/C yapısıdır. Diğeri ise ultrasonik sprey yöntemi kullanılarak karbon kumaş üzerine platin kaplanmasıdır. Sodyum bor hidrür ile yapılan hidrojen üretim performans testi sonucu toz formunda katalizör ile üretim hızı $8960 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak hesaplanırken karbon kumaş üzerine Pt kaplama katalizörü ile hız değeri $3733 \text{ mL.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir [92].

1.3.2.11 TiO₂ Üzerine Pt

Hidrojen üretiminde kullanılmak üzere katalizör sentezlemek için kritik CO₂ yöntemi kullanılmış olup sodyum bor hidrür ile yapılan hidrojen üretim performans testi sonucu hazırlanan Pt–TiO₂ katalizörü varlığında hidrojen üretim hızı $130 \text{ L.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca platin atomlarının parçacık boyutu ise 2 nm civarındadır [94].

1.3.2.12 Karbon Üzerine Rutenyum

Ru-C katalizörü indirgenme-empirme yöntemi ile hazırlanmış olup, BET yüzey alanı $976 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ve gözenek boyutu 2nm' dir. Toz formda ve küresel yapıda Ru/Cu katalizörleri ile yapılan hidrojen üretim performansı deneylerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 50.74 and 52.12 kJ.mol^{-1} olup hız eşitlikleri ise aşağıda belirtildiği gibidir [73].

$$r = A \exp(-50740 / RT) [katalizör]^{1.05} [NaOH]^{-0.13} [NaBH_4]^{-0.25} \quad (1.42)$$

$$r = A \exp(-52120 / RT) [katalizör]^{1.00} [NaOH]^{-0.21} [NaBH_4]^{0.27} \quad (1.43)$$

Ru katalizörü (1.7 nm çapında) amonyum boran kullanılarak karbon destek üzerinde indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş olup, hidrojen üretim performans testi sonucu hazırlanan katalizör varlığında çevrim frekansı $429 \text{ mol H}_2.\text{dak}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Ru olarak rapor edilmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi $34.81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dir [96].

Grafit destek üzerine Ru katalizörü geliştirilmiş emdirme metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Ru nanoparçacıklar oldukça düzenli yapıda olup parçacık boyutu yaklaşık 10 nm' dir. Sodyum bor hidrür ile yapılan hidrojen üretim performans testi sonucu hazırlanan Ru/G katalizörü varlığında hidrojen üretim hızı $32.3 \text{ L.dak}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi 61.1 kJ.mol^{-1} dir [97].

1.3.2.13 Aktif Edilmiş Karbon, Al_2O_3 , TiO_2 ve CeO_2 Üzerine Ru

Rutenyum metalinin katalitik aktivitesi destek alttaş yapının türüne göre değişmektedir. Sodyum bor hidrürden hidrojen üretim hızı $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ru}/\text{TiO}_2 < \text{Ru}/\text{CeO}_2 < \text{Ru}/\text{aktif edilmis karbon}$ düzeninde artmaktadır.

Diğer alttaşlarla kıyaslandığında aktive edilmiş karbon oldukça yüksek yüzey alanına sahip olup kimyasal olarak inerttir. Ayrıca, Al_2O_3 destek yapısında kimyasal çevrelerin kuvvetli bazikliği alümina taneciklerinin parçalanmasına yol açar. Diğer alttaşlar bazik çevrelerden zarar görmemişlerdir. Ayrıca katalizör hazırlamada kullanılan öncü kimyasallar katalitik aktiviteyi etkilerler. Örnek olarak RuCl_3 öncüsü kullanılarak üretilen hidrojenin hızı $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ öncüsü kullanılarak üretilen hidrojenin hızından daha yüksektir. Bunun yanında parçacık boyutu da öncü kimyasaldan etkilenir. RuCl_3 öncüsü 2.4 nm çapta parçacık oluşumuna yol açarken, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ öncüsü ile çapı 1 nm' den küçük parçacıklar elde edilir. Görüleceği gibi parçacık boyutunun küçülmesi hidrojen üretim hızını arttırmamıştır. Dolayısıyla katalizör yapısının parçacık boyutundan daha önemli olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

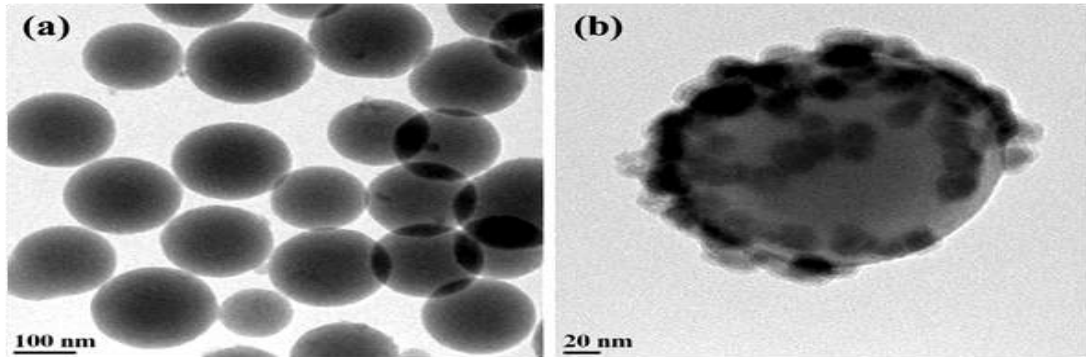
Öte yandan, aktif edilmiş karbon destek yapı üzerine $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ için 2 wt% ağırlık yüzdesine sahip Ru kaplanması sonucu elde edilen hidrojen üretim hızı, aktive edilmiş karbon destek yapı üzerine RuCl_3 için 1 wt% ağırlık yüzdesine sahip Ru kaplanması sonucu elde edilen hidrojen üretim hızından daha düşüktür. Aktive edilmiş karbon destek yapı üzerine RuCl_3 öncüsünden Ru kaplanması sonucu elde edilen katalizör 2.4 nm parçacık boyutu dağılımına sahiptir. Ayrıca yapı hekzagonaldır [98]. Bu da parçacık boyutu dağılımının önemini açıklamaktadır.

1.3.2.14 Alümina, Karbon ve Silika Üzerine Soy Metal (Ru, Rh, Pd, Pt, Au) Nano kümeler

Soy metal nano küme yapıda katalizör hazırlama yöntemlerinden bir tanesi de emdirme-indirgeme yöntemidir. Katalizör sisteminin aktivitesine etki eden yüzey morfolojisi, metal parçacık boyutu, destek malzeme gibi önemli parametreler vardır. Alümina üzerine Ru, Rh ve Pt katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 23, 21 ve 21 kJ.mol⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra Ru/Alumina, Rh/Alümina, Pd/Alümina, Pt/Alümina, Pt/C, Pt/SiO₂ and Au/Alümina katalizör yapılarının ortalama parçacık boyutu ise sırasıyla 1.8, 2.5, 3.6, 1.5, 1.9, 5.1 and 2.6 nm' dir. Ayrıca ilgili katalizörlerin BET yüzey alanları sırasıyla 40, 41, 37, 38, 239, 396 and 35 m².g⁻¹ olarak rapor edilmiştir [99].

1.3.2.15 Karbon Nanotüpler Üzerine PtPdRu

Söz konusu katalizör sentezi üç aşamalı prosesi içermektedir. Birinci aşama, karbon fiber destek yapı üzerinde karbon nanotüplerin oluşturulmasıdır. İkinci aşama elde edilen yapı üzerine silikon karbon nitrit (SiCN) kaplama yapılmasıdır. Üçüncü aşama ise elde edilen yüzey üzerine geçiş metalleriyle kaplama yapılmasıdır. Elde edilen katalizörle ulaşılan hidrojen üretim hızı 75 L.dak⁻¹ g⁻¹ olarak rapor edilmiştir [100]. Şekil 1.3' te gözenekli olmayan silika alttaş üzerine Co-B katalizörünün morfolojisi görülmektedir. Destek yapı katalizörün bir araya gelip kümeleşmesini engellerken, aynı zamanda malzemenin katalitik aktivitesini de arttırmaktadır.



Şekil 1.3. (a) Kaplanmamış ve (b) Co-B kaplanmış gözeneksiz silika [89]

1.3.3 Gözenekli ve Film Destek Yapılar

Destek yapıların, parçacıkların bir araya gelip kümelenmesini engellemesi ve katalizör üretimini kolaylaştırması açısından kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra parçacıkların destek yüzeye adhezyonunun iyi olması sağlanmalıdır. Destek alttaş olarak kullanılan malzeme çalışmaları daha yüksek yüzey alanı sağlaması açısından film yapıları ve gözenekli yapı alttaş yapıları üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

1.3.3.1 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Fe-Co-B

Fe-Co-B katalizör sistemi Ni gözenekli yapı üzerine modifiye edilmiş elektriksiz “electroless” kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuç olarak hidrojen üretim hızı 30°C’ de 221 mL.dak⁻¹ g_(Fe-Co-B)⁻¹ olarak ölçülürken aktivasyon enerjisi 27 kJ.moI⁻¹ olarak bulunmuştur. Katalizörün göreceli olarak daha yüksek katalitik aktivite göstermesi mikro gözenekli yapıda olmasıyla ilişkilidir. Bu da reaktantların katalizör üzerindeki bölgelere ulaşılabilirliğini arttırmaktadır. Katalizör kompozisyonu 56.4% Co, 38.8 wt% Fe ve 4.8 wt% B olarak belirlenmiş olup katalizör kaplama miktarı 12.5 mg.cm⁻²(Ni gözenekli yapı)’ dir. Katalizörün BET spesifik yüzey alanı 9.7 m².g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca gözenek difüzyon direnci ve katalizör yüzeyindeki hidrojen salınımı/absorbsiyon dengesi için zaman ihtiyacına bağlı olarak maksimum reaksiyon hızı reaksiyonun başlangıcında gözlenmemiştir. Katalizör sistemi üçüncü döngü sonrası başlangıç aktivitesinin 30%’ unu altıncı döngü sonrası ise 46%’ sını kaybetmektedir [24].

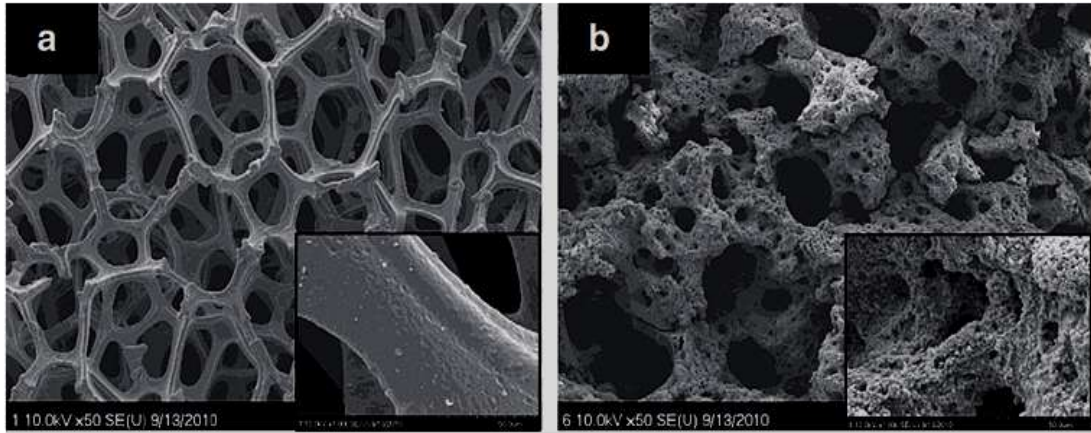
1.3.3.2 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Co-B

Ni gözenekli yapı üzerinde hazırlanan Co-B katalizörü düşük sıcaklık elektriksiz kaplama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. 30°C’ de ölçülen hidrojen üretim hızı 24 L.dak⁻¹ g⁻¹ olarak rapor edilmiş olup, katalizör sistemi nano-tabaka (10 nm) benzeri ve küresel yapı karışımı içermektedir. Bu nano-tabaka üzerine biriktirilmiş küresel yapıların parçacık boyutu ise 2-10 µm’ dir. Kaplamadaki Co/B oranı EDX sonuçlarına göre 3.67 ve XPS sonuçlarına göre ise 1.45’ tir. Konvansiyonel

elektriksiz kaplama yöntemiyle kıyaslandığında, metalik Co' dan daha yüksek aktiviteye sahip Co₂B içeriğiyle ilişkili olarak daha yüksek katalitik aktiviteye ulaşılmıştır [61].

1.3.3.3 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Ni-B

Ni destek gözenekli yapı üzerine Ni-B katalizörü daldırma-kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörün kristal yapısı ve morfolojisi Ni öncüsü ve indirgeyici konsantrasyonları ile ilişkilidir. Ayrıca Ni-B amorf yapıya sahiptir. Co-B sistemiyle kıyaslandığında, Ni-B' nin daha iyi adhesyona sahip olmasının önemli bir avantaj olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı 60°C' de 130 mL.dak⁻¹ cm⁻² olarak bulunmuştur. Ayrıca hız değeri 800 mL.dak⁻¹ g⁻¹ olarak ta ifade edilebilir. Aktivasyon enerjisi ise 61.841 kJ.mo⁻¹ olarak hesaplanmıştır [22]. Şekil 1.4' te kaplama yapılmadan önceki Ni gözenekli yapı yapısı ile Ni-B kaplanmış Ni gözenekli yapı yapısı görülmektedir.



Şekil 1.4. (a) Kaplanmamış Ni gözenekli yapı ve (b) Ni-B kaplanmış Ni gözenekli yapı [22]

1.3.3.4 Ni Gözenekli Yapı Üzerine Mg, Al

Mg-Ni ve Al-Ni metalik bileşikler elde etmek için Ni gözenekli yapı yüzeyi Mg ve Al ile kaplanmış ve 600°C' ye ısıtılmıştır. Katalizör sistemi alkali sodyum bor hidrür çözeltisi ile beslendikten sonra Ni gözenekli yapı üzerinde Mg₂Ni ve “Raney” Ni

oluşmuştur. “Raney” Ni’ in Mg₂Ni’ den daha yüksek hidrojen üretim hızına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Ni gözenekli yapının, Mg alaşımlı Ni gözenekli yapının, hidrojen florürleme işlemi uygulanan Mg alaşımlı Ni gözenekli yapının ve “Raney” Ni gözenekli yapının spesifik yüzey alanları sırasıyla 0.32, 5.51, 11.10 and 21.22 m² g⁻¹’ dir. Görüleceği gibi, hidrojen florürleme işlemi, Mg alaşımlı Ni gözenekli yapının yüzey alanında artışa yol açmıştır [101].

1.3.3.5 Ni Gözenekli Yapı Üzerine FeB

Kimyasal indirgeme methodu kullanarak Ni gözenekli yapı üzerinde Fe-B nanoparçacık sentezi yapılmıştır. Bir örnek dağılım gösteren Fe-B nanoparçacıklarının çap boyutu 5 ile 10 nm arasında değişmektedir. Bu katalizör sistemi kullanılarak elde edilen hidrojen hızı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla as 5487 mL.dak⁻¹ g⁻¹ ve 64.26 kJ.mol⁻¹’ dür [21].

1.3.3.6 Cu Plaka Üzerine Co-Ni-P

Cu plaka üzerine Co-Ni-P film katalizörü elektrokaplama yöntemi kullanılarak elde edilmiş olup, film amorf yapıdadır. NiSO₄ konsantrasyonunun katalitik aktivite ve kaplama hızı üzerine etkisi vardır. İdeal NiSO₄ konsantrasyonu 0.01 M’ dir. 30°C’ de hidrojen üretim hızı 3636 mL.dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak gözlemlenirken, Co-Ni-P katalizörü varlığında sodyum bor hidrür ile gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 38 kJ.mol⁻¹’ dir. Film yapısı iç tabaka ve dışında küresel parçacıklar içeren yapıda olup, bu alanlar NiSO₄ konsantrasyonuna bağlı değişim göstermektedirler. NiSO₄ konsantrasyonunun artması dıştaki küresel parçacıkların azalmasına ve Ni ile P miktarının artmasına yol açmakta olup, 0.01 M NiSO₄ ile katalizör kompozisyonu atomik yüzdeler cinsinden 80.5 at% Co, 5.0 at% Ni ve 14.5 at% P’ dir. Bunun üzerinde ise kaplama hızı artarken katalitik aktivite azalmaktadır [59].

1.3.3.7 Cu Plaka Üzerine Co-W-P

Cu plaka üzerine Co-W-P katalizörü kaplamak için elektrokaplama tekniği kullanılmıştır. Katalizör amorf yapıda olup 30°C’ de hidrojen üretim hızı 5000 mL dak⁻¹ g_{katalizör}⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Dahası aktivasyon enerjisi 22.8 kJ.mol⁻¹’ dır. Co-P içeren sistemin W ile katkılanarak katalitik aktivitesi arttırılmış olup, Co-W-P miktarı 4.5 mg (1 mg.cm⁻²)’ dır. Katalizör sistemi Co-W-P iç katman yapısı ve dışında küresel Co-W-P parçacıklarını içermektedir. Elektrokaplamanın ideal katodik akım değeri 0.1 A.cm⁻² olup bu akım değerinde dışta bulunan küresel parçacıklar iç katman yapı üzerinde herhangi bir topaklanma oluşturmadan homojen dağılım göstermişlerdir. Küresel parçacıkların boyutu 2 µm’ dir. Buna ek olarak katalizör sistemi atomik yüzdeler cinsinden 85 at% Co, 14.6 at% P ve 0.4 at% W içermekte olup sistemin katalitik aktivite değeri beşinci döngüden sonra başlangıç değerinin 51%’ne düşmüştür [102].

1.3.3.8 Karbon Kumaş Üzerine Fe-B

Fe iyonlarının sodyum bor hidrür varlığında kapasitif olarak indirgenmesiyle, karbon kumaş üzerinde Fe-B katalizörü sentezlenmiştir. Bu kataliz sistemi oda sıcaklığında 813 mL.dak⁻¹ g⁻¹ hidrojen üretim hızına sahiptir. Gerilim ise 1.1 V’ dur. Fe öncü kimyasalının hidrojen üretimi ve katalizör kaplanmasına etkisi olduğu gözlemlenmiş olup, buna bağlı olarak FeCl₂ kullanıldığında katalizör miktarı 2.88 mg.cm⁻² olarak elde edilirken, FeCl₃ kullanıldığında ise katalizör miktarı 2.47 mg.cm⁻² olmaktadır. Buna rağmen Fe³⁺ kullanıldığı zaman görülen katalitik aktivite, Fe²⁺’ ye göre daha yüksektir [20].

1.3.3.9 Cu Folyo Üzerine Cu Film

Hidrojen üretim sistemi için destek yapı olarak seçilen Cu folyo üzerine nanoyapıda bakır film sentezi yapılmıştır. Sentezleme prosesi süresince manyetik alan indüklenmiş kimyasal indirgeme methodu kullanılmıştır. Hidrojen üretim hızı 1016 mL.dak⁻¹ g⁻¹ olarak bulunmuştur [103].

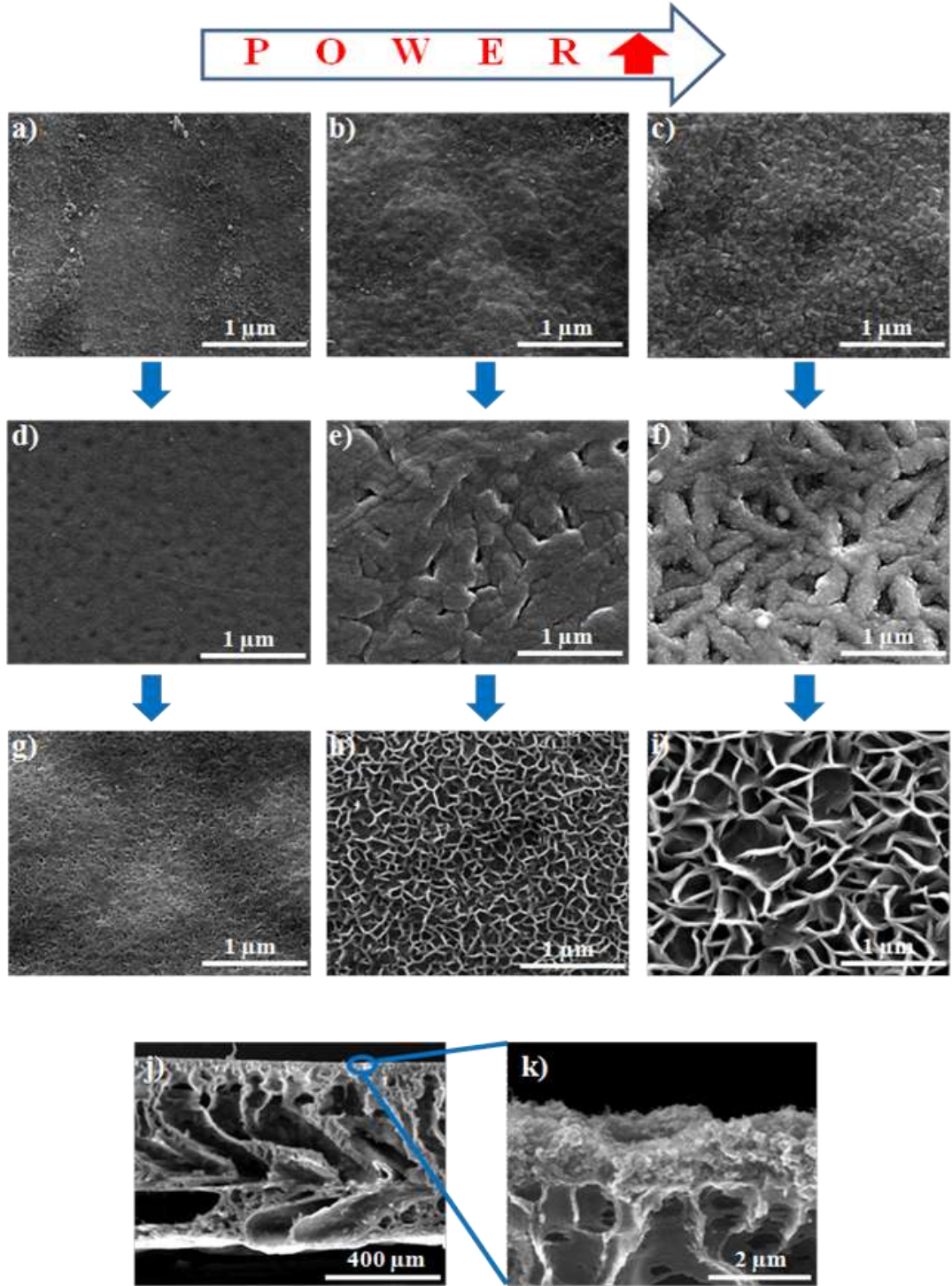
1.3.3.10 Co-B Film

Pulsu Lazer Kaplama (PLD) tekniği kullanılarak nanoparçacık gömülmüş Co-B ince film katalizörü sentezi hidrojen üretim amacıyla gerçekleştirilmiştir. Katalitik hidroliz tepkimesinin sonucu olarak hidrojen üretim hızı 13 L.dak⁻¹ g⁻¹ olarak rapor edilmiştir [17].

1.3.3.11 Teflon™ veya Asimetrik Membran Üzerine Seçimli Olarak Aşındırılarak Elde Edilmiş Değerli Metaller

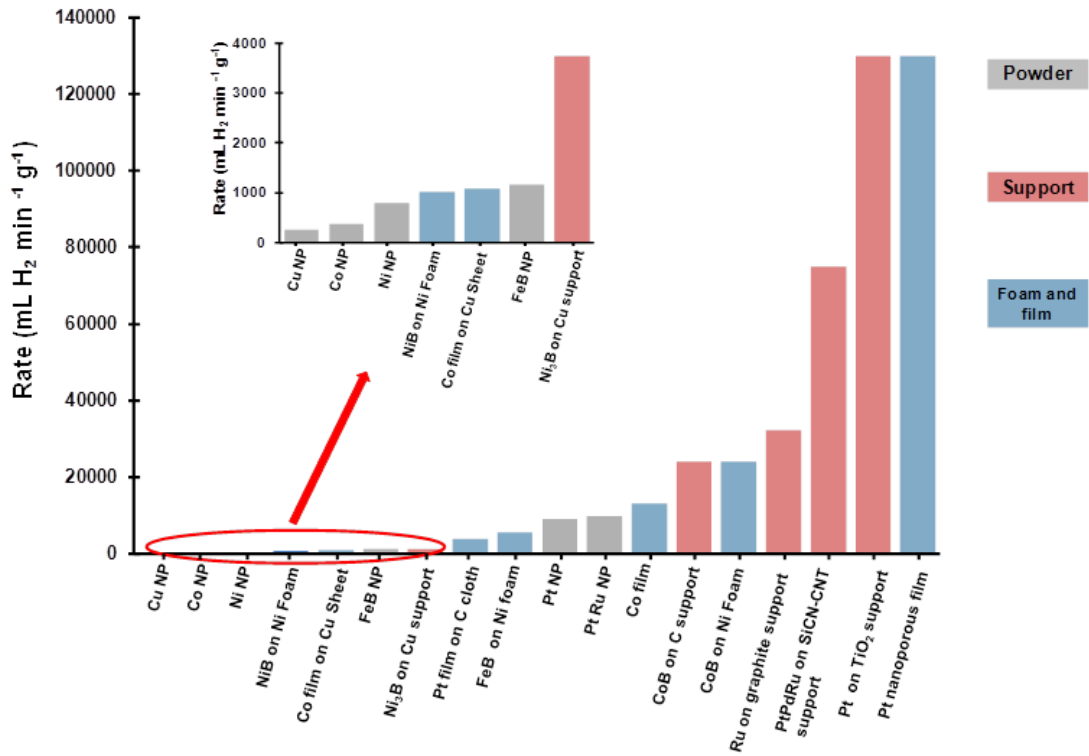
Katalizör malzeme yapısındaki topaklanmanın azalmasına bağlı olarak katalizörün yüzey alanındaki artış katalizörleri daha kullanılır hale getirmektedir. Amorf yapıdaki katalizörler için katalitik aktivite değeri, kristal yapıdaki katalizörün katalitik aktivitesinden daha yüksektir. Ayrıca, katalizör yapısının daha düzenli (örnek olarak küresel) yapıda olması katalitik aktiviteyi azaltırken, parçacık boyutunun azalmasına bağlı olarak katalitik aktivite artmaktadır.

“De-alloying” Seçimli aşındırma prosesi olarak bilinen aşındırma işlemi, yüksek oranda gözenekliliğe sahip katalizör sentezlemek için yeni bir yaklaşım olarak katalizör sentez yöntemidir. Teflon ve asimetrik membran yüzeyi Pt ve Al metalleri ile saçtırma yöntemiyle eş zamanlı olarak kaplanmıştır. Sonrasında, elde edilen ikili alaşım film yapıdan Al metali HCl yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Bu “seçimli aşındırma” işleminden sonra sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi için gözenekli ince film yapısı elde edilmiş olunur. Film yapıda meydana gelen morfolojik değişimler Şekil 1.5’ te görülmektedir. Sonuç olarak elde edilen hidrojen üretim performansı 130 L.dak⁻¹ g⁻¹_{katalizör}, 57.7 L.m⁻²_{katalizör}, 48 L.dak⁻¹ cm⁻³ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca elde edilen nano-çiçek yapıda bulunan gözenekli Pt ince film katalizör oldukça yüksek yüzey alanına sahip olup alan değeri 5.2 x 10⁴ m².g⁻¹_{katalizör} [103].



Şekil 1.5. Eklemsi ve nanoçiçek morfolojisine sahip yapıların SEM: (a-c) sırasıyla 150 W, 300 W ve 400 W kaplanmış alaşım halindeki örnekler; (d-f) seçimli aşındırılmış örnekler; (g-i) seçimli aşındırılmış ve NaBH₄ işlemi uygulanmış örnekler; (j-k) 300 W ile asimetrik membran üzerinde oluşturulan alaşımın seçimli aşındırılmış ve NaBH₄ işlemi uygulanmış hali [104]

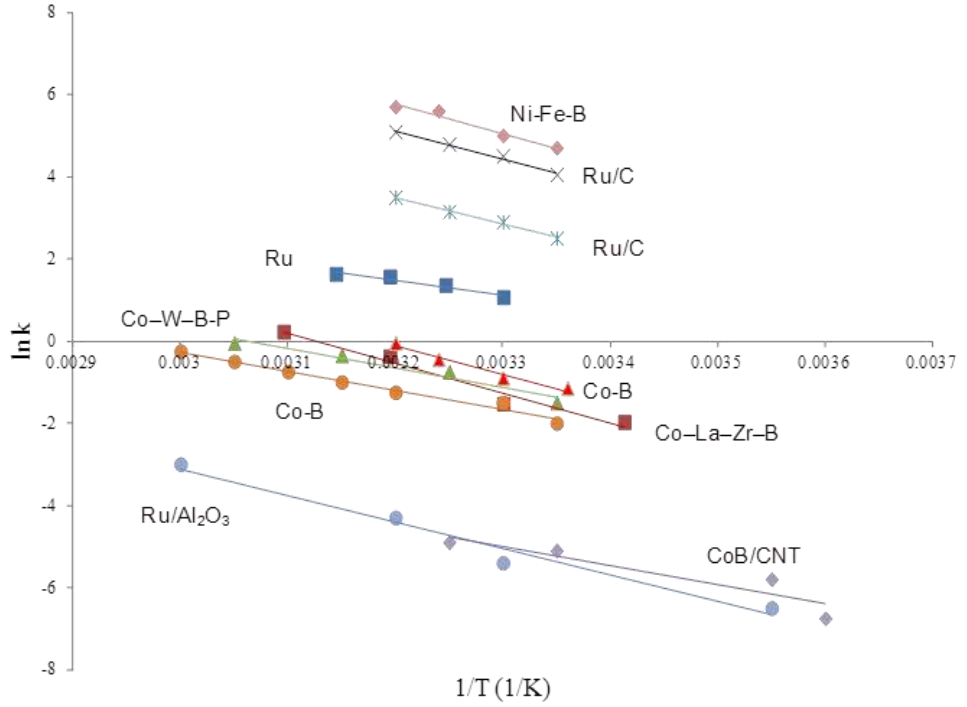
Şekil 1.6’ da farklı katalizörlerin katalitik aktiviteleri özetlenmiştir. Şekilden görüleceği gibi, destek olarak kullanılan alttaş yapısı üzerine sentezlenen katalizörler kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızları, destek malzeme kullanılmayan katalizör kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızlarına oranla daha yüksektir. Bunun nedeni destek yapının kaplanan katalizör parçacığının topaklanmasına izin vermeyişidir. Öte yandan film ve gözenekli yapı yüzey üzeri katalizör kaplanarak elde edilen hidrojen üretim hızları oldukça yüksektir.



Şekil 1.6. Farklı katalizör sistemlerine ait hidrojen üretim performansları [17, 21, 22, 32, 38, 40, 58, 61, 80, 83, 84, 94, 97, 100, 103-106]

Şekil 1.7 farklı katalizörler varlığında gerçekleşen hidrojen üretimi hız sabiti $\ln k'$ nın $1/T'$ ye göre değişimini ifade etmektedir. Şekil 1.7’ den görüleceği gibi grafiklerin eğimleri benzerdir. Böylece elde edilen grafikler yardımıyla Co-W-B-P [11], Ru [31], Co-B [32], Ni-Fe-B [49], Ru/C [73], Co-La-Zr-B [86], Ru/Al₂O₃ [107], Co-B [108] ve CoB/ CNT [109] için aktivasyon enerjileri karşılaştırılabilir.

Bu sistemlerin aktivasyon enerjileri kıyaslanabilmesine rağmen, hidrojen performans değerleri değişiklik göstermektedir. Bu da hidrojen üretimi performansı için aktivasyon enerjisinin tek başına iyi bir gösterge olmadığını göstermektedir.



Şekil 1.7. Farklı katalizörlere sahip hidrojen üretim sistemlerinin Arrhenius grafikleri

1.4 Reaksiyonların Kinetiği ve Modeller

Hidrojen üretmek amacı için reaktör tasarımında, güvenilir bir kinetik model belirlemek oldukça önemlidir. Sıfırıncı dereceden kinetik model, birinci dereceden kinetik model ve Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli en çok kullanılan kinetik modeller olup, alkali NaBH_4 çözeltisi için spesifik olarak geliştirilmişlerdir.

1.4.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik Model

Şayet NaBH_4 konsantrasyonunun zamana göre türevi alındığında reaksiyon hızına eşitse ve bu değer bir sabite eşdeğerse reaksiyon sıfırıncı dereceden kinetiğe sahiptir.

Bir başka ifadeyle, NaBH_4 ' ün zamana bağlı tüketimi reaksiyon hız değerine eşitse sıfırıncı dereceden kinetik modelden bahsedilmektedir. Başka deyişle reaksiyon hızı NaBH_4 konsantrasyonundan bağımsızdır [64, 107].

$$\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = -r_{\text{NaBH}_4} = -k_0(T) \quad (1.44)$$

Bu ifadede C terimi konsantrasyon, r ifadesi reaksiyon hızı olup k_0 ifadesi ise sıfırıncı dereceden hız sabitidir. Reaktörün hacmi V, katalizör miktarı m_{cat} olarak alındığında reaksiyon hız sabiti k_0 değeri normalize edilmekte ve Eşitlik 1.45' deki gibi k_0' olarak ifade edilmektedir [64].

$$k_0' = k_0 \frac{V}{m_{\text{cat}}} \quad (1.45)$$

Şayet k_0' ifadesi Eşitlik 1.44' de yerine konulursa, Eşitlik 1.46 elde edilmektedir.

$$-\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = -r_{\text{NaBH}_4} = \frac{m_{\text{cat}} k_0'}{V} \quad (1.46)$$

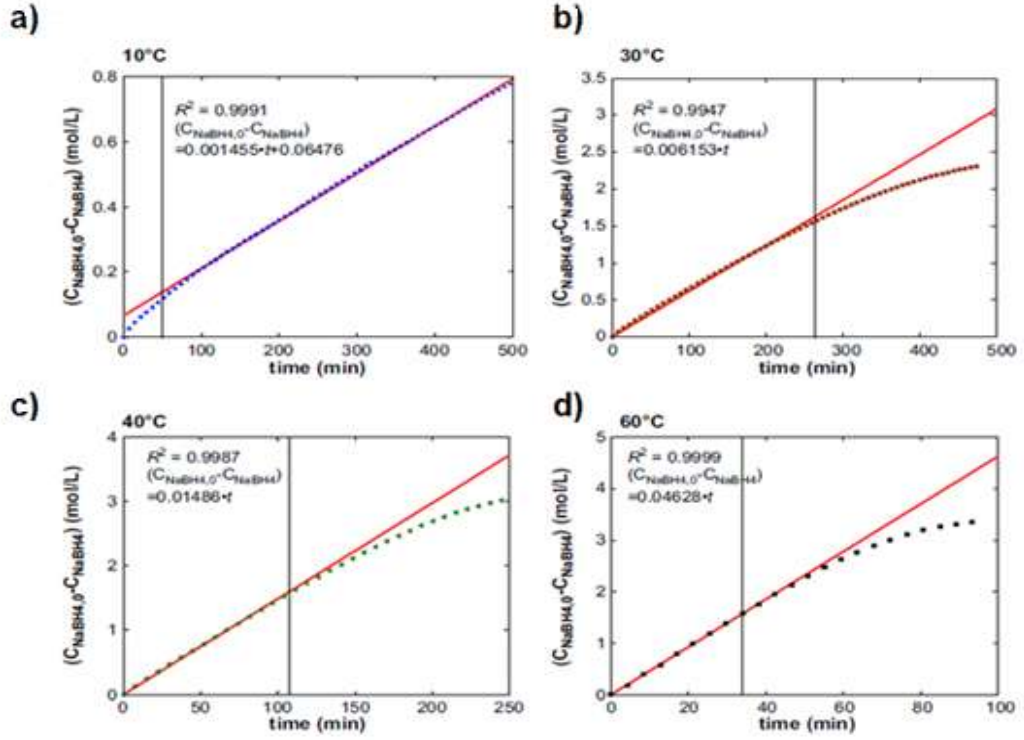
Eğer eşitlik yeniden düzenlenir ve integrali alınırsa:

$$C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t} = \frac{m_{\text{cat}} k_0'}{V} t \quad (1.47)$$

Eşitlikteki $C_{(\text{NaBH}_4)_0}$, NaBH_4 ' ün başlangıç konsantrasyonu olup, zamana karşı çizilen $C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t}$ grafiği doğrusal bir grafik vermektedir. Ayrıca doğrunun eğiminden k_0 sıfırıncı dereceden hız sabiti değeri hesaplanmaktadır [110].

Şekil 1.8 dört farklı sıcaklık için elde edilen zamana karşı $C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t}$ grafiklerini göstermektedir. Grafiklere bakıldığı zaman Şekil 1.8 (a) da deneysel verilerin sıfırıncı dereceden kinetik model dataları ile uyumluluk gösterdiği

anlaşılmaktadır. Bu sebeple sıfırıncı dereceden kinetik modelin nispeten düşük sıcaklıklarda çalıştığı (örnek olarak 10°C) sonucuna varılmaktadır [107].



Şekil 1.8. Farklı sıcaklıklar a) 10°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 60°C için çizilen zamana karşı C_{(NaBH₄)0} - C_{(NaBH₄)t} grafikleri [107]

1.4.2 Birinci Dereceden Kinetik Model

Şayet NaBH₄' ün zamanla tüketimi reaksiyon hızına eşitse reaksiyon birinci dereceden kinetiğe sahip demektir. Eşitlik 1.48' de verildiği gibi reaksiyon NaBH₄ konsantrasyonuna bağlıdır [64]:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = -k_1(T)C_{NaBH_4} \quad (1.48)$$

Eşitlikte k_1 ifadesi birinci dereceden reaksiyon hız sabitidir. Reaktörün hacmi V , katalizör miktarı m_{cat} olarak alındığında reaksiyon hız değeri aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$-\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = \frac{m_{kat}k_1' C_{NaBH_4}}{V} \quad (1.49)$$

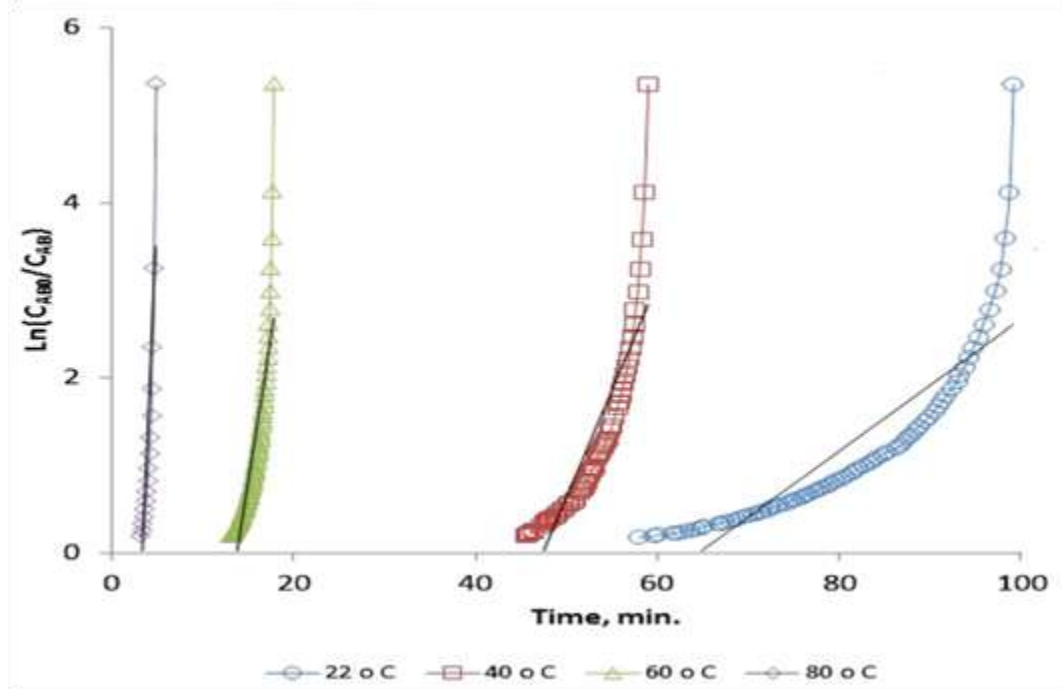
Eşitlik 1.49 yeniden düzenlenir ve integrali alınırsa:

$$-\int_{C_{(NaBH_4)_0}}^{C_{(NaBH_4)_t}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat}k_1'}{V} \int_0^t dt \quad (1.50)$$

$$\ln \left(\frac{C_{(NaBH_4)_0}}{C_{(NaBH_4)_t}} \right) = \frac{m_{kat}k_1'}{V} t \quad (1.51)$$

Eşitlikte yer alan $C_{(NaBH_4)_0}$, $NaBH_4$ ' ün başlangıç konsantrasyonu olmakta ve zamana karşı çizilen $\ln (C_{(NaBH_4)_0} - C_{(NaBH_4)_t})$ grafiği doğrusal bir grafik vermektedir. Ayrıca doğrunun eğiminden k_1 birinci dereceden hız sabiti değeri hesaplanmaktadır [110].

Şekil 1.9' da $22^\circ C$ - $80^\circ C$ sıcaklıklarında çizilen zamana karşı $\ln (C_{(NaBH_4)_0} - C_{(NaBH_4)_t})$ grafikleri görülmektedir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere, sıcaklık arttıkça grafik lineer (doğrusal) görünüme yaklaşmaktadır. Bu nedenle birinci dereceden kinetik modelin yüksek sıcaklıklarda kusursuz bir şekilde çalıştığı sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 1.9. 22°C ve 80°C sıcaklıkları arasında zamana karşı çizilen $\ln(C_{(NaBH_4)0}/C_{(NaBH_4)t})$ grafikleri [110]

1.4.3 Langmuir- Hinshelwood Modeli

Langmuir- Hinshelwood modeli, yaygın olarak, heterojen katalitik reaksiyonları tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu model iki önemli basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, katalizör yüzeyi üzerinde BH_4^- ün adsorbe olmasını belirtmektedir.



Bu basamak, Langmuir izotermi iki önemli varsayım içermektedir:

- Adsorbsiyon tanımı, yüzeye sadece bir katman oluşturacak şekilde moleküllerin bağlandığı durumu için geçerli olmaktadır. Başka bir deyişle mümkün olan maksimum adsorbsiyon, tek bir katmana karşılık gelmektedir.
- Adsorbe olmuş yüzey tamamen uniform yapıdadır. Bu sebeple adsorbsiyon olasılığı yüzey üzerindeki her noktada aynıdır.

P_A basıncında tek bir A buharının, parçalanma olmadan herhangi bir yüzey tarafından adsorbe olduğu durumu düşünelim. Bu durumda adsorpsiyon hızı, yüzeyde herhangi bir parçacığın adsorbe edilmediği yüzey üzerindeki işgal edilmemiş noktalarla olan çarpışma hızına orantılıdır.

$$\left(\frac{d_{n_A}}{dt} \right)_{ads} = k(1 - \theta_A) P_A \quad (1.53)$$

Eşitlikte yer alan θ_A ifadesi yüzeyin işgal edilmişlik (doluluk) durumunu ifade eden bir kavram olup, molekülleri adsorbe eden yüzey noktalarının tüm yüzeye oranını tanımlamaktadır. Bu durumda molekülleri adsorbe etmeyen yüzey üzerindeki noktaların oranı ise $1 - \theta_A$ olarak belirtilmektedir.

Ayrıca yüzeyden uzaklaşma veya kopma (desorpsiyon) hızı ise adsorbe olan molekül sayısına orantılıdır:

$$\left(\frac{d_{n_A}}{dt} \right)_{des} = k'(\theta_A) \quad (1.54)$$

Yüzeyden uzaklaşma (desorpsiyon) hızı, denge durumunda adsorpsiyon hızına eşittir:

$$k(1 - \theta_A) P_A = k'(\theta_A) \quad (1.55)$$

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (1.56)$$

Eşitkte $K_A = \frac{k}{k'}$ olarak ifade edilmektedir [111].

Şayet Eşitlik 1.56 konsantrasyonlar cinsinden yeniden yazılırsa:

$$\theta_A = \frac{KC_{NaBH_4}}{1 + KC_{NaBH_4}} \quad (1.57)$$

Modelin ikinci basamağı ise adsorbe edilen parçacıkların reaksiyonu sonucu hidrojen gazı açığa çıkarmasını kapsamaktadır.



Reaktör hacminin V ve katalizör kütlesinin m_{kat} olduğu durum için reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanabilmektedir:

$$-r_A = \frac{m_{kat} k_L \theta_A}{V} \quad (1.59)$$

Eşitlik 1.60 Langmuir adsorbsiyon izotermi ile adsorbe edilen parçacıklarda birinci dereceden kinetiğinin kombinasyonunu ifade etmektedir. Böylece elde edilen ifade Langmuir- Hinshelwood kinetik modeli olarak adlandırılmaktadır.

$$-r_A = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} k_L \theta_A}{V} = \frac{m_{kat} k_L}{V} \frac{KC_{NaBH_4}}{1 + KC_{NaBH_4}} \quad (1.60)$$

Eşitlik 1.60 üzerinde yeniden düzenlemeler yapıp integrali alındığında ise:

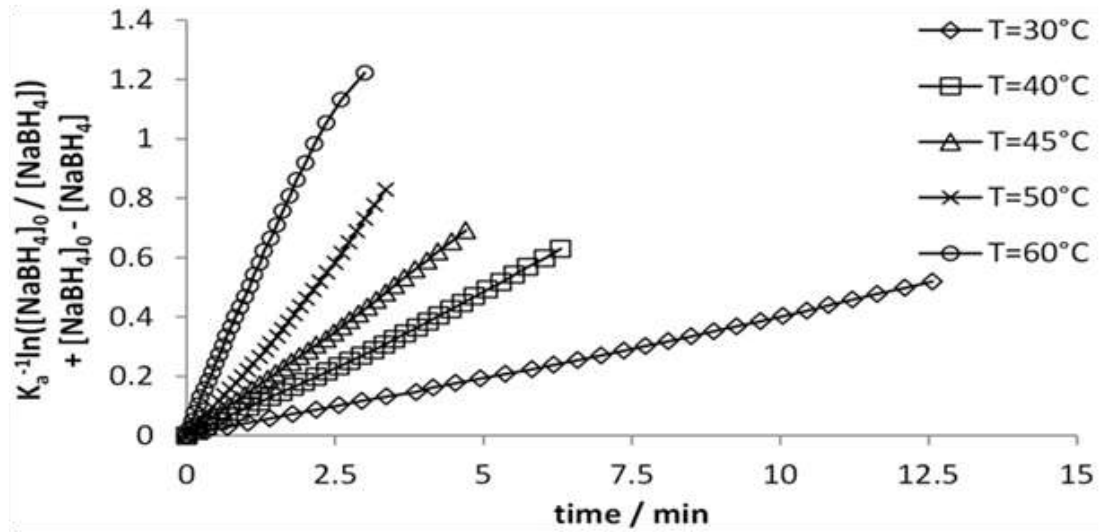
$$-\int_{C_{(NaBH_4)0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{1 + KC_{NaBH_4}}{KC_{NaBH_4}} dC_{NaBH_4} = \frac{m_{kat} k_L}{V} \int_0^t dt$$

$$(C_{(NaBH_4)0} - C_{NaBH_4}) + \frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_{(NaBH_4)0}}{C_{NaBH_4}} \right) = \frac{m_{kat} k_L}{V} t \quad (1.61)$$

elde edilmektedir. $\ln(C_{(NaBH_4)0} - C_{(NaBH_4)t}) + (1/K)\ln(C_{(NaBH_4)0} - C_{(NaBH_4)t})$ ifadesinin zamanın fonksiyonu olarak grafiği çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmektedir. Ayrıca doğrunun eğimi $k_{eğim}$ aşağıda gösterildiği gibi k_L değerini hesaplamak için kullanılmaktadır:

$$k_{eğim} = \frac{k_L m_{kat}}{V} \quad (1.62)$$

Langmuir- Hinshelwood modeli için reaksiyon hız sabitini belirlemek için, zamanın fonksiyonu olarak $\ln(C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t}) + (1/K)\ln(C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t})$ ifadesinin grafiği çizilir (Şekil 1.10). Grafiğe bakılacak olunursa, Langmuir- Hinshelwood modelinin 30°C ile 60 °C arasındaki tüm sıcaklık değerleri için tutarlı sonuç verdiği görülmektedir. Bu sebepten ötürü Langmuir- Hinshelwood modeli, hidrojen üretimi için tasarlanan dizaynlar için önerilen en iyi modeldir [64].



Şekil 1.10. 30°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C sıcaklıklar için zamana karşı çizilen $\ln(C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t}) + (1/K)\ln(C_{(\text{NaBH}_4)_0} - C_{(\text{NaBH}_4)_t})$ grafikleri [64]

Eşitlik 1.61, sıfırıncı dereceden kinetik modelde ifade edilen Eşitlik 1.47 'nin sol tarafı ile birinci dereceden kinetik model için ifade edilen Eşitlik 1.51' in sol tarafını kapsamaktadır. Bunların yanı sıra eşitlikte, K adsorpsiyon katsayısı da bulunmaktadır. Bu durumda, Langmuir- Hinshelwood modelinin sıfırıncı dereceden kinetik model ile birinci dereceden kinetik modelin bileşiminden oluştuğu anlaşılmakta olup K adsorpsiyon sabitinin tayin edilmesi büyük önem arz etmektedir. K adsorpsiyon katsayısının kullanımı, modelin düşük sıcaklıklarda sıfırıncı derece davranışı, yüksek sıcaklıklarda ise birinci dereceden davranışı göstermesine olanak vermektedir [110].

Sıcaklığa bağımlı olarak K adsorpsiyon katsayısı aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:

$$K_a = A \exp(-\Delta H_{ads} / RT) \quad (1.63)$$

Eşitlikte A sabiti ön-eksponansiyel katsayısı olup, ΔH_{ads} terimi ise adsorpsiyon entalpisi olarak ifade edilmektedir. Eşitlik 1.63' ten görüleceği üzere, K_a değeri sıcaklıkla ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Veri analizini kolaylaştırmak için, Eşitlik 1.63 referans sıcaklığı cinsinden aşağıdaki gibi yeniden yazılırsa:

$$K_a = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.64)$$

Elde edilmektedir. Eşitlikte K_0 ifadesi T_0 sıcaklığındaki Langmuir izoterm sabitidir [64].

2. TOZ YAPIDA KATALİZÖR KULLANARAK YÜKSEK KİNETİKLİ HİDROJEN ÜRETİMİ [4]

2.1 GİRİŞ

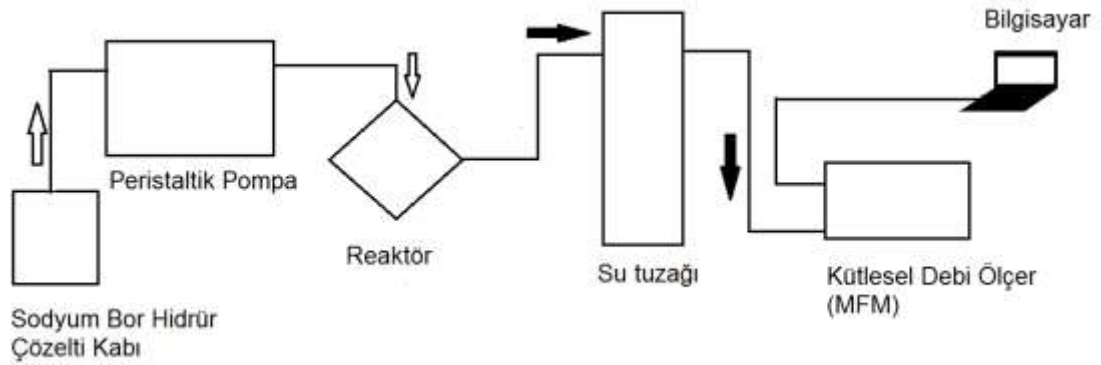
Bu çalışmada ilk defa, dakikada 1 veya 2 normal litre hidrojen üretim hızını elde edecek şekilde hesaplanan sodyum bor hidrür çözeltisi reaktöre aktararak üretilen hidrojenin üretim hızı dinamik olarak ölçülmüştür. Sodyum bor hidrür konsantrasyonunun hız denklemi üzerindeki etkisinin yanı sıra kritik katalizör konsantrasyonu ve katalizör miktarının hız ile ilişkisini araştırmak için 3 farklı katalizör (demir, platin ve rutenyum katalizörleri) kullanılmıştır. Literatürde rapor edilmiş olan, ilk hidrojen üretim hız değerinden elde edilen doğrusal yaklaşım değerlerinin geçerliliğinin bulunmadığı gösterilmiştir.

Buna ek olarak, bu makalede rapor edilen gerçek hız değerleri katalizör tipine bağlı olarak doğrusal yaklaşımdan yüksek veya düşüktür değerdedir. Demir katalizörü kullanıldığında elde edilen sonuç doğrusal yaklaşımdan yaklaşık olarak yüzde 60 düşüktür. Bundan dolayı $NL.dak^{-1}g^{-1}_{katalizör}$ olarak rapor edilen hidrojen üretim hız ifadesi geçersizdir. Diğer yandan, şayet yüksek katalitik aktivite elde edilirse hız denkleminin sodyum bor hidrür konsantrasyonuna bağımlı olmayabileceği gözlemlenmiştir. Bundan dolayı literatürdeki hız eşitliklerinin çoğu yalnız bu aralık için geçerlidir ki orada en yüksek katalitik aktivitede sınırlandırılmıştır. Bunlara ilaveten, yaklaşık olarak %100 verim gözlemlemek için sodyum bor hidrür ve katalizör konsantrasyonlarının optimize edilebileceği sonucuna varılmıştır.

2.2 MATERİYAL VE YÖNTEM

Hidrojen gazı üretim sistemi, sodyum bor hidrür çözeltisi içeren kap, peristaltik pompa, reaktör, su banyosu, su tuzağı, kütleli debi ölçer (MFM) ve bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) Sigma AldrichTM'ten satın alınmıştır. Sodyum hidroksit ($NaOH$) J.T. BakerTM'dan temin edilmiştir. Katalizör olarak 40% oranında platin içeren Vulcan XC-72 (Johnson Matthey TM), 20% oranında platin ve %10 oranında rutenyum içeren Vulcan XC-72 (ElectroChem®) ve

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck™) kullanılmıştır. Hidrojen gazı üretme deneyleri 11.3 g NaBH_4 ve 11.2 g NaOH içeren 345 mL hacime sahip sulu çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu miktarlar yalnızca dakikada 2.0 normal litre (NL.dak^{-1}) hidrojen gazı üretmede kullanılır. Sodyum bor hidrür ve sodyum hidroksitin çözücüsü olarak saf su kullanılmıştır. Öncelikle, gerekli miktarlarda toz formda olan katalizörler tartılmış ve cam reaktöre koyulmuştur. Ardından hazırlanan sodyum bor hidrür çözeltisi peristaltik pompa (Velp Scientifica marka) yardımıyla reaktöre yollanmıştır. Elde edilmesi mümkün olan maksimum hidrojen gazı üretim hızı 2.0 NL.dak^{-1} olarak planlandığında çözelti pompalama hızı da buna bağlı olarak $25.75 \text{ mL.dak}^{-1}$ olarak ayarlanmıştır. Hidrojen gazı üretim hızının dinamik olarak ölçümü bilgisayara bağlı kütleli debi ölçer kullanarak gözlemlenmiştir.



Şekil 2.1. Hidrojen gazının üretim hızının dinamik olarak ölçümü için deneysel sistem

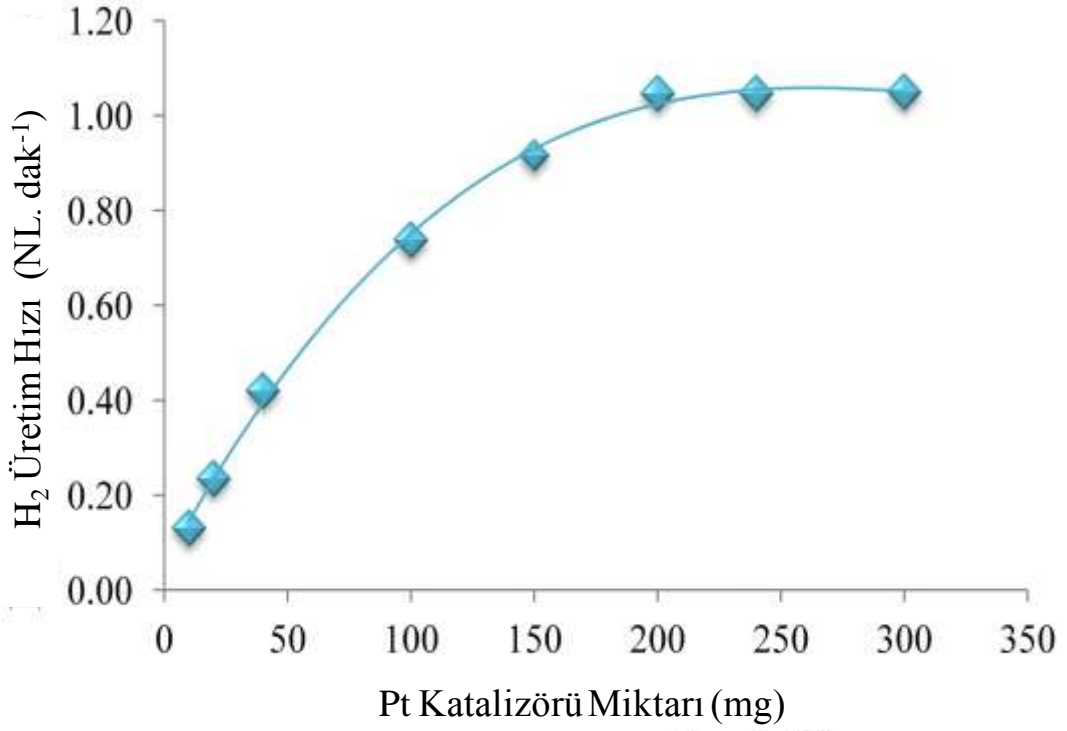
2.3 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Belirli bir zaman aralığında üretilen hidrojen gazının hacmi klasik bir yöntem olan suyun yerdeğiştirmesi metodu yardımıyla silindir içinde yerdeğiştiren suyun hacim değeri okunarak ölçülebilir. Hidrojen gazı üretim hızı $\text{L.dak}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ olarak tanımlanır. Benzer şekilde üretilen hidrojen gazının hızı deney boyunca geçen zamana karşı gelen zaman boyunca büretteki su seviyesinin azalmasına bağlı olarak ölçülebilir. Ayrıca bilgisayara bağlanmış tartı cihazı su miktarını tartabilir. Elde edilen suyun hacmi neredeyse üretilen hidrojen gazının hacmine eşittir.

Hidrojen gazı üretim hızı ($L \cdot dak^{-1} g^{-1}_{katalizör}$) ayrıca çeşitli katalizörlerin aktivitelerini kıyaslamak için kullanılır. Alternatif olarak basit bir debi ölçer kullanılarak $NL \cdot dak^{-1}$ veya $NL \cdot dak^{-1} g^{-1}_{katalizör}$ olarak hidrojen gazı üretim hızı ifadeleri kolaylıkla ölçülüp gözlemlenebilir.

Yaptığımız çalışmada, sodyum bor hidrür konsantrasyonu arzu edilen hidrojen gazı üretim hızını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse farklı konsantrasyonlardaki sodyum bor hidrür çözeltileri sabit hidrojen gazı üretim hızını sağlayacak şekilde reaktöre yollanmıştır.

Şekil 2.2' den de görülebileceği üzere, farklı miktarlarda platin katalizörü kullanılarak sodyum bor hidrür konsantrasyonu hidrojen gazı üretilme hızı $1.0 NL \cdot dak^{-1}$ olacak şekilde sabit miktarda ayarlanmıştır. Böylece sistemin toplam yüzey alanı katalizör miktarı arttırılarak kontrol edilmiştir. İlk 200 mg katalizör miktarı için hidrojen gazı üretim hızı arttıp yaklaşık $1.0 NL \cdot dak^{-1}$ eşik değerine ulaşmıştır ki bu hız değeri başlangıçta ayarlanmış olan maksimum olarak dakikada üretilmesi mümkün olan hidrojen gazı üretim hızı değeridir. Bu nedenle reaksiyon hızının katalizör konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak katalizör miktarı yaklaşık olarak 200 mg'ı aştığı zaman reaksiyonun hızı değişmiş ve reaksiyon hızı sodyum bor hidrür konsantrasyonu tarafından sınırlandırıldığından dolayı yaklaşık olarak $1.0 NL \cdot dak^{-1}$ 'de limit değerine ulaşmıştır. Bu değer, ayrıca kritik katalizör miktarı veya kritik katalizör konsantrasyonu olarak tanımlanabilmektedir. Katalizör miktarının ne olduğuna bakılmaksızın sodyum bor hidrür çözeltisi yalnızca dakikada 1.0 litre hidrojen gazı üretecek şekilde pompalanmıştır. Bu noktadan sonra sistem dakikada yaklaşık 1.0 litre hidrojen gazı üretmeye devam etmiştir. Diğer bir deyimle neredeyse bütün sodyum bor hidrür tükenmiş ve elde edilmesi mümkün olan maksimum hidrojen gazı üretim hızı elde edilmiştir. Sistemde, hidrojen gazı kuantum verimi elde etmek için 200 mg kullanılan katalizör miktarını daha da arttırmak anlamsız olurdu. Bu nedenle kimyasal hidritlerden hidrojen gazı üretilmesinin rapor edildiği çalışmalarda kritik katalizör miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir.



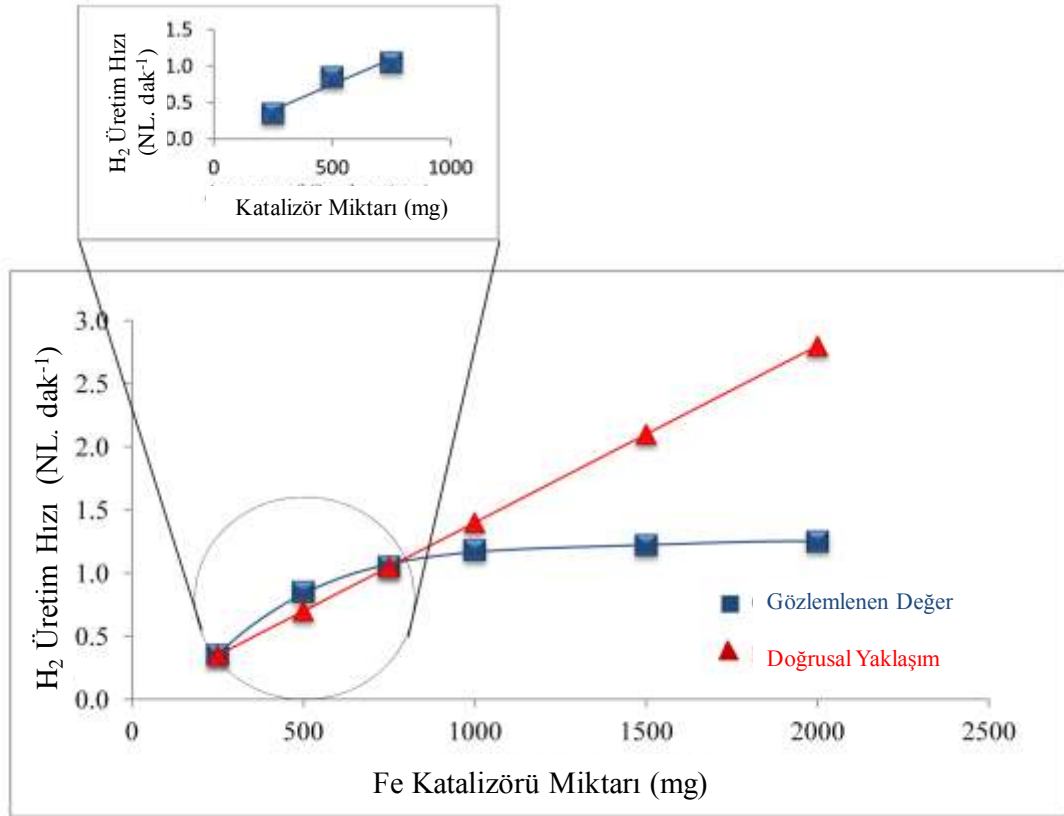
Şekil 2.2. Platin katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi

Kritik olan katalizör miktarı ve hidrojen gazı üretim hızındaki değişmeyi araştırmak için çeşitli miktarlarda 3 farklı katalizör kullanılmıştır. Bu katalizörler demir, platin ve platin-rutenyum katalizörleriydi. Şekil 2.3, dakikada üretilmesi mümkün olan maksimum 2.0 NL hidrojen gazı üretecek şekilde gerekli miktarda sodyum bor hidrür çözeltisinin reaktöre aktarıldığı durumda kullanılan demir katalizörünün miktarının hidrojen gazı üretilme hızı üzerindeki etkisini göstermektedir.

Şekil 2.3' ten anlaşılacağı gibi üretilmesi mümkün olan maksimum hidrojen gazı dakikada 2.0 NL olmasına rağmen, 1000 mg demir katalizörü miktarını aştığımızda yaklaşık olarak sadece 1.20 NL.dak⁻¹ hız değerine ulaşılmıştır. Üstelik kritik katalizör miktarının 1000 mg civarında ve platinden daha yüksek değerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç kesin olarak demir katalizörünün katalitik aktivitesinin platinden daha düşük olmasıyla ilişkilendirilir. Öte yandan başlangıçtaki ilk 750 mg katalizör miktarı için hidrojen gazı üretilme hızı artan katalizör miktarıyla doğrusal

olarak artmıştır. Ardından hız değeri yaklaşık olarak 1.20 NLdak^{-1} eşik değerine ulaşmıştır.

Yapılan çalışmaların pek çoğu (Çizelge 2.1) hidrojen gazı üretilme hızı ile katalizör miktarı arasındaki ilişkinin doğrusal olduğunu varsaymışlardır. Sonrasında ise hız eşitliğindeki katalizör miktarlarını normalize etmişler ve kritik miktardan daha düşük katalizör miktarından elde edilen hıza göre bir hidrojen gazı üretim hızı tanımı yapmışlardır. Çizelge 2.1 ayrıca bu normalize edilen bazı veri örneklerini göstermektedir.



Şekil 2.3. Demir katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise gerçekteki deneysel veriler

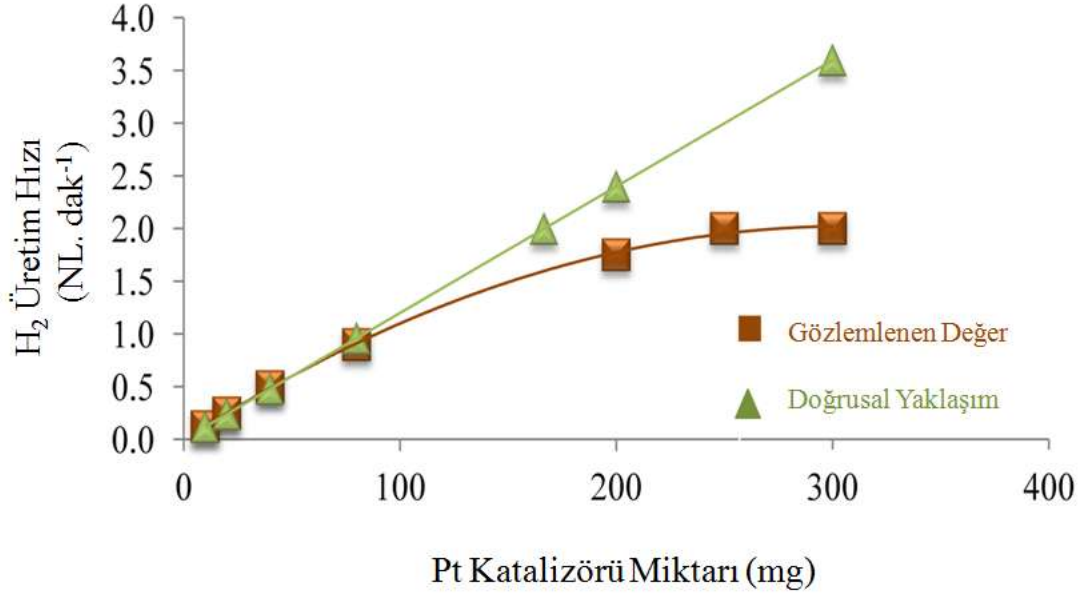
Örnek olarak, 5 mg katalizör kullanılarak yapılan varsayıma dayalı bir deneyde hidrojen gazı üretim hızı 1.0 NLdak^{-1} olarak elde edilmiştir. Sonrasında kullanılan katalizör miktarını başlangıçta elde edilen hidrojen gazı üretim hızı değerine

dayanarak normalize edilmesinden sonra hidrojen üretim hız değerine karşı gelen değer 200 NLdak⁻¹g⁻¹_{katalizör} olarak hesaplanmıştır. Bu sayı oldukça büyük bir sayıdır ve başlangıç hidrojen gazı üretim hızı normalize edildiği zaman 1 g katalizör kullanıldığında 200 L hidrojen gazı üretilmesine karşı gelmektedir. Bu bakımdan Şekil 2.3 ayrıca eğer katalizör miktarı ile hidrojen gazı üretim hızı arasında doğrusal bir ilişki varsa meydana gelecek hidrojen gazı üretim hızını göstermektedir. Bu şekilde başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerine dayanarak katalizör miktarının normalize edilmesinin yanlış bir yaklaşım olduğu sonucuna kolaylıkla varılmıştır. Aksi takdirde gram katalizör başına hidrojen üretim hızında daha yüksek değerler gözlemlenirdi (Çizelge 2.1). Dolayısıyla 200 NLdak⁻¹g⁻¹_{katalizör} olarak hesaplanan örnekte büyük bir şüphe olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 2.2' den anlaşılacağı üzere, deneysel olarak gözlenen gerçekteki hidrojen gazı üretim hızı değerleri doğrusal yaklaşım değerlerinden farklılaşmaktadır. Deneysel olarak elde edilen verilerle doğrusal yaklaşımları arasındaki farkın en büyük olduğu durum %60 lık fark olan demir katalizörüne aittir. Bu sonuç da bize literatürde rapor edilen hidrojen gazı üretim hızı hesaplamaların sorgulanabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.1. Sodyum bor hidrür çözeltisinden hidrojen gazı üretiminin doğrusal yaklaşımı kullanılarak elde edilen bazı hız verisi

Katalizör Sistemi	Katalizör Miktarı (g)	H ₂ Üretim Hızı (NL.dak ⁻¹)	Gram Katalizör Başına H ₂ Üretim Hızı (NL.dak ⁻¹ .g ⁻¹)	Verim (%)	Referans
FeCl ₃	1.173	1.08	0.92	98.0	[40]
Pt/C (toz)	0.003	0.0224	7.467	94.0	[38]
Pt/C (kaplama)	0.003	0.009	2.987	37.0	
Ni gözenekli yapı üzerine Ru	0.006	1.090	181.7	77.0	[26]
	0.009	1.14	126.7	82.0	
	0.012	1.25	104.2	88.0	
	0.015	1.20	80.0	85.0	
Pt/C	0.100	2.30	23.0	97.4	[12]
Pt/C (Vulcan XC)	0.005	0.023	4.50	85.0	[112]
Pt/C (aktif karbon)	0.005	0.0350	7.00	97.5	
FeCl ₃ /Ni gözenekli yapı	0.400	0.0240	0.06	30.0	[21]



Şekil 2.4. Platin katalizörü miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise deneysel veriler

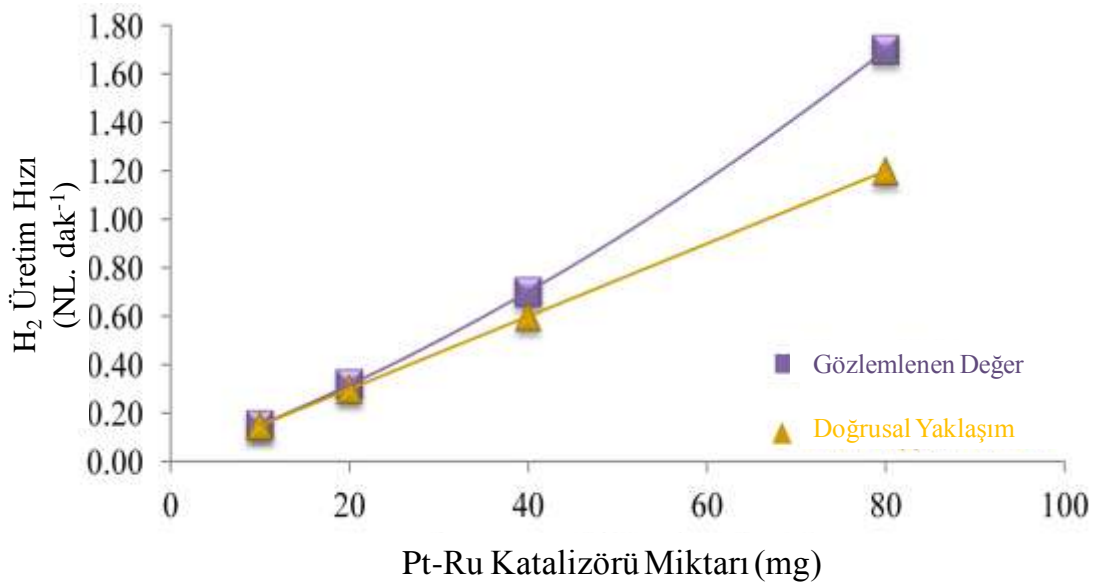
Benzer bir davranış platin katalizörü kullanıldığı zaman gözlemlenmiştir. Bu durumda platin katalizörü miktarı kıyaslanabilir hidrojen gazı üretim hızını gözlemlenmesinde demir katalizörü miktarından daha azdır. Bu sonuç platin katalizörünün de yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu yeniden göstermiştir [12, 19]. Şekil 2.4, 2.0 NL.dak⁻¹ hidrojen üretim hızı olacak şekilde ayarlanan sodyum bor hidrür çözeltisinin reaktöre gönderildiği durumdaki kritik katalizör konsantrasyonunun 250 mg olduğunu göstermektedir. Şekil 2.4’ te ayrıca katalizör miktarı ile hız arasındaki lineer yaklaşımın geçerli olmadığı gösterilmektedir. Lineer yaklaşım hız değeri katalizör miktarının 80 mg’ı aştığı değerler için deneysel olarak gözlenen gerçek hız değerlerinden yaklaşık yüzde 23 daha yüksek değerdedir.

İlginç bir biçimde Ru-Pt katalizörü kullanıldığı zaman tamamiyle farklı bir davranış gözlemlenmiştir. Bu sefer lineer yaklaşım kullanılarak elde edilen hidrojen gazı üretim hızı değerleri deneysel olarak gözlemlenen gerçek hız değerlerinin altında

değerdedir. Bu da rutenyum katalizörünün demir ve platin katalizörünün ikisinin katalitik aktivitesinden yüksek olduğunu açıklayan ve iyi bilinen bir gerçektir [97].

Platin katalizörü ile kıyaslandığında rutenyum katalizörünün eklendiği durum için daha yüksek hidrojen gazı üretim hızı gözlemlenmiştir (Şekil 2.5). Lineer yaklaşım hızı gerçekte gözlenen hız değerlerinden yaklaşık yüzde 30 düşüktür (Çizelge 2.2). Bu yüksek katalitik aktivite alışılmamış bir davranışın sebebi olabilir.

Sonuç olarak, başlangıç verisinden elde edilen lineer yaklaşımın gözlenen gerçek hidrojen gazı üretim hızı değerlerinden ya yüksek olduğu ya da düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, katalizör miktarının normalize edilmesinin ve hidrojen gazının üretilme hızının $NLdak^{-1}g^{-1}_{katalizör}$ olarak rapor edilmesinin geçerliliğinin bulunmadığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2.5. Rutenyum-Platin katalizör miktarının hidrojen gazı üretimi üzerindeki etkisi: Doğrusal yaklaşım değerleri başlangıç hidrojen gazı üretim hızı değerinden elde edilirken, gözlenen değerleri ise deneysel veriler

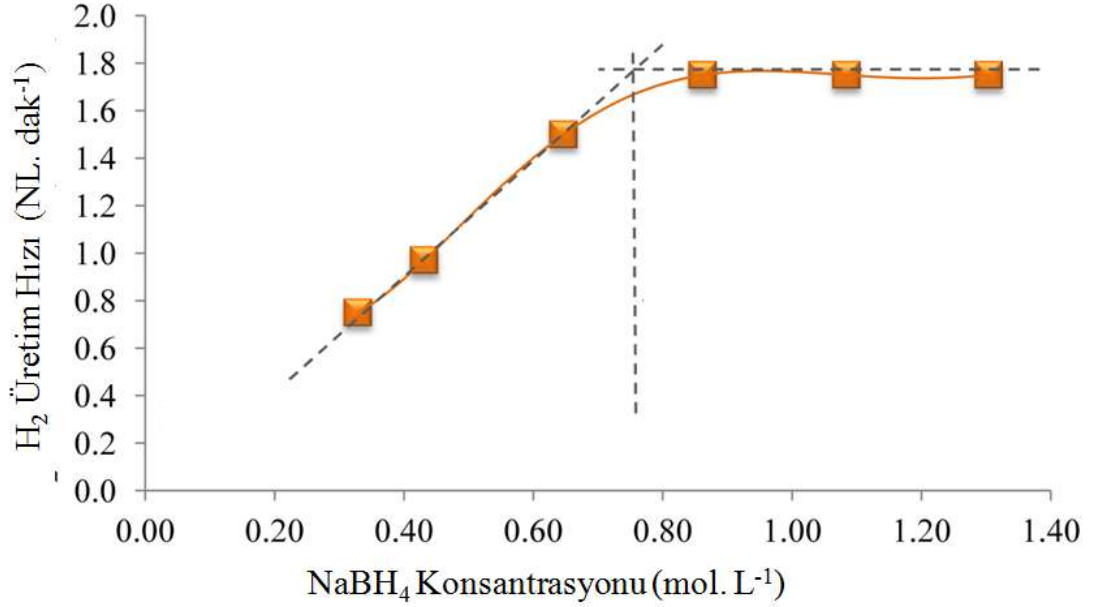
Çizelge 2.2. Gerçekte gözlemlenen deneysel verilere karşı başlangıç hidrojen üretim hızından oluşturulan doğrusal yaklaşım

Katalizör	Gözlenen Değerler (NL. dak ⁻¹)	Doğrusal Yaklaşım (NL. dak ⁻¹)	Yüzde Fark (%)
Fe	1.25	2.0	60.0
Pt	1.63	2.0	22.7
Ru-Pt	1.70	1.2	29.4

Bu alışıl gelmedik olguyu araştırmak için, 200 mg platin katalizörü kullanarak bu sabit katalizör miktarında sodyum bor hidrür konsantrasyonu değiştirilmiştir. Beklenen maksimum hidrojen gazı üretim hızının 2.0 NL.dak⁻¹ olduğu durumda maksimum hidrojen gazı üretim hızını 1.75 NL.dak⁻¹ olarak gözlemlediğimizden dolayı, hidrojen gazı üretim hızı 0.75 NL.dak⁻¹-3.0 NL.dak⁻¹ arasında olacak şekilde sodyum bor hidrür çözeltisinin konsantrasyonu değiştirilmiştir. Bu, sodyum bor hidrür çözelti konsantrasyonunun hidrojen gazı üretim hızı üzerindeki etkisini gözlemek açısından önemli olmuştur. Şekil 2.6' dan görüleceği gibi hidrojen gazı üretim hızı artan sodyum bor hidrür konsantrasyonu ile birlikte artmıştır ve hidrojen gazı üretim hızı aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilmiştir. (Eşitlik 2.1).

$$\text{Hidrojen Gazı Üretim Hızı (NL.dak}^{-1}\text{)} = 2.3748x[\text{NaBH}_4] - 0.0401 \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte $[\text{NaBH}_4]$ ifadesi mol.L⁻¹ birimiyle ifade edilen sodyum bor hidrür konsantrasyonunu belirtmektedir.



Şekil 2.6. Sodyum bor hidrür konsantrasyonunun hidrojen gazı üretim hızı üzerindeki etkisi: İki farklı bölge mümkündür. Birinci bölgede hız sodyum bor hidrür konsantrasyonuna bağlıken, ikinci bölgede hız sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsızdır

Ancak, ilk olarak maksimum hidrojen gazı üretilme hızının 2.0 L.dak⁻¹ değerine eşit olacak olacak şekilde, 0.85 mol.L⁻¹ sodyum bor hidrür konsantrasyonuna ulaşıldığında hidrojen gazı üretim hızı 1.75 NL.dak⁻¹ olarak gözlemlenmiştir ve sodyum bor hidrür konsantrasyonu 1.08 M 'dan (dakıkada 2.5 litre hidrojen gazı üretmeye eşit olacak şekilde ayarlanan derişim) 1.30 M'a (dakıkada 3.0 litre hidrojen gazı üretmeye eşit olacak şekilde ayarlanan derişim) kadar arttırılmaya devam ettirildiğinde dahi hidrojen gazı üretim hızı değişmemiştir. Bundan dolayı hız eşitliği ifadesi sabit bir değerde olmuş ve aşağıdaki gibi tanımlamıştır;

$$\text{Hidrojen Gazı Üretim Hızı (NL.dak}^{-1}\text{)} = 1.75 \text{ (NL.dak}^{-1}\text{)} \quad (2.2)$$

Literatürde çeşitli hız eşitliği ifadeleri rapor edilmiştir [54, 64, 107]. Ancak Şekil 2.6' da görüleceği gibi hidrojen gazı üretim hızı belirli katalizörün katalitik aktivitesiyle limitlendiği zaman sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsız hale gelebilir. Çalışmamızda, yaklaşık 0.85 mol.L⁻¹ sodyum bor hidrür konsantrasyonunda 200 mg

katalizör kullanarak maksimum 1.75 NL.dak⁻¹ üretim hızı elde edilmiştir. Bu sonuç maksimum katalitik aktiviteyi ifade etmektedir ve daha fazla miktarda sodyum bor hidrür eklenmesi hidrojen gazı üretim hızını daha fazla arttırmaz. Diğer taraftan en yüksek katalitik aktivitenin altındaki sodyum bor hidrür konsantrasyonlarında üretilen hidrojen gazı üretim hızı eşitliği sodyum bor hidrür konsantrasyonuna bağlıdır. Bu sebeple literatürde mevcut olan hız eşitlikleri yalnızca onların limitlenmiş katalitik aktivite bölgeleri için geçerlidir. Bu bölgenin ötesinde rapor edilen hız eşitliklerinde şüphe vardır.

Katalitik verimler gözlemlenen hidrojen gazı üretim hızının teorik hidrojen gazı üretim hızına yüzde olarak oranıyla tanımlanabilir (Eşitlik 2.3).

$$\text{Verim } (\eta) (\%) = 100 \times (\text{Hız 1} / \text{Hız 2}) \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte Hız 1 ifadesi deneysel olarak gözlemlenen hidrojen üretim hızıdır. Diğer taraftan Hız 2 ifadesi ise teorik olarak ulaşılması mümkün maksimum hidrojen üretim hızı değeridir. Çizelge 2.3' den görüleceği gibi verim değerleri 17% ile 88% arasında olup en yüksek verim değeri platin katalizöründe 88% olarak görülmektedir. Öte yandan, bu çalışmadaki gibi hidrojen gazı üretim hızı önceden bilinen bir değer olsaydı, verimlerin neredeyse yüzde 100 olarak ayarlanması mümkün olurdu. Örnek olarak 1000 mg demir katalizörü için deneysel olarak gözlenen maksimum hidrojen gazı üretim hızı, dakikada 2.0 normal litre hidrojen gazı üretecek şekilde çözelti beslemesi yapıldığında 1.18 NL.dak⁻¹ olarak ölçüldü. Bundan dolayı yaklaşık 1.2 NL.dak⁻¹ 'lik malzeme transferi yaklaşık yüzde 100 verim yapardı. Bu çalışmayla birlikte, sodyum bor hidrür konsantrasyonunun yanı sıra yüzde 100 verimde optimum katalizör miktarı da mümkündür. Böylece katalizör ve reaktantlar boşa harcanmamış olurlar.

Çizelge 2.3. Katalizörlerin hidrojen gazı üretim verimleri

Katalizör Sistemi	Kaynak	Katalizör Miktarı (mg)	Verim (%)
Fe ²⁺	FeCl ₂	250	17.5
		500	42.5
		750	52.5
		1000	59.0
		1500	61.0
		2000	62.5
Pt	Pt/C	10	6.0
		20	12.5
		40	25.0
		80	45.0
		200	87.5
Ru-Pt	Pt-Ru/C	10	7.5
		20	16.0
		40	35.0
		80	85.0

3. SEÇİMLİ AŞINDIRILMIŞ RUTENYUM-BAKIR ALAŞIMINDAN YÜKSEK HIZDA HİDROJEN ÜRETİMİ [113]

3.1 GİRİŞ

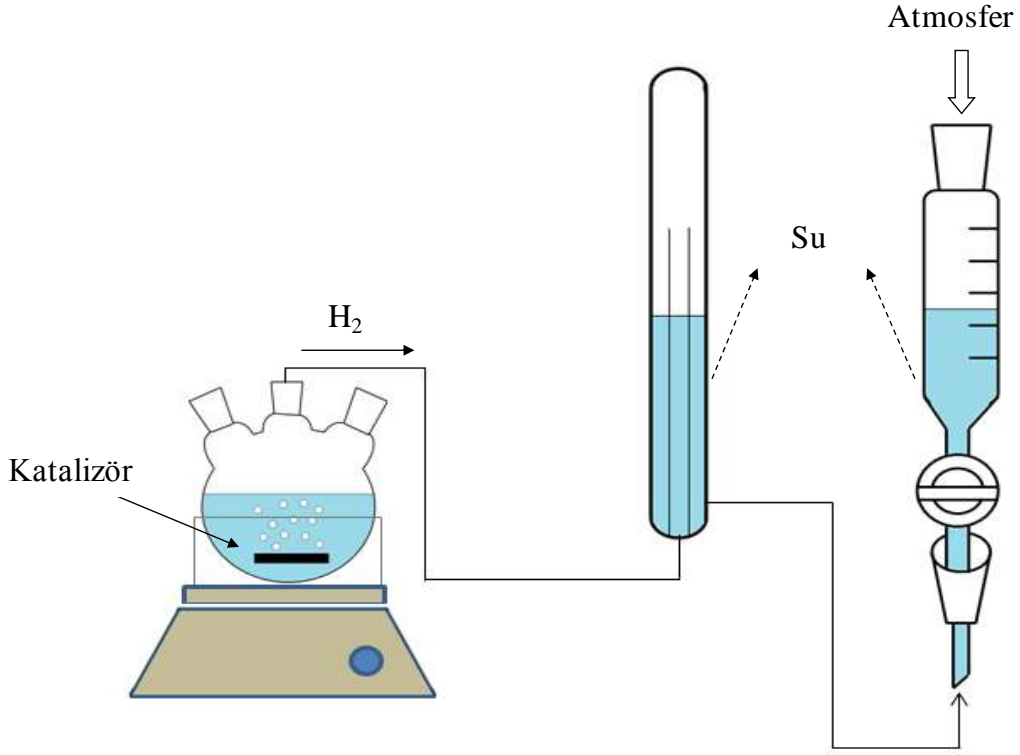
Bu bölümde anlatılan çalışmalar kapsamında, ikili saçtırma tekniği “co-sputtering” kullanılarak farklı kompozisyonlarda rutenyum (Ru) ve bakır (Cu) ikili alaşımları Teflon polimer yüzey üzerinde film tabakası halinde elde edilmiştir. Sonrasında Cu atomları Ru-Cu yapısından sülfürik asit çözeltisi kullanılarak uzaklaştırılarak (seçimli aşındırma “de-alloying” tekniği) kanallı yapıda gözenekli ve sadece Ru metali içeren yapı elde edilmiştir. Elde edilen yapı hidrojen üretimi için katalizör olarak kullanılmıştır. Cu metalinin kaplama güç değeri, asit konsantrasyonu, seçimli aşındırma prosesinin aşındırma süresi ve kaplama zamanı parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Başka bir ifadeyle ideal Cu kaplama güç değeri, asit konsantrasyonu, etching süresi ve kaplama zamanı belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katalizörün dayanıklılığı, 1500 dakika süresince sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisi kullanılarak gerçekleşen hidrojen üretim deneyine tabi tutularak incelenmiştir. Sonuç olarak maksimum hidrojen üretim hızı 6.65 cm^2 katalizör kaplı polimer yüzey alanında 35 mL.dak^{-1} olarak ölçülmüştür. Hidrojen üretimi için belirlenen ideal parametreler, Cu metalinin kaplama güç değeri, asit konsantrasyonu, seçimli aşındırma prosesinin aşındırma süresi ve kaplama zamanı sırasıyla; 200 Watt, 18 M, 90 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca 600 dakika süreyle NaBH_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen hidrojen üretim testi sonrasında üretim hızı sabit kalmış azalma meydana gelmemiştir. Ancak, 1500 dakika sonunda az da olsa hızda bir miktar düşme meydana gelerek üretim hızı 35 mL.dak^{-1} 'dan 33.8 mL.dak^{-1} 'ya düşmüştür. Elde edilen ince film katalizörlerin morfolojik yapıları SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) analizleri sonucu incelenmiştir. SEM analizleri sonucunda elde edilen kanallı yapıdaki Ru filmler yüzey ve kesit alanı görüntüleriyle ortaya konulmuştur.

3.2. MATERYAL VE YÖNTEM

İlk olarak, Ru-Cu ikili alaşımlar magnetronlu saçtırma sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Magnetronlu saçtırma sisteminde Ru ve Cu metal hedefleri kullanılarak, kaplanacak alttaş malzeme olarak kullanılan PTFE polimeri vakum ortamında plazma varlığında kaplanmaktadır. PTFE malzemesi kaplama işlemi öncesi aseton varlığında ultrasonic titreştirici kullanılarak temizlenmiş ve devamında ise kurutulmuştur. PTFE alttaş malzemesi Ru ve Cu atomları ile eş zamanlı olarak vakum kazanı içerisinde kaplanmaktadır. Kaplama esnasında vakum kazanı iç basıncı $P = 6.3 \times 10^{-3}$ Torr' dur. Ru hedef metalinin kaplama gücü tüm kaplama işlemlerinde 50 Watt değerinde tutulmuştur. Diğer taraftan Cu hedef metali kaplama gücü 30 Watt, 50 Watt, 100 Watt, 200 Watt ve 300 Watt olarak belirlenmiştir. Ayrıca kaplama zamanları ise 15, 30, 60 ve 90 dakika olarak seçilmiştir.

Kaplama işleminden sonra, elde edilen ince film halindeki Ru-Cu alaşım yapısı sülfürik asit çözeltisi (H_2SO_4 , %96 safsızlık, Sigma-Aldrich) kullanılarak yapıdaki Cu atomlarından arındırılmıştır. Bu işlemin ismi seçimli aşındırma prosesidir. Bu işlem titreşim frekansı 35 kHz olan ultrasonik titreştirici kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, bu aşındırma işlemi süresi 30, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca diğer önemli parameter olarak asit konsantrasyonu değeri ise 6 M, 9M, 12 M, 15 M ve 18 M olarak belirlenmiştir.

Son olarak ise, Cu atomlarından arındırılmış film yapıdaki katalizörler hidrojen üretim performans testlerinde kullanılmıştır. Şekil 3.1' de görüleceği gibi, hidrojen üretim ve ölçüm sistemi üç boyunlu cam kap (katalizör ve $NaBH_4$ çözeltisi içermektedir) ve cam kaba bağlı silindirik yapıdaki içi su dolu iki cam tüpten oluşmaktadır. Hidrojen üretim hızı ise suyun yerdeğiştirilmesi yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Diğer bir ifadeyle, haznedeki suyun yer değiştirme hacmi üretilen hidrojen gazının hacmine eşit olacağından bu sayede üretim hızına ulaşılmıştır.



Şekil 3.1. Hidrojen üretim ve ölçüm sistemi

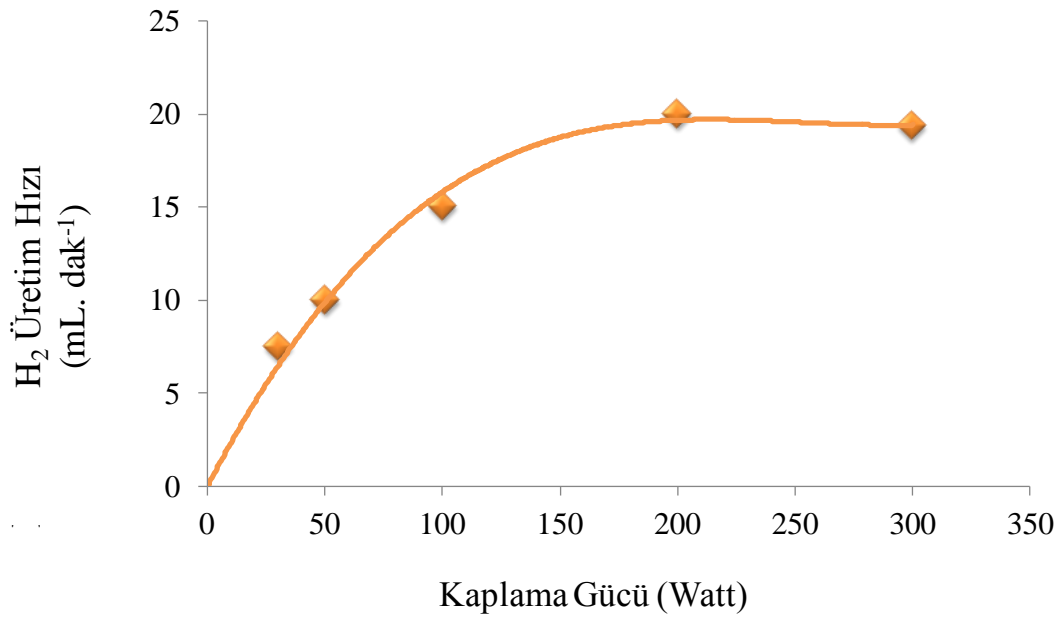
Sodyum bor hidrür bileşiği (NaBH_4) Sigma Aldrich' ten temin edilmiş olup, ilgili tüm deneylerde kullanılan NaBH_4 miktarı 2.46 g' dır. Ayrıca çözelti hacmi 150 mL iken katalizör kaplı PTFE' nin yüzey alanı 6.65 cm^2 ' dir.

3.3 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Yapılan çalışmada, farklı parametrelerin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu parametreler, Cu metalinin kaplama güç değeri, asit konsantrasyonu, seçimli aşındırma prosesinin aşındırma süresi ve kaplama zamanıdır. Diğer bir ifadeyle, en yüksek verimli hidrojen üretimi için ideal koşullar belirleme amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Şekil 3.2, hidrojen üretim hızının değişen Cu kaplama gücü ile değişimini gösteren grafiği içermektedir. Şekil 3.2' den görüleceği gibi, maksimum hidrojen üretim hızı

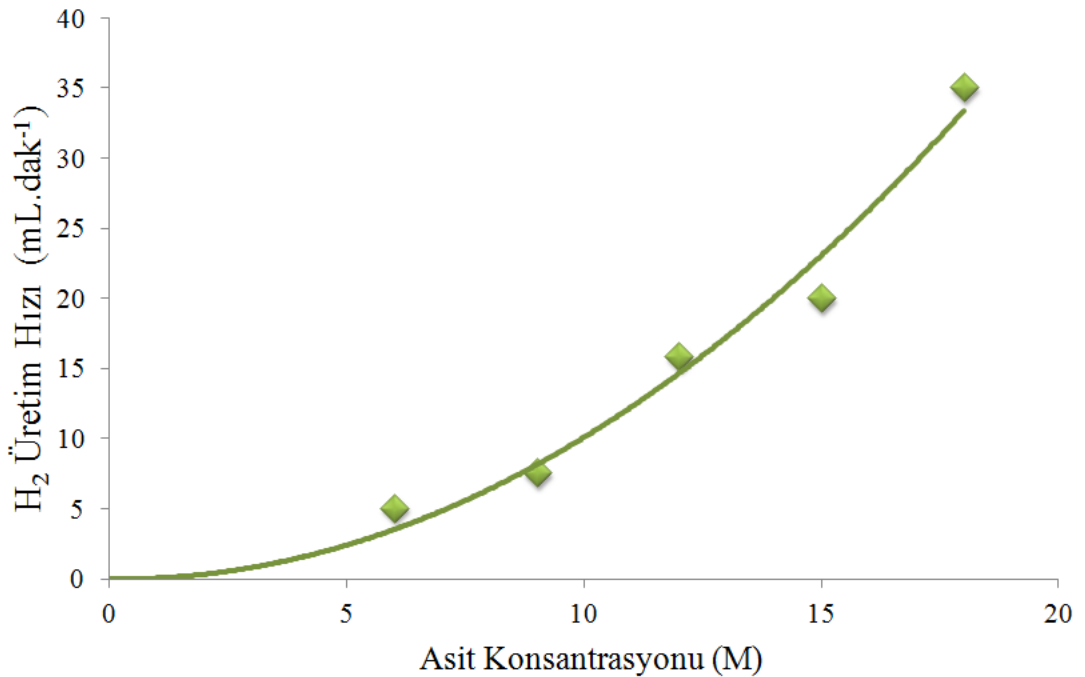
20 mL.dak⁻¹ olarak elde edilmiştir. Bu hız değeri 50 Watt Ru ve 200 Watt Cu kaplama güç değerinde elde edilmiştir. Ayrıca seçimli aşındırma prosesi 15 M H₂SO₄ varlığında 1.5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2' den görüldüğü üzere, 200 Watt altındaki Cu kaplama değerlerinde hidrojen üretim hızı daha düşüktür. Diğer bir deyişle Cu kaplama güç artışı ile birlikte hidrojen üretim hızı da buna bağlı olarak artmıştır. Bu artışın nedeni güç artışının yapıdaki Cu atom sayısının artışına sebep olması ve bu sayede aşındırma işleminden sonra daha fazla Cu atomunun uzaklaştırılmasıyla daha boşluklu ya da gözenekli bir yüzey elde edilmesidir. Ancak, Cu kaplama gücü 200 Watt' tan 300 Watt' a çıkarılmasına rağmen hidrojen üretim hızında artış görülmemiştir. Hızda artış görülmemesinin nedeni ise, yapıda fazla miktarda bulunan Cu atomlarını uzaklaştırmak için 1.5 saatlik aşındırma süresinin yetersiz olmasıdır.



Şekil 3.2. Cu kaplama gücünün hidrojen üretim hızına etkisi

İkinci olarak, asit konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. H₂SO₄ çözelti konsantrasyonu 6 M'dan 18 M' a kadar değiştirilerek optimum asit konsantrasyonu saptanması amaçlanmıştır. Şekil 3.3' ten anlaşılacağı

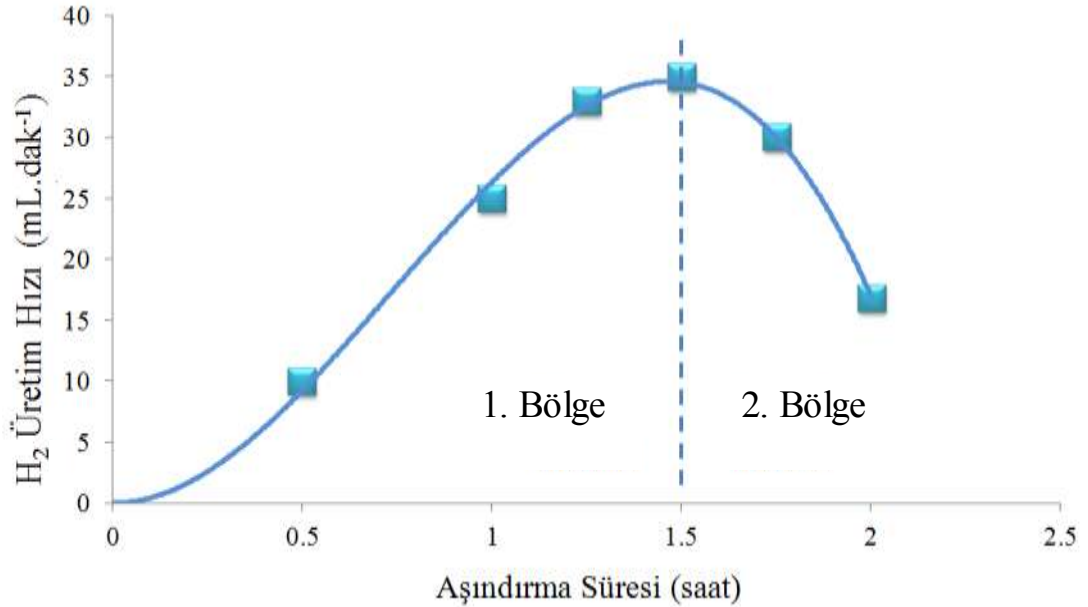
üzere, H_2SO_4 çözelti konsantrasyonu arttırıldığı zaman, hidrojen üretim hızı değeri de artmıştır. Bu artış değeri grafikten de görülebileceği gibi asit konsantrasyonunun karesi ile artan parabolik eğri rejimindedir. Sonuç olarak ideal asit konsantrasyonu 18 M olarak saptanmıştır. Bu asit değerindeki hidrojen üretim hızı 35 mL.dak^{-1} ' dir. Asit konsantrasyonu azaldığında hız değerinin de azalmasının sebebi bu değerlerde (6 M, 9 M, 12 M, 15 M) 1.5 saatlik aşındırma süresi için asit konsantrasyonunun yetersiz kalmasıdır. Başka bir ifadeyle katalizör yapısında hala Cu atomları bulunmaktadır ve elde edilmesi amaçlanan kanallı yapı elde edilememiştir. Bu sebeple yapının katalitik aktivitesi iyi değildir. Ayrıca H_2SO_4 tankının konsantrasyonu 18 M olduğundan, bu konsantrasyon değerinin üzerine çıkılması mümkün değildir. Yani kullanılacak maksimum asit konsantrasyonu 18 M' dir.



Şekil 3.3 Asit konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi

Diğer bir çalışma olarak seçimli aşındırma prosesi aşındırma süresinin hidrojen üretimine etkisi araştırılmış olup, önceki deneylerde belirlenen ideal Cu kaplama güç değeri (200 Watt) ve asit konsantrasyonu (18 M) için farklı aşındırma zamanları (15, 30, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika) kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.4' ten anlaşılacağı gibi, 90 dakika aşındırma süresi için maksimum hidrojen üretim hızı 35 mL. dak⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu ideal aşındırma süresinin altındaki sürelerde hidrojen üretim hızı daha düşüktür. Bunun nedeni 15, 30, 60, 75 dakikalık aşındırma değerlerinde yapıdaki Cu atomlarını uzaklaştırmak için sürenin yeterli gelmemesidir (1. Bölge). Aşındırma süresi 90 dakikanın üzerine 105 dakikaya çıkarıldığında ise üretim hızı azalmıştır. Aşındırma süresi 120 dakikaya kadar arttırılmaya devam edildiğinde, hidrojen üretim hızının da da belirgin bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün nedeni, aşındırma süresinin çok fazla olması ve bu sebeple, uzun süre sonunda yapıdaki Cu atomları ile beraber Ru atomlarının da yapıdan uzaklaşmasına neden olmasıdır. Bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü Ru metalinin katalitik aktivitesi yüksektir ve yapıdaki Ru metalinin miktarının azalması hidrojen üretim hızının da azaltmıştır.



Şekil 3.4 Aşındırma süresinin hidrojen üretim hızına etkisi

Kaplanan örneklerin, aşındırma işlemi uygulanmadan önceki yapısı, aşındırma işlemi uygulanmış yapısı ve NaBH₄ ile deney yapıldıktan sonraki yapısını incelemek amacıyla EDX analizi yapılmış ve yapıdaki Ru ve Cu ağırlık yüzdeleri Çizelge 3.1' de verilmiştir. Çizelge 3.1' den de görüleceği gibi Cu içeriği 120 dakikalık aşındırma süresi sonucu 92.88 Wt.% ' den 16.97 Wt.%' ye düşmüştür. Çizelge 3.1 ayrıca, 120

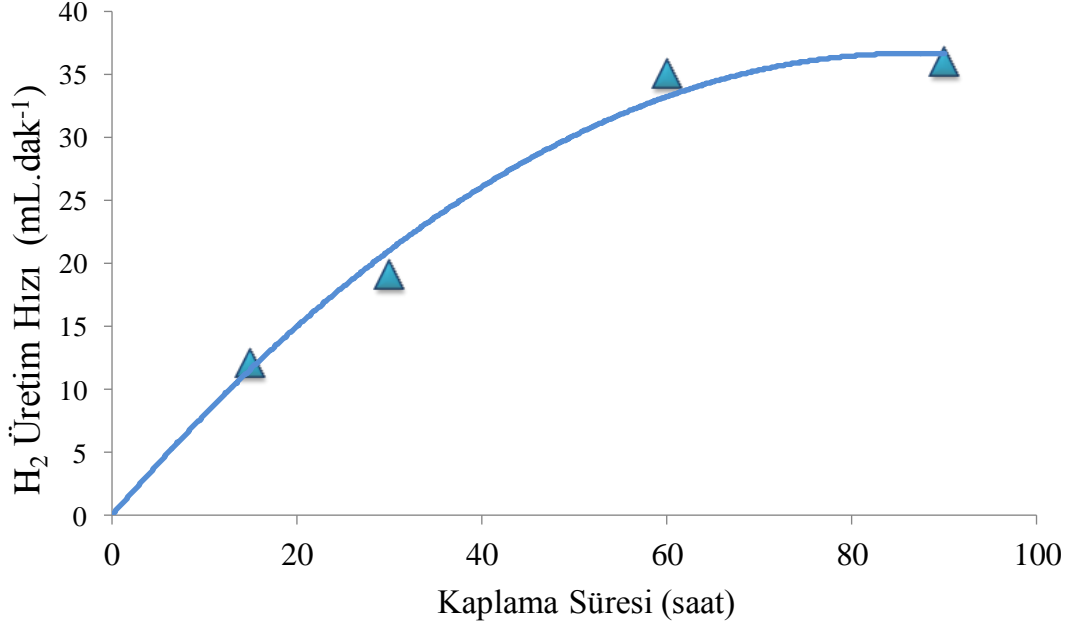
dakikalık süre için NaBH₄ deneyi sonrasında yapıdaki Cu içeriğinin 3.65 Wt.%' ye düştüğünü de göstermektedir. Bunun tersi olarak aynı aşındırma süresi sonucu yapıdaki Ru içeriği 7.12 Wt.%' den 83.03 Wt.%' ye artmış olup, bu artış NaBH₄ deneyi sonrasında da devam ederek 96.35 Wt.%' ye ulaşmıştır.

Çizelge 3.1 Saf haldeki, aşındırma işlemi sonrası (30, 60, 75, 90, 105, 120 dakika) ve NaBH₄ deneyi sonrası Ru ve Cu içerikleri

Aşındırılmamış saf hali	Aşındırma Süresi (dak)	Ru (%Wt)	Cu (%Wt)
		7.12	92.88
Aşındırma işlemi uygulanmış	30	25.14	74.86
	60	41.60	58.40
	75	73.02	26.98
	90	73.97	26.03
	105	81.22	18.78
	120	83.03	16.97
Aşındırma + NaBH ₄ Deney	30	40.75	59.25
	60	83.84	16.16
	75	92.90	7.10
	90	93.84	6.16
	105	94.14	5.86
	120	96.35	3.65

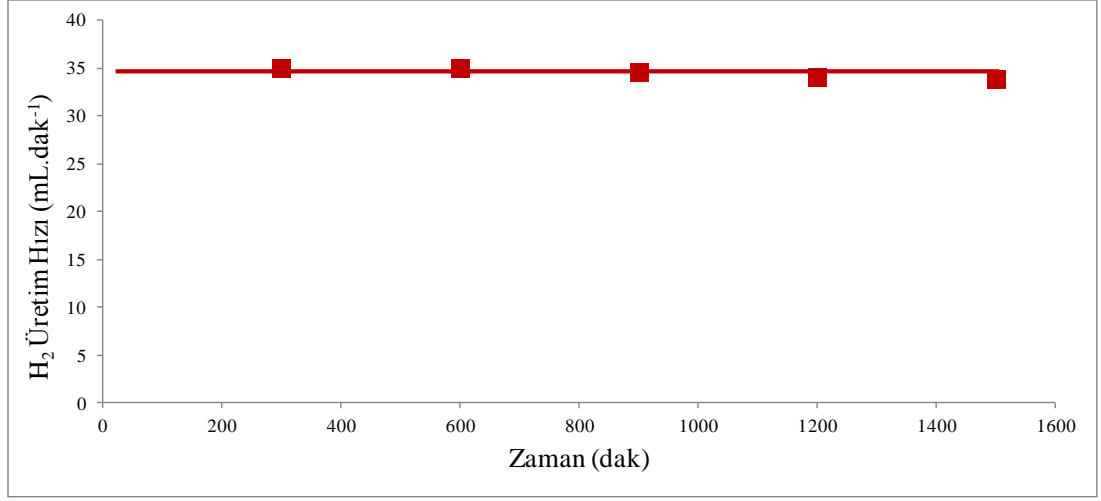
Kaplama zamanının hidrojen üretimi üzerindeki etkisi ayrıca araştırılmıştır. Yukarıda ele alınan deneysel çalışmalarda kaplama zamanı 60 dakikadır. Bundan başka 15, 30 ve 90 dakika kaplama süreleri için hidrojen üretim hızındaki değişim incelenmiş ve hidrojen üretim hızının kaplama zamanı ile değişimi Şekil 3.5' te gösterilmiştir. Kaplama güç değerleri Cu ve Ru için sırasıyla 200 Watt ve 50 Watt' dır. Şekil 3.5' ten görüleceği üzere, kaplama zamanı 15 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığında hidrojen üretim hızı artmıştır. Kaplama zamanı ile birlikte yapıdaki Ru atomu sayısı da artmaktadır. Ayrıca kaplama süresi artışına bağlı olarak, kaplama kalınlığı da artarak aşındırma işlemi sonucunda daha boşluklu ve dolayısıyla daha yüksek yüzey alanlı katalizör yapısı elde edilmiş ve hidrojen üretim hızı bu nedenle artmıştır. Ancak kaplama süresi 90 dakikaya çıkarıldığında hız değerinde artış görülmemiş olup sabit değerde kalmıştır. Hız değerinde artış olmamasının nedeni, kaplama süresi

artışına bağlı olarak yapıda bulunan Cu atom sayısının da artması ve yapıdaki Cu atomlarını uzaklaştırmanın zorlaşmasıdır. Bu nedenle istenilen yüzey alanı artışı sağlanamayarak hız değerinde artış meydana gelmemiştir.



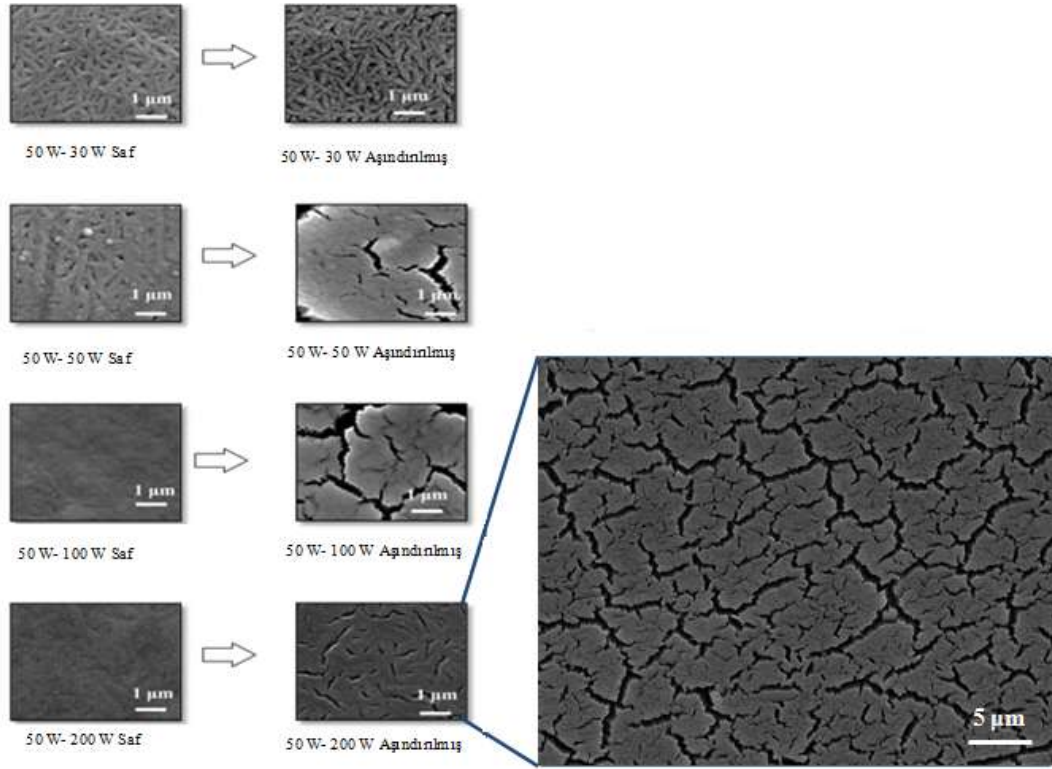
Şekil 3.5. Kaplama zamanının hidrojen üretim hızına etkisi

Hidrojen üretimi için ideal parametreler belirlendikten sonra NaBH₄ çözeltisi kullanılarak, optimum koşullarda elde edilen katalizör 1500 dakika süreyle hidrojen üretim testine tabi tutulmuş ve katalizörün dayanıklılık ve devamlılığı araştırılmıştır. Şekil 3.6'dan görüleceği gibi, 600 dakika süreyle NaBH₄ çözeltisi ile gerçekleştirilen hidrojen üretim testi sonrasında üretim hızı sabit kalmış azalma meydana gelmemiştir. Ancak, 1500 dakika sonrasında hızda az da olsa bir miktar düşüş meydana gelerek üretim hızı 35 mL.dak⁻¹' dan 33.8 mL.dak⁻¹' ya düşmüştür. Bu azalmanın sebebi yan ürün olarak reaksiyon sonucu oluşan tuzların katalizör yüzeyinde birikmesi ve bu sayede yüzey alanını azaltmasıdır.



Şekil 3.6. 1500 dakika süresince yapılan hidrojen üretim performansı

Yapılan çalışmalar kapsamında, içeriğinde Cu metalinden arındırılarak yalnızca Ru içeren boşluklu kanallı yapıda ince film yapısı elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece, elde edilen kanallı yapı yüksek yüzey alanından dolayı yüksek hidrojen hızına neden olacaktır. Şekil 3.7.a aşındırma işlemi uygulanmadan önceki film yapısı ve aşındırma işlemi uygulanmış film yapısını gösteren SEM yüzey analizi görüntüleridir. Şekil 3.7.a' dan görüleceği gibi, H₂SO₄ ile aşındırma işlemi sonrası boşluklu kanallı yapılar elde edilmiş ve Cu kaplama gücü artışı ile boşluklu kanallı yapıda artış meydana gelmektedir. Diğer yandan, Şekil 3.7.b' ye bakıldığında elde edilen kanallı yapıdaki film katalizörün kesit alanı görüntüsü görülmektedir. Şekil 3.7.b' den anlaşılacağı gibi, çubuk benzeri yapılar elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak elde edilen yüksek yüzey alanlı katalizör yapısı sayesinde yüksek hızda hidrojen üretilmiştir.



Şekil 3.7.a Saf haldeki ve aşındırma işlemi sonrası filmlerin SEM yüzey görüntüleri (Ru kaplama gücü: 50 W, Cu kaplama gücü: 30, 50, 100, 200 W)



Şekil 3.7.b Aşındırma işlemi NaBH_4 deneyi uygulanmış filmin SEM kesit görüntüsü (Ru kaplama gücü: 50 W, Cu kaplama gücü: 200 W)

4. FARKLI KATI VE SIVI ASİTLER KULLANILARAK HİDROJEN ÜRETİMİ

4.1 GİRİŞ

Yapılan çalışmada, metal katalizör kullanılarak yapılan hidrojen üretim deneylerine ek olarak alternatif katalitik sistemler üzerinde hidrojen üretim çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla aşağıda belirtilen deneysel çalışmalar, Şekil 2.1' de şematik gösterimi verilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

- I. Asitlerin kullanıldığı hidrojen üretim deneyleri
 - a. Farklı asitlerin kullanıldığı, hidrojen gazı üretim hızının karşılaştırıldığı çalışmalar
 - b. Hidrojen gazı üretim grafiğinde elde edilen iki farklı bölgeyi, sabit hızda tek bir bölgede elde etmeyi amaçlayan çalışmalar
 - c. Hidrojen gazı üretim hızı grafiğinde görülen dalgalanmaların azaltılması amacıyla yapılan çalışmalar
- II. Asit ve metal katalizörün birlikte kullanıldığı hidrojen üretim deneyleri

4.2 MATERİYAL VE YÖNTEM

I.a' da belirtilen deneysel çalışmalar kapsamında, farklı asitler kullanılmıştır. Bu asitler; sülfürik asit, oksalik asit, sitrik asit, formik asit, pentanoik asit, asetik asit ve hidroklorik asittir. Deney prosesi aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir:

- Dakikada 2 normal litre hacimde hidrojen gazı üretecek şekilde asit çözeltisi hazırlanarak cam reaktöre konulmuştur.
- Dakikada 2 normal litre hacminde hidrojen gazı üretecek sodyum bor hidrür çözeltisi peristaltik pompa ile kontrollü biçimde cam reaktöre pompalanmıştır.

- Reaktörde meydana gelen sodyum bor hidrür ve asit reaksiyonu sonucu açığa çıkan gaz, su tuzağından geçirilerek kütleli debi ölçere iletilmiş ve bilgisayar aracılığı ile hidrojen gazı üretim hızı ve üretilen toplam hidrojen hacmi kayıt edilmiştir.

I.b' de belirtilen çalışmalar kapsamında yapılan deneylerde elde edilen iki bölge grafiklerin sabit bir hızda tek bir bölgede elde edilmesi amaçlanmış ve bununla beraber farklı bir yaklaşıma gidilmiştir. Daha ayrıntılı bir şekilde anlatmak gerekirse, 0.2987 mol ve 1.644 M konsantrasyonunda sülfürik asit çözeltisi hazırlanmış ve I.a' daki çalışmalar tekrarlanmıştır.

I.c' de belirtilen deneysel çalışmalar kapsamında, ikinci bir yaklaşıma gidilerek, sodyum bor hidrür çözeltisi reaktöre konulup asit çözeltisi reaktöre sabit hızda pompalanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde borik asit, sülfürik asit, formik asit ve sitrik asit kullanılmıştır.

II' de belirtilen deneysel çalışmalar kapsamında ise asitler katalitik aktivite gösterdiği bilinen metallerle birlikte kullanılmıştır. Asit çözeltisi, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi ile birlikte sodyum bor hidrür çözeltisi içeren reaktöre gönderilmiştir.

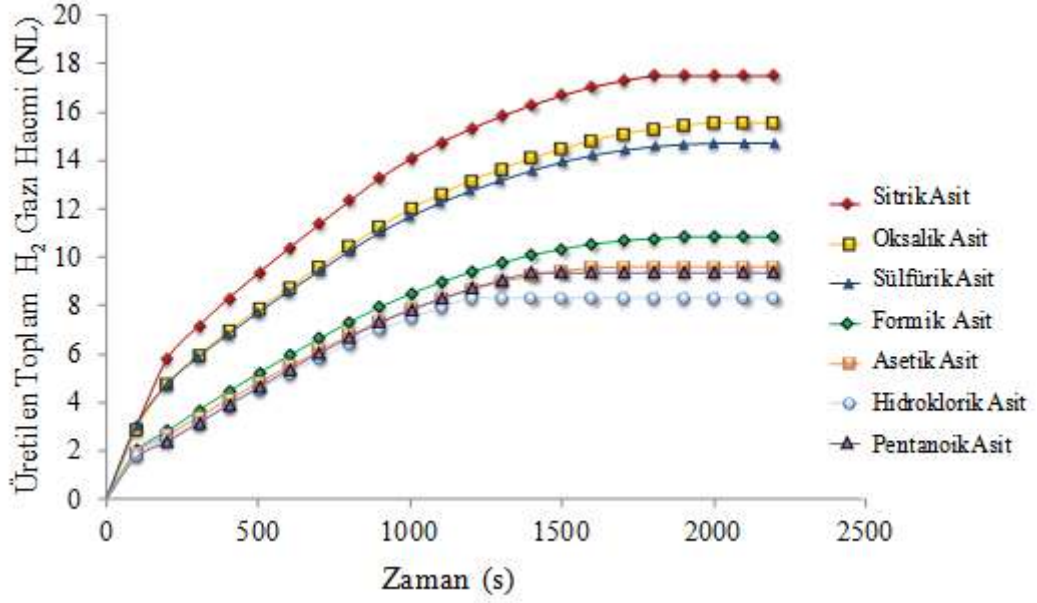
4.3 SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

I.a' da belirtilen deneyler için Çizelge 4.1' deki miktarlarda ve eşit molaritede asit çözeltileri ve 11.3 g sodyum bor hidrür içeren sodyum bor hidrür çözeltisi hazırlanmıştır. Sodyum bor hidrür içeren çözelti 0.345 L, asit çözeltisi ise tüm asitler için 0.18 L olarak hazırlanmıştır. Pompalama hızı yaklaşık olarak 0.026 L.dak^{-1} olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Deneý kapsamında kullanılan asitler ve asitlere ait hacim, kütle, mol sayıısı ve konsantrasyon değerleri

Asitler	Asit Çözeltisi Hacmi (L)	Asit Miktarı (g)	Asidin Mol Sayısı	Asit Konsantrasyonu (molL ⁻¹)
Sülfürik Asit	0.18	2.00	0.02	0.113
Hidroklorik Asit	0.18	0.74	0.02	0.113
Oksalik Asit	0.18	2.57	0.02	0.113
Pentanoik Asit	0.18	2.08	0.02	0.113
Asetik Asit	0.18	1.22	0.02	0.113
Formik Asit	0.18	0.94	0.02	0.113
Sitrik Asit	0.18	3.92	0.02	0.113

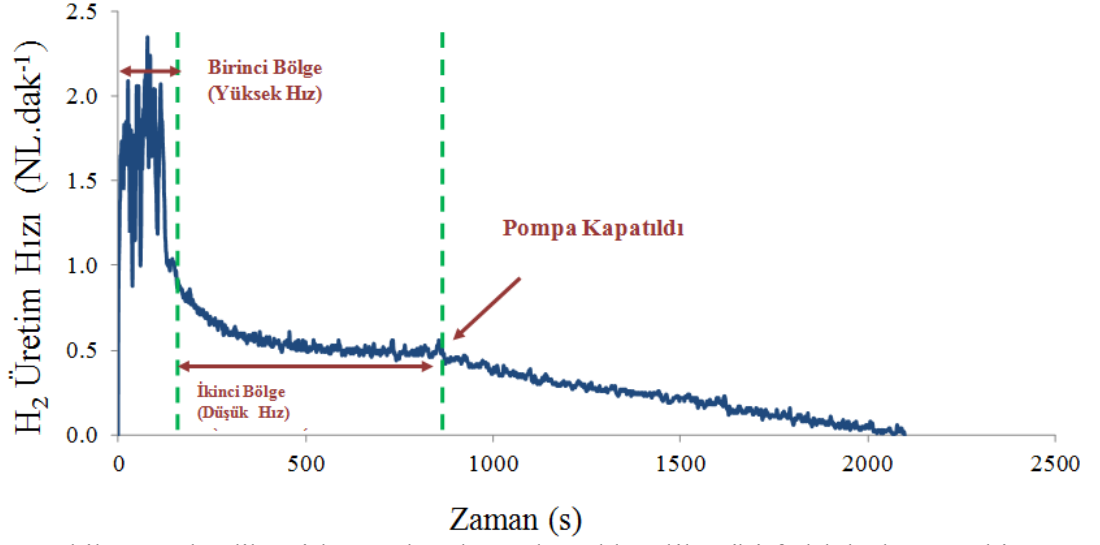
Çizelge 4.1' den görülebileceği üzere, asit çözeltileri eşit konsantrasyonlarda ve eşit mol sayılarında hazırlanmıştır. Şekil 4.1, kullanılan asitlere ait toplam hidrojen gazı üretim hacminin zamanla değişimini göstermektedir.



Şekil 4.1. Deney kapsamında kullanılan asitlere ait üretilen toplam hidrojen gazı hacimlerinin zamanla değişim grafikleri

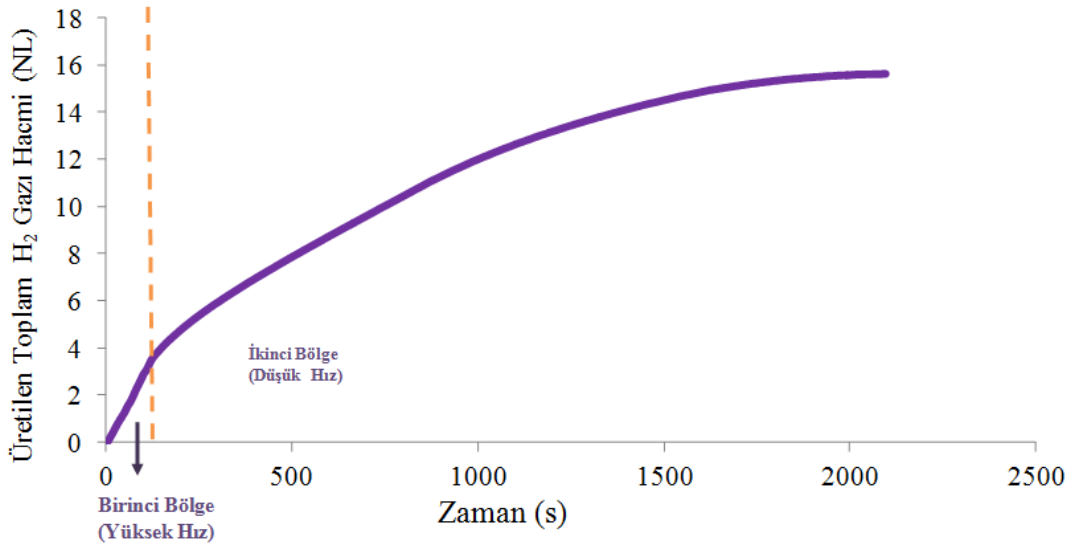
Şekil 4.1' den anlaşılacağı üzere, en yüksek hidrojen üretim hızına sitrik asidin kullanıldığı deneyde ulaşılmıştır. En düşük hızlı hidrojen üretimi ise hidroklorik asit kullanılarak yapılan deneyde meydana gelmiştir.

Deneysel sonuçta, hidrojen gazı üretim hızı grafiğinde farklı sabit hızlarda, iki farklı bölgenin meydana gelmiş olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Demir, platin/karbon ve platin-rutenyum/karbon gibi metal katalizörleri ile yapılan deneylerde sabit bir hızda sürekli seyreden bir grafik gözlemlenmiştir. Ancak asit deneylerinde sabit hızda bir hız değeri gözlemlenmemiş, bunun yerine iki farklı hız değerine sahip bir grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Oksalik asitle yapılan deneyden elde edilen iki farklı bölgeye sahip hidrojen gazı üretim hızının zamanla değişim grafiği

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te yukarıda açıklanan durum ile benzer özellik gösteren, oksalik asit deneylerine ait sonuçlar görülmektedir. Şekil 4.2' te hidrojen gazı üretim hızının, Şekil 4.3' te ise üretilen toplam hidrojen gazı hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Oksalik asitle yapılan deneyden elde edilen iki farklı bölgeye sahip toplam hidrojen gazı hacminin zamanla değişim grafiği

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’ deki grafiklere bakıldığında, sodyum bor hidrürün hidroliz tepkimesi sırasında reaksiyon mekanizmasının değiştiği anlaşılmaktadır. Gözlemlenen birinci bölge asitle katalizlenmiş hidroliz tepkimesi, ikinci bölge ise kendiliğinden gerçekleşen hidroliz tepkimesi (katalizlenmemiş) olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle asit ile sodyum bor hidrür tepkimesi iki aşamada gerçekleşmektedir.

Çalışmalar kapsamında asitlerle yapılan hidrojen gazı üretim deneylerinde farklı asitlerin hidrojen üretim hızlarının karşılaştırılmanın yanı sıra hidrojen üretim hızının asit çözeltisi derişimi ve K_a asitlik sabiti ile değişimi incelenmiştir.

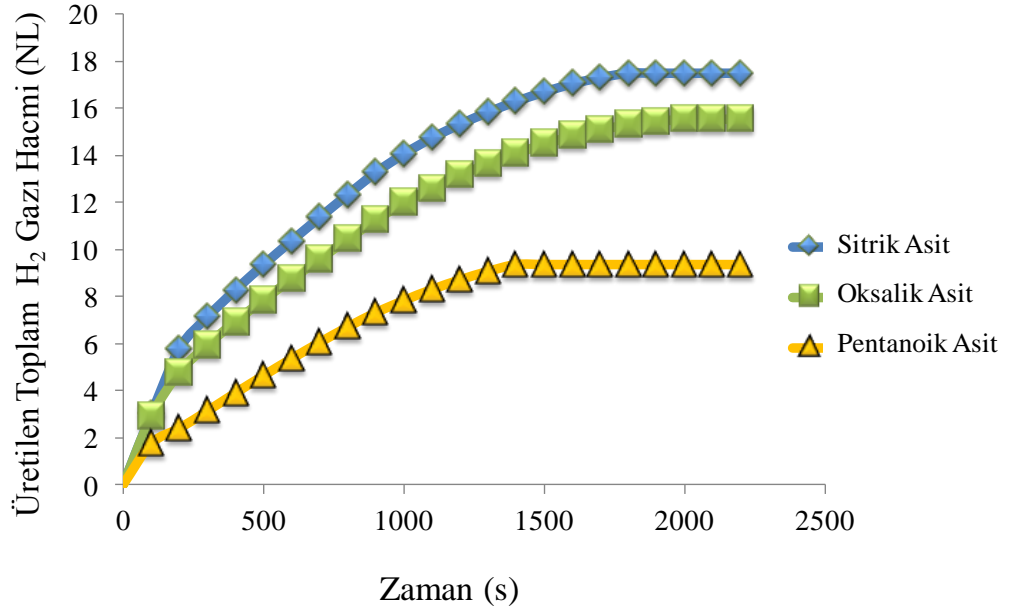
K_a sabiti asitlik derecesini gösteren bir parametre olup K_a ’nın artması daha kuvvetli asitlere doğru geçiş yapıldığını gösterir. Diğer bir deyişle iyonlaştığında daha yüksek H^+ derişimine sebep olur.

Çizelge 4.2’ de oksalik asit, sitrik asit ve pentanoik asite ait K_a değerleri gösterilmektedir. Görüldüğü üzere K_a değeri en yüksek olan asit oksalik asittir.

Çizelge 4.2. Oksalik asit, sitrik asit ve pentanoik aside ait K_a ve pK_a değerleri

Asitler	K_a	pK_a
Oksalik Asit	5.9×10^{-2}	1.23
Sitrik Asit	8.4×10^{-4}	3.08
Pentanoik Asit	1.51×10^{-5}	4.82

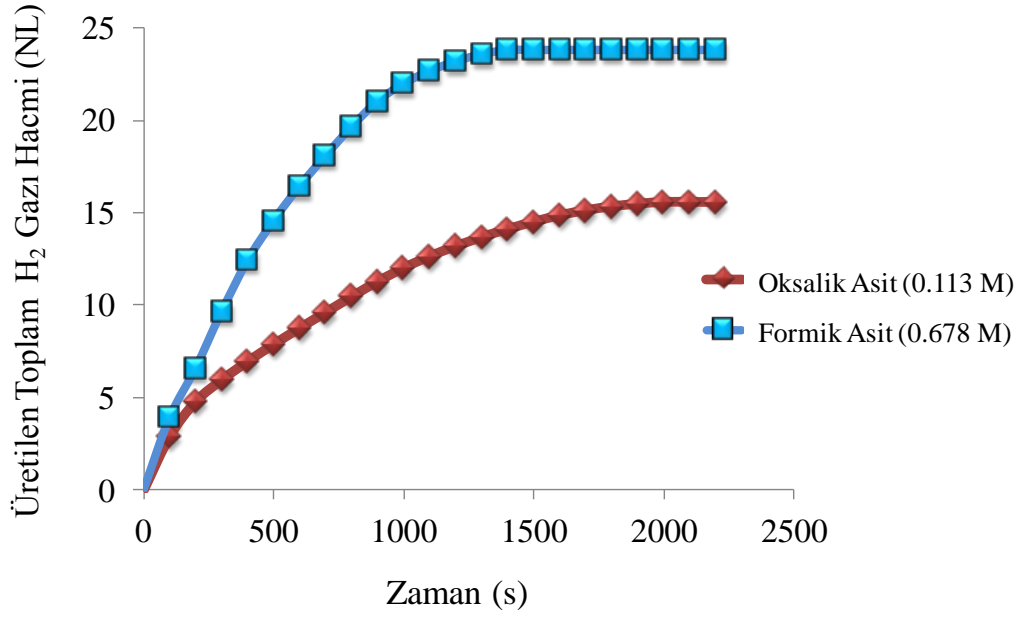
Şekil 4.4’ te görüldüğü üzere K_a değeri oksalik asitten daha küçük olmasına rağmen, sitrik asit hidrojen üretim hızının en yüksek olanıdır. Ayrıca K_a değeri en küçük olan pentanoik asitin üretim hızı ise en düşüktür. Bu sonuçlar ışığında K_a sabiti ile hidrojen üretim hızı arasında doğrusal bir ilişki kurulamamaktadır.



Şekil 4.4. Sitrik asit, oksalik asit ve pentanoik aside ait hidrojen gazı üretim hızlarının kıyaslanması

Yapılan çalışmalar kapsamında asit çözeltisi konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir. İlk etapta farklı K_a değerlerine sahip oksalik asit ($K_a = 5.9 \times 10^{-2}$) ve formik asit ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) kullanılmıştır. Eşit konsantrasyonda oksalik asit formik asitten daha yüksek hidrojen üretim hızına sahiptir. Oksalik asit konsantrasyonu sabit tutulup, formik asit konsantrasyonu 6 katına çıkarıldığında ise üretim hızı formik asitten daha düşüktür.

Oksalik asitin K_a değeri formik asitten 100 kat daha yüksek olmasına rağmen, aradaki 6 katlık konsantrasyon farkı bu sonuca yol açmıştır. Görüldüğü üzere K_a 'nın yanında konsantrasyon da üretim hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Şekil 4.5).

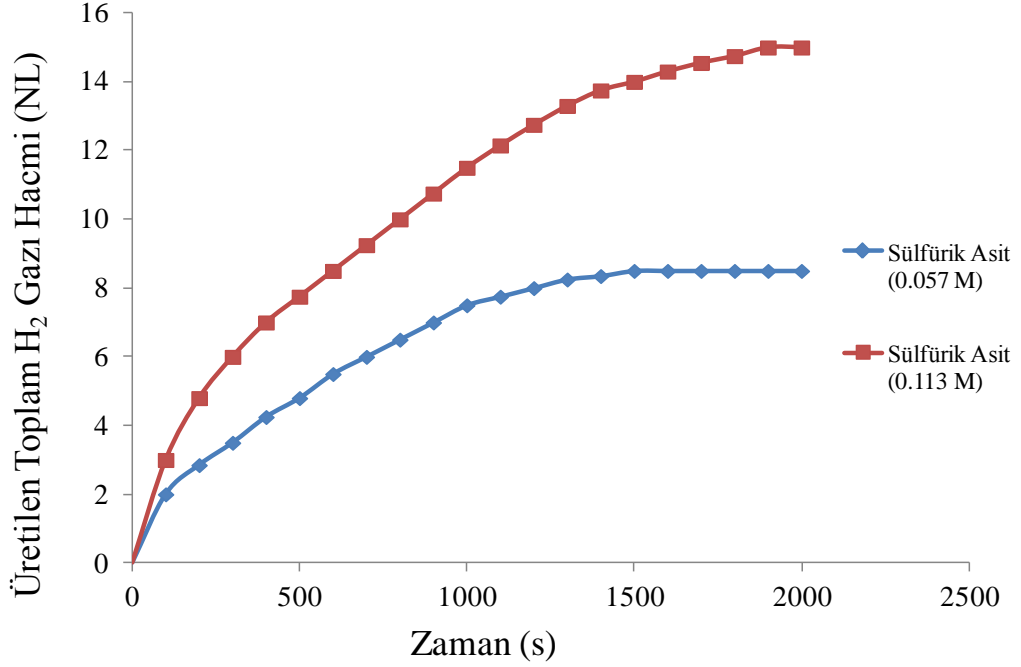


Şekil 4.5. Formik asidin molaritesinin 6 katına çıkarılmasıyla birlikte oksalik asitle hidrojen gazı üretim hızlarının kıyaslanması

Asit konsantrasyonunun hidrojen gazı üretim hızına olan etkisini araştırmak için yapılan deneyde ise 0.113 M ve 0.057 M olmak üzere iki farklı konsantrasyonda sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

Şekil 4.6' da görülebileceği gibi sülfürik asit konsantrasyonu iki katına çıkarıldığı zaman hidrojen gazı üretim hızı da bu artışla doğru orantılı olarak artarak yaklaşık katına çıkmıştır.

I.b' de belirtilen çalışmalar kapsamında yapılan deneylerde elde edilen iki bölge grafiklerin sabit bir hızda tek bir bölgede elde edilmesi amaçlanmış ve bununla beraber farklı bir yaklaşıma gidilmiştir.



Şekil 4.6. Sülfürik asidin konsantrasyonundaki değişimin hidrojen gazı üretim hızına olan etkisi

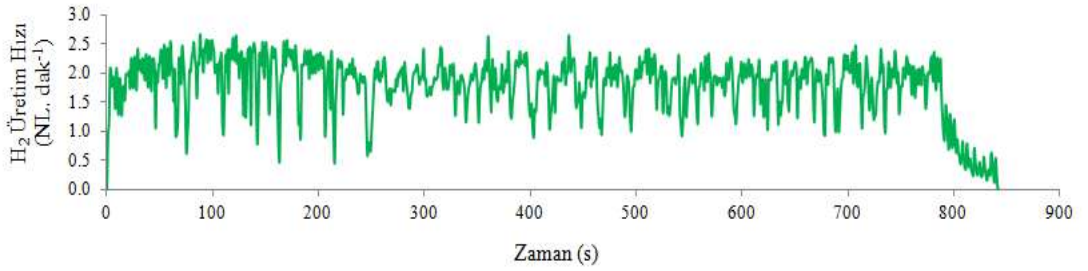
I.a' da sözü edilen deneysel çalışmalarda daha önce de belirtildiği üzere, 11.3 g (0.2987 mol) sodyum bor hidrür kullanılmıştır. Asit çözeltileri ise 0.02 mol asit içermektedir. Tepkimeye giren asit/sodyum bor hidrür reaktantlarının mol oranı yaklaşık olarak $(0.02/0.2987)$ 0.067' tır.

Hidrojen üretim hızında meydana gelen anlık azalmanın bu oranın düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Tepkimeye giren asit miktarının yeterli olmadığı ve reaktöre pompalanan sodyum bor hidrür ile tepkimeye girdikten kısa süre sonra tükendiğine ihtimal verilmiştir. Bu varsayımı test etmek amaçlı olarak daha yüksek asit konsantrasyonları denenmiştir.

Daha ayrıntılı bir şekilde anlatmak gerekirse, 0.2987 mol ve 1.644 M konsantrasyonunda sülfürik asit çözeltisi hazırlanmış ve I.a' daki çalışmalar tekrarlanmıştır. Deney sonucunda I no' lu deney setinden farklı sonuçlar elde

edilmiştir. Zamana karşı hidrojen üretim hızı grafiğinde, 2 farklı bölge yerine tek bir sabit hıza ulaşılmıştır. Fakat bunun yanında hızda dalgalanmalar gözlemlenmiştir (Şekil 4.7).

Özellikle yakıt pili uygulamaları için zamanla değişmeyen stabil hidrojen üretimi gereksinimi olduğundan dolayı bu dalgalanmalar istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle dalgalanmaları azaltmak veya ortadan kaldırmak amacıyla I.c’ deki çalışmalar yapılmıştır. Sülfürik asit çözeltisi Çizelge 4.3’ te belirtildiği gibi hazırlanmıştır. I.c’ deki çalışmalar kapsamında, asit konsantrasyonunun ve manyetik karıştırıcı olmamasının dalgalanmaya olan etkisi araştırılmıştır.



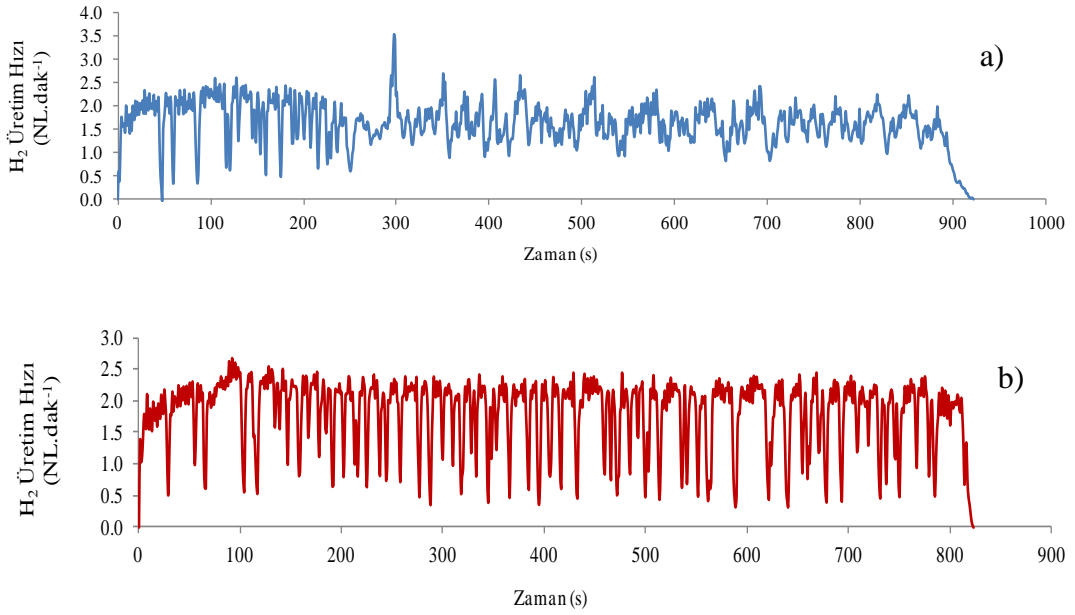
Şekil 4.7. Sülfürik aside ait hidrojen gazı üretim hızı grafiği

Şekil 4.8’ den de görülebileceği gibi asit çözeltisi konsantrasyonu arttırıldığında grafikteki dalgalanmada herhangi bir azalma meydana gelmemiştir. Çözelti deney esnasında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldığında (400rpm) ise dalgalanmalar artmıştır.

Çizelge 4.3 Sülfürik asit ile yapılan deney verileri

Asitler	Asit Çözeltisi Hacmi (L)	Asit Miktarı (g)	Mol Sayısı	Molarite (molL^{-1})
Sülfürik Asit-1	0.18	29.03	0.296	1.644
Sülfürik Asit-2	0.09	29.03	0.296	3.29
Sülfürik Asit-3 (manyetik karıştırıcı var)	0.18	29.03	0.296	1.644

Dalganmaları azaltmak amacıyla ikinci bir yaklaşım öngörülmüştür. Sistem dakikada 2 NL yerine, 1 NL hidrojen gazı üretecek şekilde yeniden düzenlenmiştir. Deneyde sülfürik asit kullanılmıştır.

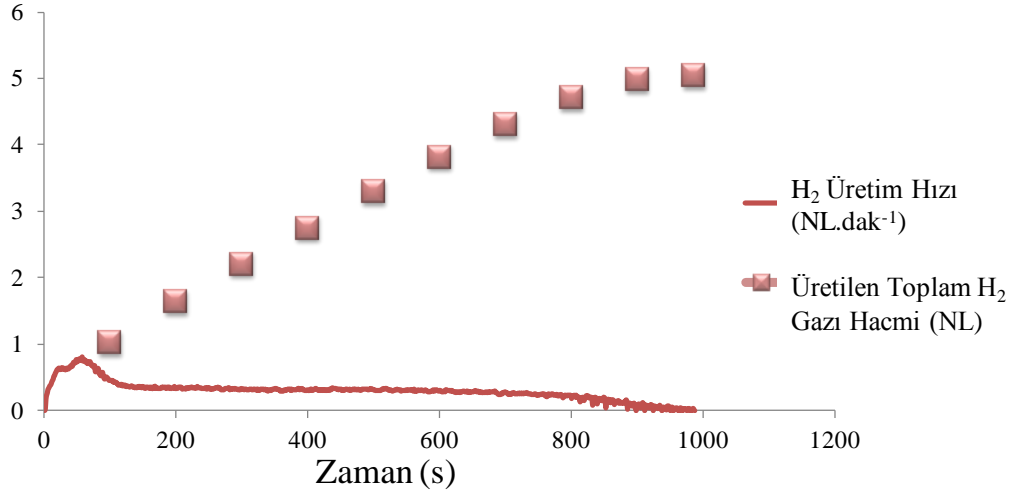


Şekil 4.8. a) Sülfürik asit konsantrasyonunun hidrojen üretim hızındaki dalgalanmaya olan etkisi b) Manyetik karıştırıcı kullanmanın hidrojen üretim hızındaki dalgalanmaya olan etkisi

1 NL.dak⁻¹ hızında hidrojen üretmek üzere tasarlanan deneyde dalgalanmalar tamamen ortadan kalkmamıştır. Fakat dalgalanmalarda azalma gözlenmiştir. Dalgalanmaları ortadan kaldırmak amacıyla sülfürik asit çözeltisinin yanı sıra fosforik asit ve borik asit ile testler gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda eşit mol sayısında asit çözeltileri ile aynı mol sayısına sahip sodyum bor hidrür çözeltisi hazırlanarak I.a' daki deneyler uygulanmıştır. Fosforik asitte sülfürik asitteki benzer dalgalanmalar görülmüştür. Borik asitte ise dalgalanmalarda bir miktar azalma meydana gelmesine rağmen tamamen ortadan kaldırılamamıştır. Bu sonuçlarla birlikte dalgalanmaları ortadan kaldırmak için yeni bir yaklaşıma gereksinim duyulmuştur. Daha önceki deneylerde asit çözeltisi reaktöre koyulmuş ve sodyum bor hidrür çözeltisi peristaltik pompa aracılığıyla reaktöre gönderilmiştir.

Bu yaklaşımda ise sodyum bor hidrür çözeltisi reaktöre konulup asit çözeltisi reaktöre sabit hızda pompalanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde borik asit, sülfürik asit, formik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Dalgalanmalarda, azalma meydana gelmesine rağmen ancak borik asit dışındaki asitlerle yapılan deneylerde hidrojen üretim hızı zamanla stabil kalmayarak zamanla azalan trend izlemiştir. Buradan malzemenin kısa sürede bittiği sonucuna varılabilir.

Fakat borik asit ile yapılan deneyde üretim hızı uzun süre sabit bir değerde kalmıştır. Malzeme hemen tükenmemiştir. Şekil 4.9' da borik asit ile yapılan deneye ait grafik görülmektedir. Şekilde dinamik olarak ölçülen hidrojen üretme hızı ve toplam hidrojen gazının zamanla değişimi gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere, hidrojen üretim hızı sabit kalmış ve dalgalanmalar ortadan kalkmıştır.



Şekil 4.9. Borik asit ile yapılan deneyde üretilen toplam hidrojen gazı hacmi ve üretim hızının zaman bağılı değişimlerinin tek bir grafikte gösterilmesi

Borik asit ile bu yaklaşımla stabil hidrojen üretimi elde edilmesine rağmen, gerek borik asitin çözünürlüğünün çok düşük olması gerekse yüksek hızlarda hidrojen üretimi sağlanamaması engel oluşturmaktadır.

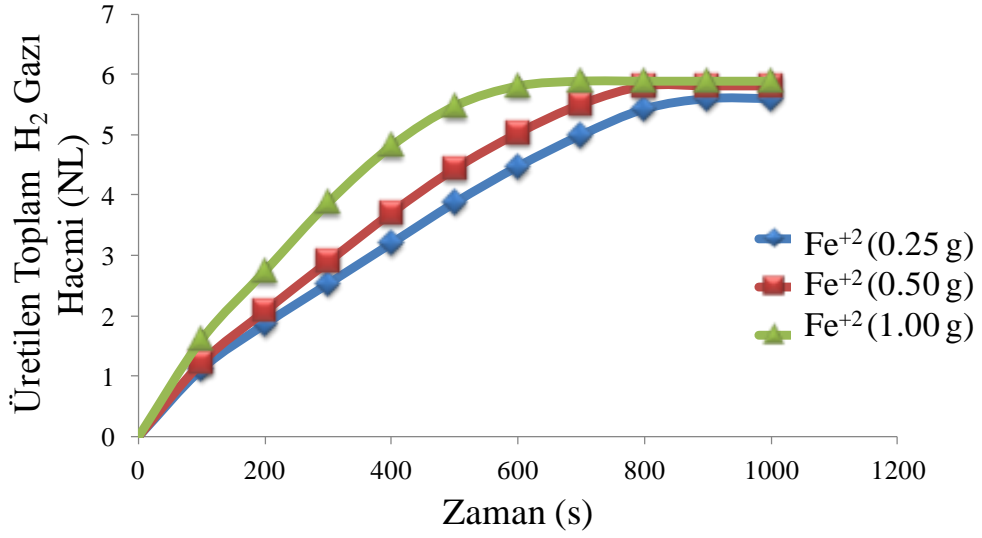
II' de belirtilen çalışmalar kapsamında ise, asitler katalitik aktivite gösterdiği bilinen metallerle birlikte kullanılmıştır.

1000 mg demir içeren $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan bir çalışmada hidrojen üretim hızı yaklaşık 1.18 NL.dak^{-1} olarak rapor edilmiştir. Aynı miktarda demirin kullanıldığı sisteme borik asit eklenerek hidrojen üretim hızının artırılması amaçlanmıştır. Asit çözeltisi, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile birlikte sodyum bor hidrür çözeltisi içeren reaktöre gönderilmiştir. Borik asit ve demir katalizörü ile birlikte yapılan deney verileri Çizelge 4.4' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 Borik asit ve demir katalizörü ile birlikte yapılan deney verileri

Deney Numarası	Katalizör Sistemi	Demir Miktarı (g)	Demirin Mol Sayısı	Asit Miktarı (g)	Asidin Mol Sayısı	Sodyum Bor hidrür Miktarı (g)	Sodyum Bor Hidrürün Mol Sayısı
1	Demir	0.25	0.0045	4.59	0.0742	2.808	0.0742
2	Demir	0.50	0.0090	4.59	0.0742	2.808	0.0742
3	Demir	1.00	0.0180	4.59	0.0742	2.808	0.0742
4	Demir	0.25	0.0045	8.03	0.1300	2.808	0.0742
5	Demir	1.00	0.0180	8.03	0.1300	2.808	0.0742
6	Demir	1.00	0.0180	8.03	0.1300	4.918	0.13

İlk etapta asit ve sodyum bor hidrür çözeltisi sabit konsantrasyonda tutulmuş ve demir konsantrasyonu 3 farklı miktarda (250 mg, 500 mg, 1000 mg) değiştirilmiştir. Peristaltik pompanın hızı 13.6 mL.dak^{-1} dir. Sodyum bor hidrür ve borik asidin mol oranları eşit (1:1) olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 4.10' da elde edilen sonuçlara ait grafik gösterilmektedir.

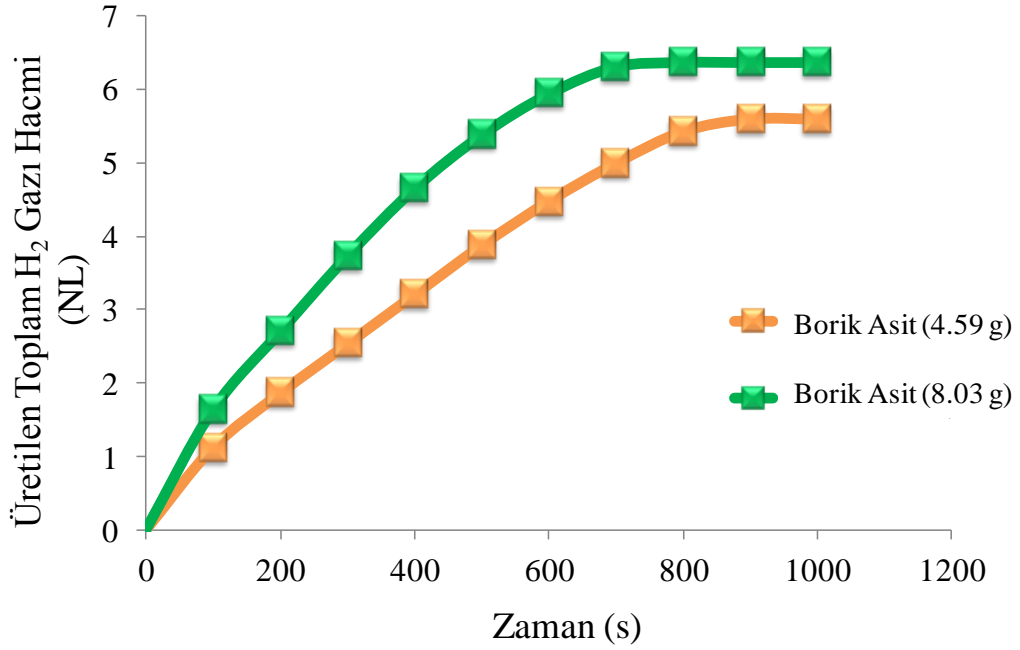


Şekil 4.10. Değişen demir katalizörü miktarının hidrojen üretim hızına etkisi (Diğer parametreler sabit)

Şekil 4.10' dan görülebileceği üzere demir oranı arttırıldığı zaman hidrojen üretim hızı da artmıştır. Hidrojen üretim hızı değerleri 250, 500 ve 1000 mg demir için sırasıyla 0.38 NL.dak⁻¹, 0.48 NL.dak⁻¹ ve 0.64 NL.dak⁻¹' dir.

Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, demir katalizörünün iki katına çıkarılmasıyla beraber hidrojen üretim hızı doğru orantılı olarak iki katına çıkmamıştır. Başka bir ifadeyle demirin hidrojen üretim veriminin görece olarak yüksek olmamasından dolayı, üretim hızı beklenenden daha az miktar artış göstermiştir.

Bunun yanında demir ve sodyum bor hidrür miktarı sabit tutularak asit miktarı değiştirilmiştir. 4.59 g ve 8.03 g asit içeren çözeltiler kullanılmıştır. Şekil 4.11' de değişen borik asit miktarının hidrojen üretim hızına olan etkisi görülmektedir.

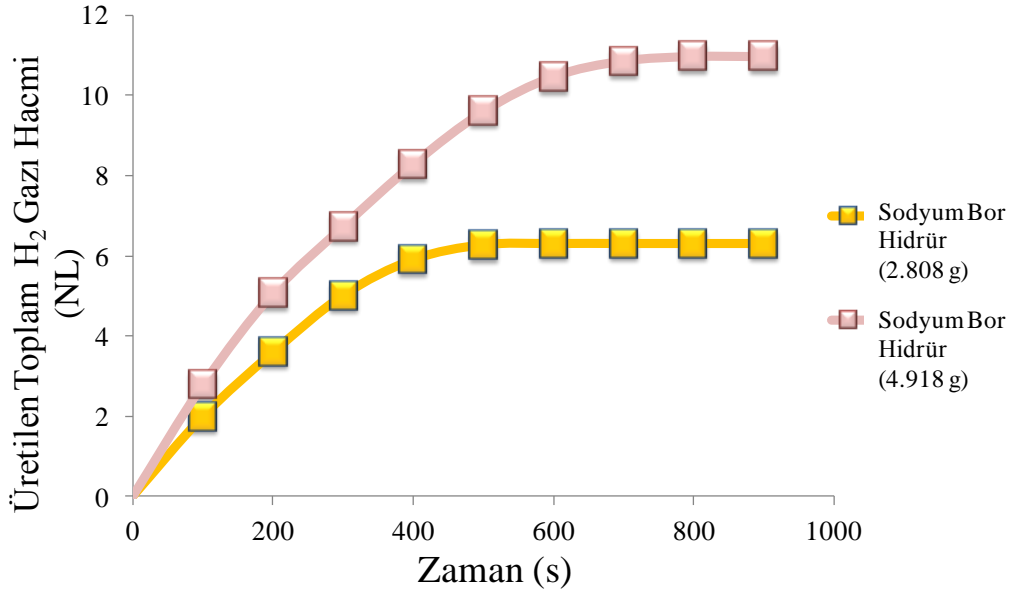


Şekil 4.11. Değişen borik asit miktarının hidrojen üretim hızına etkisi (Diğer parametreler sabit tutulmuştur.)

Şekil 4.11' de görülebileceği üzere asit miktarı arttırıldığında hidrojen üretim hızı da artmıştır. Bu değerler 4.59 g ve 8.03 g borik asit için sırasıyla 0.38 NL.dak^{-1} ve 0.57 NL.dak^{-1} ' dir.

Çalışmalar kapsamında borik asit ve demir miktarı sabit tutularak sodyum bor hidrür miktarı 1.75 katına (4.914 g) çıkarılmıştır. Başka bir ifadeyle değişen sodyum bor hidrür miktarının hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

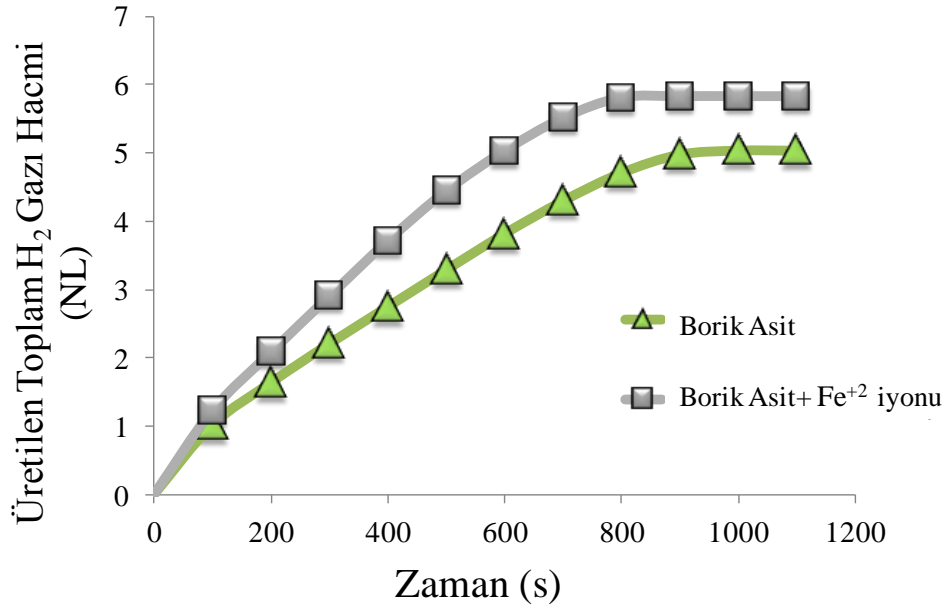
Şekil 4.12' den de görülebileceği gibi sodyum bor hidrür miktarı 1.75 çıkarıldığı zaman bu artışla doğru orantılı olarak hidrojen üretim hız değeri de yaklaşık olarak 1.75 katına çıkmıştır.



Şekil 4.12. Değişen sodyum bor hidrür miktarının hidrojen üretim hızına etkisi (Diğer parametreler sabit tutulmuştur)

Yapılan başka diğer bir çalışmada ise yalnızca asidin kullanıldığı ve asitle beraber Fe katalizörü kullanılan deneylerin karşılaştırması yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.13' te görülmektedir.

Yapılan çalışmada borik aside Fe katalizörü eklenmesinin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sadece demir ve sadece asit içeren sonuçlarla kıyaslanmıştır. 0.5 g demir içeren $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında hidrojen üretim hızı 0.85 NL.dak^{-1} dir. Fakat asit eklendiğinde hidrojen üretim hızı değerinin artması beklenirken 0.48 NL.dak^{-1} e düşmüştür. Başka bir ifadeyle demir katalizörü ile birlikte borik asit kullanılarak yapılan üretim çalışmalarında borik asit kullanımı demirin katalitik aktivitesini azaltmış ve hidrojen üretim hızında düşüşe neden olmuştur. Diğer yandan ise bu değer yalnızca asit kullanılan durumdan daha yüksektir.



Şekil 4.13. Yalnız borik asit kullanılarak elde edilen hız grafiği ile borik asit ile birlikte demir katalizörünün kullanılmasıyla elde edilen hız grafiklerinin kıyaslanması

6. DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada ilk defa hidrojen gazı üretilme hızı dinamik olarak ölçülmüştür. Başlangıçtaki hidrojen gazı ölçüm hızı değerinden elde edilen doğrusal yaklaşım verisi gözlemlenen gerçek hız değerlerinden ya yüksek ya da düşük değerler olarak elde edilmiştir. Bu yüzden genellikle literatürde kullanılan başlangıçtaki hidrojen gazı ölçüm hızından elde edilen doğrusal yaklaşımın geçerliliğinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, katalizör miktarının normalize edilmesinin ve hidrojen gazı üretilme hızının $\text{NL.dak}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{katalizör}}$ olarak rapor edilmesinin sorgulanabilir olduğu rapor edilmiştir. Son olarak, hidrojen gazı üretim hızı sodyum bor hidrür konsantrasyonundan bağımsız olabilir. Diğer bir ifadeyle hidrojen gazı üretim hızı katalizörün en yüksek katalitik aktivitesiyle limitlenir. Bu sebeple elde edilen verilerden yola çıkarak en uygun (optimum) miktarlarda katalizör ve sodyum bor hidrür kullanmak hem katalizörü hem de reaktantları boşa harcayıp israf etmemek açısından oldukça önemlidir.

Yüksek kinetikli hidrojen üretimi için kullanılan katalizörün yüzey alanı oldukça önemlidir. Yapılan çalışmada, elde edilen kanallı rutenyum yapısı ile katalizörün yüzey alanı arttırılmıştır. Bunun sonucunda maksimum hidrojen üretim hızı 6.65 cm^2 katalizör kaplı polimer yüzey alanında 35 mL.dak^{-1} olarak ölçülmüştür. Hidrojen üretimi için belirlenen ideal parametreler, Cu metalinin kaplama güç değeri, asit konsantrasyonu, seçimli aşındırma prosesinin aşındırma süresi ve kaplama zamanı sırasıyla; 200 Watt, 18 M, 90 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Ek olarak katalizörün dayanıklılığı ve devamlılığı da yüksek hızda hidrojen üretiminde diğer önemli unsurdur. Yapılan uzun süreli performans deneyleri sonrasında kanallı yapıda elde edilen rutenyum katalizörünün 600 dakika boyunca aynı hızda hidrojen ürettiği sonucuna varılmıştır.

Yüksek hızda hidrojen üretimi sağlayan rutenyum, platin gibi metaller maliyet açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple bu tür pahalı katalizörlere gerek duyulmadan, farklı asit çözeltileri ve kimyasal hidritlerden yüksek hızda hidrojen üretmek önemli bir araştırma alanıdır.

Yapılan çalışmada yüksek hızda hidrojen üretimi gerçekleştirilmesine rağmen hız stabilitesi korunamamıştır. Yüksek hızda olduğu kadar zamanla değişmeyen stabil hidrojen üretimi de özellikle yakıt pili beslemesi için oldukça önemlidir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında stabilite korunamıştır. Öte yandan borik asit stabil hidrojen üretimi elde edilmesine rağmen, gerek borik asitin çözünürlüğünün çok düşük olması gerekse istenilen yüksek hızlarda hidrojen üretimi sağlanamaması kısıtlayıcı unsurlar olarak karşımıza çıkılmaktadır. Bunun yanında demir katalizörü ile birlikte borik asit kullanılarak yapılan üretim çalışmalarında da borik asit kullanımını demirin katalitik aktivitesini azaltmış ve hidrojen üretim hızında düşüşe neden olmuştur.

7. KAYNAKLAR

- [1] Sankır, M., Semiz, L., Serin, R. B., Sankır, N. D., Baker, D., Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, Advanced Catalytic Materials, WILEY-Scrivener Publishing, USA, 2015 (Kabul Edildi).
- [2] Kolavennu, P. K., 2006, Analysis and control of an in situ hydrogen generation and fuel cell power system for automotive applications, Ph.D Thesis, The Florida State University, Indiana.
- [3] Liu, H., 2009, Analysis of the large scale centralized hydrogen production and the hydrogen demand from fuel cell vehicles in Ontario, M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Ontario.
- [4] Sankır, M., Serin, R. B., Semiz, L., Sankır, N.D., Unusual behavior of dynamic hydrogen generation from sodium borohydride International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2608-2613, 2014.
- [5] Diwan, M., 2009, Hydrogen Generation For Fuel Cell Applications, Ph.D Thesis, Purdue University, Indiana.
- [6] Simagina, V. I., Storozhenko, A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Larichev, Y. V., Ishchenko, A. V., Ozerova, A. M., Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds Catalysis Today, 138, 253-259, 2008.
- [7] Severa, G., 2010, Development of novel borohydrides as hydrogen storage materials, Ph.D Thesis, University of Hawaii, Manoa.
- [8] Pinto, A.M.F.R., Falcão, D.S., Silva, R.A., Rangel, C.M., Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1341-1347, 2006.
- [9] Himmelberger, D. W., 2010, Hydrogen Release from Ammonia Borane, Ph.D Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia.
- [10] Li, Q., Chen, Y., Lee, D. J., Li, F., Kim, H., Preparation of Y-zeolite/CoCl₂ doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production, Energy, 38, 144-150, 2012.
- [11] Yang, J., Cheng, F., Liang, J., Chen, J., Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalt-tungsten-boron-phosphorus catalyst supported on Ni foam, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 1411-1417, 2011.

- [12] Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution, *Materials Letters*, 60, 2236-2239, 2006.
- [13] Huang, Z.M, Su, A., Liu, Y.C., Hydrogen generation with sodium borohydride solution by Ru catalyst, *International Journal Of Energy Research*, Vol. 37, p. 1187-1195, 2013.
- [14] Huang, Z.M., Su, A., Hsu, C.-J., Liu, Y.C., A high-efficiency, compact design of open-cathode type PEMFCs with a hydrogen generation system *Fuel*, 122, 76-81, 2014.
- [15] Patel, N., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B., Zanchetta, C., Mirengi, L., Rotolo, P., Thin films of Co-B prepared by pulsed laser deposition as efficient catalysts in hydrogen producing reactions, *Applied Catalysis A: General*, 323, 18-24, 2007.
- [16] Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N., Miotello, A., Enhanced hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using “Co-B nanoparticles supported on Carbon film” catalyst synthesized by pulsed laser deposition, *Catalysis Today*, 170, 20-26, 2011.
- [17] Patel, N., Fernandes, R., Guella, G., Miotello, A., Nanoparticle-assembled Co-B thin film for the hydrolysis of ammonia borane: A highly active catalyst for hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 137-143, 2010.
- [18] Xiaochen, S., Min, D., Ming, G., Bin, Z., Weiping, D., Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 979-985, 2013.
- [19] Oh, T.H, Kwon, S., Performance evaluation of hydrogen generation system with electroless-deposited Co-P/Ni foam catalyst for NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6425-6435, 2013.
- [20] Tuan, T. N., Yi, Y., Lee, J. K., Lee, J., Fe-B catalyst fabricated by hybrid capacitive adsorption-chemical reduction method and its application for hydrogen production from NaBH₄ solution, *Catalysis Today*, 216, 240-245, 2013.
- [21] Ocon, J.D., Tuan, T. N., Yi, Y., de Leon, R. L., Lee, J. K., Lee, J., Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles *Journal of Power Sources*, 243, 444-450, 2013.

- [22] Lee, J. K., Ann, H., Yi Y., Lee, K. W., Uhm, S., Lee, J., A stable Ni–B catalyst in hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis, *Catalysis Communications*, 16, 120-123, 2011.
- [23] Kima, S. J., Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Min, I.G., Lee, S.Y., Kim, H.J., Nam, S. W., Lima, T.H., Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400 W-scale polymer electrolyte fuel cell stack *Journal of Power Sources*, 170, 412-418, 2007.
- [24] Liang, Y., Wang, P., Dai, H.B., Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution *Journal of Alloys and Compounds*, 491, 359-365, 2010.
- [25] Krishnan, P., Yang, T.H., Lee, W.Y., Kim, C.S., PtRu–LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions *Journal of Power Sources*, 143, 17-23, 2005.
- [26] Huang, Z.M., Su, A., Liu, Y.C., Hydrogen generator system using Ru catalyst for PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) applications *Energy*, 51, 230-236, 2013.
- [27] Liu, C.H., Chen, B.H., Hsueh, C.L., Ku, J.R., Jeng, M.S., Tsau, F., Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2153-2163, 2009.
- [28] Arzaca, G.M., Fernández, A., Justo, A., Sarmiento, B., Jiménez, M.A., Jiménez, M.M., Optimized hydrogen generation in a semicontinuous sodium borohydride hydrolysis reactor for a 60 W-scale fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 196, 4388-4395, 2011.
- [29] Figen, A. K., Coşkuner, B., A novel perspective for hydrogen generation from ammonia borane (NH₃BH₃) with Co–B catalysts: “Ultrasonic Hydrolysis” *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2824-2835, 2013.
- [30] Demirci, U.B., Garin, F., Kinetics of Ru-promoted sulphated zirconia catalysed hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279, 57-62, 2008.
- [31] Özkar, S., Zahmakıran, M., Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406, 728-734, 2005.
- [32] Baydaroglu, F., Özdemir, E., Hasimoglu, A., An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co–B catalyst for hydrogen

- generation through hydrolysis of NaBH_4 International Journal of Hydrogen Energy, 39, 1516-1522, 2014.
- [33] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., Fast hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles International Journal of Hydrogen Energy, 38, 10864-10870, 2013.
- [34] Chinnappan, A., Kang, H.C., Kim, H., Preparation of PVDF nanofiber composites for hydrogen generation from sodium borohydride Energy, 36, 755-759, 2011.
- [35] Li, Q., Kim, H., Hydrogen production from NaBH_4 hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst, Fuel Processing Technology, 100, 43-48, 2012.
- [36] Cheng, F., Ma, H., Li, Y., Chen, J., $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0-0.12$) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane, Inorganic Chemistry, 46, 788-794, 2007.
- [37] Yang, X., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane International Journal of Hydrogen Energy, 34, 8785-8791, 2009.
- [38] Boran, A., Erkan, S., Ozkar, S., Eroglu, I., Kinetics of hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride on Pt/C catalyst in a flow reactor International Journal of Energy Research, 37, 443-448, 2013.
- [39] Dai, H.B., Gao, L.L., Liang, Y., Kang, X.D., Wang, P., Promoted hydrogen generation from ammonia borane aqueous solution using cobalt–molybdenum–boron/nickel foam catalyst, Journal of Power Sources, 195, 307-312, 2010.
- [40] Wu, C., Bai, Y., Wu, F., Fast hydrogen generation from NaBH_4 solution accelerated by ferric catalysts, Materials Letters, 62, 4242-4244, 2008.
- [41] Komova, O.V., Simagina, V.I., Netskina, O.V., Kellerman, D.G., Ishchenko, A.V., Rudina, N.A., LiCoO_2 -based catalysts for generation of hydrogen gas from sodium borohydride solutions Catalysis Today, 138, 260-265, 2008.
- [42] Dai, H.B., Liang, Y., Wang, P., Chen, H.M., Amorphous cobalt–boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, Journal of Power Sources, 177, 17-23, 2008.
- [43] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride Journal of Power Sources, 125, 22-26, 2004.

- [44] Netskina, O.V., Ozerova, A.M., Komova, O.V., Odegova, G.V., Simagina, V.I., Hydrogen storage systems based on solid-state $\text{NaBH}_4/\text{Co}_x\text{B}$ composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate, *Catalysis Today*, Article in Press (DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.029), 2014.
- [45] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride *Journal of Power Sources*, 211, 33-39, 2012.
- [46] Liang, J., Li, Y., Huang, Y., Yang, J., Tang, H., Wei, Z., Shen, P.K., Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co–B/Pd catalysts *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4048-4054, 2008.
- [47] Dai, H.B., Liang, Y., Wang, P., Yao, X.D., Rufford, T., Lu, M., Cheng, H.M., High-performance cobalt–tungsten–boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4405-4412, 2008.
- [48] Krishnan, P., Advani, S. G., Prasad, A. K., Thin-film CoB catalyst templates for the hydrolysis of NaBH_4 solution for hydrogen generation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 137-144, 2009.
- [49] Nie, M., Zou, Y.C., Huang, Y.M., Wang, J.Q., Ni–Fe–B catalysts for NaBH_4 hydrolysis *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1568-1576, 2012.
- [50] Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution with Cr-promoted Co–B amorphous catalyst *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 68-74, 2009.
- [51] Chen, Y., Kim, H., Preparation and application of sodium borohydride composites for portable hydrogen production *Energy*, 35, 960-963, 2010.
- [52] Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution *Materials Letters*, 59, 1748-1751, 2005.
- [53] Wang, X., Sun, S., Huang, Z., Zhang, H., Zhang, S., Preparation and catalytic activity of PVP-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles for hydrogen generation from hydrolysis of basic NaBH_4 solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, p. 905-916, 2014.
- [54] Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A., Kim, S.H., A study on hydrogen generation from NaBH_4 solution using the high-performance Co-B catalyst *Journal of Power Sources*, 144, 129-134, 2005.

- [55] Su, C.C., Shih, Y.J., Huang, Y.H., Lu, M.C., Synthesis and characterization of Co/SiO₂ as catalyst catalyze hydrogen generation *Materials Letters*, 65, 3212-3215, 2011.
- [56] Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst *Journal of Power Sources*, 164, 544-548, 2007.
- [57] Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using cobalt-nickel-phosphorus (Co–Ni–P) catalyst supported on Pd-activated TiO₂ by electroless deposition *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 254-261, 2011.
- [58] Shan, X., Du, J., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., Carbon-supported Ni₃B nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 6987-6994, 2014.
- [59] Guo, Y., Feng, Q., Ma, J., The hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution by using electroplated amorphous Co–Ni–P film catalysts *Applied Surface Science*, 273, 253-256, 2013.
- [60] Guo, Y., Feng, Q., Dong, Z., Ma, J., Electrodeposited amorphous Co–P catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 273-278, 2013.
- [61] Muir, S. S., Chen, Z., Wood, B. J., Wang, L., Lu, G. Q., Yao, X., New electroless plating method for preparation of highly active Co–B catalysts for NaBH₄ hydrolysis *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 414-425, 2014.
- [62] Vernekar, A. A., Bugde, S. T., Tilve, S., Sustainable hydrogen production by catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using recyclable Co–Co₂B and Ni–Ni₃B nanocomposites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 327-334, 2012.
- [63] Bennici, S., Yu, H., Obeid, E., Auroux, A., Highly active heteropolyanions supported Co catalysts for fast hydrogen generation in NaBH₄ hydrolysis *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7431-7442, 2011.
- [64] Sousa, T., Fernandes, V.R., Pinto, P.J.R., Slavkov, Y., Bosukov, L., Rangel, C.M., A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation, *Chemical Engineering Science*, 84, 70-79, 2012.

- [65] Kılinc, D., Saka, C., Sahin, O., Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)–Cu(II) based complex catalyst *Journal of Power Sources*, 217, 256-261, 2012.
- [66] Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q., Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution *Journal of Power Sources*, 182, 616-620, 2008.
- [67] Ozerova, A.M., Simagina, V.I., Komova, O.V., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Rudina, N.A., Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 513, 266-272, 2012.
- [68] Eom, K., Kim, M., Kim, R., Nam, D., Kwon, H., Characterization of hydrogen generation for fuel cells via borane hydrolysis using an electroless-deposited Co–P/Ni foam catalyst, *Journal of Power Sources*, 195, 2830-2834, 2010.
- [69] Kim, T., Hydrogen generation from sodium borohydride using microreactor for micro fuel cells *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1404-1410, 2011.
- [70] Ferreira, M.J.F., Gales, L., Fernandes, V.R., Rangel, C.M., Pinto, A.M.F.R., Alkali free hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation under pressure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9869-9878, 2010.
- [71] Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N., Miotello, A., Co–P–B catalyst thin films prepared by electroless and pulsed laser deposition for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride: A comparison, *Thin Solid Films*, 518, 4779-4785, 2010.
- [72] Gupta, S., Patel, N., Fernandes, R., Kothari, D.C., Miotello, A., Mesoporous Co–B nanocatalyst for efficient hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 14685-14692, 2013.
- [73] Zou, Y.C., Nie, M., Huang, Y.M., Wang, J.Q., Liu, H.L., Kinetics of NaBH₄ hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12343-12351, 2011.
- [74] Niu, W., Ren, D., Han, Y., Wu, Y., Gou, X., Optimizing preparation of carbon supported cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 159-166, 2012.
- [75] Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A., Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study, *Journal of Power Sources*, 188, 411-420, 2009.

- [76] Sahiner, N., Ozay, O., Inger, E., Aktas, N., Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 196, 10105-10111, 2011
- [77] Yang, X., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., Carbon-supported $\text{Ni}_{1-x}\text{@Pt}_x$ ($x = 0.32, 0.43, 0.60, 0.67,$ and 0.80) core-shell nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1984-1990, 2011.
- [78] Ferreira, M.J.F., Coelho, F., Rangel, C.M., Pinto, A.M.F.R., Batch sodium borohydride hydrolysis systems: Effect of sudden valve opening on hydrogen generation rate *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1947-1953, 2012.
- [79] Sahin, O., Saka, C., Baytar, O., Hansu, F., Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni(o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 *Journal of Power Sources*, 240, 729-735, 2013.
- [80] Ozay, O., Aktas, N., Inger, E., Sahiner, N., Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1998-2006, 2011.
- [81] Guo, H., Liu, X., Hou, Y., Xie, Q., Wang, L., Geng, H., Peng, D. L., Magnetically separable and recyclable urchin-like Co-P hollow nanocomposites for catalytic hydrogen generation *Journal of Power Sources*, 260, 100-108, 2014.
- [82] Lu, A., Chen, Y., Jin, J., Yue, G. H., Peng, D. L., CoO nanocrystals as a highly active catalyst for the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride *Journal of Power Sources*, 220, 391-398, 2012.
- [83] Zahmakiran, M., Durap, F., Ozkar, S., Zeolite confined copper(0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 187-197, 2010.
- [84] Rakap, M., Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane in the presence of highly efficient poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)- protected platinum-ruthenium nanoparticles *Applied Catalysis A: General*, 478, 15-20, 2014.
- [85] Liu, W., Cai, H., Lu, P., Xu, Q., Zhongfu, Y., Dong, J., Polymer hydrogel supported Pd-Ni-B nanoclusters as robust catalysts for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 9206-9216, 2013.

- [86] Loghmani, M. H., Shojaei, A. F., Synthesis and characterization of Co–La–Zr–B quaternary amorphous nano alloy: Kinetic study for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 61-66, 2013.
- [87] Zhao, Y., Ning, Z., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Y., Li, X., Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution on Co–Mo–Pd–B amorphous catalyst with efficient catalytic properties, *Journal of Power Sources*, 207, 120-126, 2012.
- [88] Patel, N., Fernandes, R., Edla, R., Lihitkar, P.B., Kothari, D.C., Miotello, A., Superior hydrogen production rate by catalytic hydrolysis of ammonia borane using Co-B nanoparticles supported over mesoporous silica particles, *Catalysis Communication*, 23, 39-42, 2012.
- [89] Patel, N., Fernandes, R., Gupta, S., Edla, R., Kothari, D.C., Miotello, A., Co-B catalyst supported over mesoporous silica for hydrogen production by catalytic hydrolysis of Ammonia Borane: A study on influence of pore structure, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 125-132, 2013.
- [90] Yang, C. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO₂ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1418-1423, 2011.
- [91] Zhao, J., Ma, H., Chen, J., Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co-B as catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4711-4716, 2007.
- [92] Lu, Y. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4254-4258, 2012.
- [93] Turhan, T., Guvenilir, Y. A., Sahiner, N., Micro poly(3-sulfopropyl methacrylate) hydrogel synthesis for in situ metal nanoparticle preparation and hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄, *Energy*, 55, 511-518, 2013.
- [94] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034, 2002.
- [95] Rakap, M., Kalu, E. E., Ozkar, S., Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for

hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7016-7021, 2011.

- [96] Liang, H., Chen, G., Desinan, S., Rosei, R., Rosei, F., Ma, D., In situ facile synthesis of ruthenium nanocluster catalyst supported on carbon black for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 17921-17927, 2012.
- [97] Liang, Y., Dai, H. B., Ma, L.P., Wang, P., Cheng, H. M., Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3023-3028, 2010.
- [98] Crisafulli, C., Scire, S., Salanitri, M., Zito, R., Calamia, S., Hydrogen production through NaBH_4 hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3817-3826, 2011.
- [99] Chandra, M., Xu, Q., Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts, *Journal of Power Sources*, 168, 135-142, 2007.
- [100] Hu, L., Ceccato, R., Raj, R., Superefficient thin film multilayer catalyst for generating hydrogen from sodium borohydride *Journal of Power Sources*, 196, 741-746, 2011.
- [101] Li, Z.P., Ma, S.L., Li, G.R., Liu, B.H., Hydrogen generation from borohydride hydrolysis on surface-alloyed Ni foam, *Journal of Power Sources*, 242, 621-626, 2013.
- [102] Guo, Y., Dong, Z., Cui, Z., Zhang, X., Ma, J., Promoting effect of W doped in electrodeposited Co-P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1577-1583, 2012.
- [103] Li, H., Liao, J., Zhang, X., Liao, W., Wen, L., Yang, J., Wang, H., Wang, R., Controlled synthesis of nanostructured Co film catalysts with high performance for hydrogen generation from sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 239, 277-283, 2013.
- [104] Sankir, M., Semiz, L., Serin, R.B., Sankir, N. D., *International Journal of Hydrogen Energy*, Submitted, 2014.
- [105] Li, B. H., Li, Z. P., Suda, S., Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride *Journal of Alloys and Compounds*, 415, 288-293, 2006.

- [106] Li B. H., Li Q., A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, p. 7385-7391, 2008
- [107] Hung A. J., Tsai S. F., Hsu Y. Y., Ku J. R., Chen Y. H., Yu C. C., Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6205-6215, 2008
- [108] Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P. K., Wei, Z., Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7110-7115, 2008.
- [109] Li, F., Li, Q., Kim, H., CoB/open-CNTs catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Chemical Engineering Journal*, 210, 316-324, 2012
- [110] Zhang, J.S., Delglass, W. N., Fisher, T. S., Gore, J. P., Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis *Journal of Power Sources*, 164, 772-781, 2007.
- [111] Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Krieger Publishing Company, Florida, 1996.
- [112] Xu, D., Zhang, H., Ye, W., Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst, *Catalysis Communications*, 8, 1767-1771, 2007.
- [113] "Hydrogen Generation From Dealloyed Ruthenium Films", (Hazırlık Aşamasında)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Serin, Ramis Berkay
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.06.1988 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 387 01 86
e-mail : rserin@etu.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	TOBB ETÜ/Mikro ve Nanoteknoloji	2014
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/Fizik Mühendisliği	2012

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2014	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Proje Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Mehmet Sankır, Ramis Berkay Serin, Levent Semiz, Nurdan Demirci Sankır
“Unusual Behavior of Dynamic Hydrogen Generation From Sodium Borohydride”,
International Journal of Hydrogen Energy, 2013

2. Levent Semiz, Ramis Berkay Serin, Nurdan Demirci Sankır ve Mehmet Sankır, “Chemical Hydride Powered and Air Breathing PEMFC for UAVs”, International Conference on Renewable Energy Research and Applications Madrid, 2013
3. Mehmet Sankır, Levent Semiz, Ramis Berkay Serin, Nurdan Demirci Sankır, Derek Baker, “Hydrogen Generation from Chemical Hydrides”, Advanced Catalytic Materials (Advanced Materials Book Series) Editor: Ashutosh Tiwari and Salam Titinchi (WILEY-Scrivener Publishing, USA, Year of Publication 2015) (Kabul Edildi)
4. “Hidrojen Gazı Üretim Kartuşu” 2014 PT 2014/ 14378 patent başvurusu