
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

SODYUM BORHİDRÜRDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Ebru ARINAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2019

Ebru ARINAN tarafından hazırlanan "SODYUM BORHİDRÜRDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……

Başkan: Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ……...

Üye: Doç. Dr. Hakan KAYI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ……...

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……..……

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ebru ARINAN

28/06/2019

SODYUM BORHİDRÜRDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru ARINAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Günümüzdeki enerji ihtiyacını karşılamak üzere yenilenebilir ve çevre dostu kaynaklara ihtiyaç duyulmaktadır. Doğada en çok bulunan elementlerden birisi ve iyi bir enerji taşıyıcısı olması nedeniyle hidrojen ön plana çıkmaktadır. Hidrojen gaz halinde, sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde depolanabilmektedir. Yürütülen çalışmada, hidrojen deposu olarak kullanılan $NaBH_4$'den hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde kullanılmak üzere uzun ömürlü ve yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin sentezi amaçlanmıştır. Katalizör desteği olarak ticari olarak bulunan alumina kullanılmıştır. ELP (electroless plating) yöntemiyle destekler üzerine Co-P ve Ni-P yüklemeleri gerçekleştirilmiştir. Metal yükleme çalışmalarından önce destek yüzeyi temizlenmiş ve aktifleştirilmiştir. Co-P ve Ni-P yükleme banyolarında metal konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve indirgen konsantrasyonu gibi parametreler aynı tutulmuştur. EDS analizlerinden Co-P katalizöründe Co/P oranı (kütlece) yaklaşık 2,5 iken Ni-P katalizöründe Ni/P oranı (kütlece) yaklaşık 1,2 olarak belirlenmiştir. XRD analiz sonuçları, sentezlenen katalizörlerde metal-P yapıları yanında P ve metalik formların olduğunu göstermiştir. Co-P temelli katalizörler $NaBH_4$'den hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde Ni-P katalizörlerden daha yüksek aktivite göstermiştir. Hidrojen üretim çalışmaları Co-P/Al_2O_3 katalizörü üzerinde yürütülmüştür. Bu çalışmalarda çözelti akış hızı, sıcaklık, $NaBH_4$ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu ve tekrar kullanım performansı parametre olarak incelenmiştir. Hidrojen üretim hızı artan $NaBH_4$ konsantrasyonu ile belli bir değere (0,3 M) kadar hızla artmış sonrasında hızda azalma gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Çalışma sıcaklığı 20^{o}C'den 60^{o}C'ye yükseltildiğinde hidrojen üretim hızı yaklaşık üç kat artmıştır. Çözelti akış hızı arttırıldığında üretilen hidrojen miktarında düşüş görülmüştür. Katalizör dokuzuncu kullanımdan sonra ilk performansının yaklaşık % 74'ünü korumuştur.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Hidrojen üretimi, sodyum borhidrür, katalizör, hidroliz
Sayfa Adedi	:	87
Danışman	:	Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

DEVELOPMENT OF CATALYST FOR CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE

(M. Sc. Thesis)

Ebru ARINAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

Renewable and environmentally friendly resources are required to meet today's energy needs. As hydrogen is one of the most abundant elements in nature and is a good energy carrier, it comes to the fore. The hydrogen may be stored in gaseous, liquid or a chemical compound. In the study, it was aimed to synthesize long-life and high-activity catalysts for use in the production of hydrogen by hydrolysis from $NaBH_4$, which is used as a hydrogen depot. The commercially available alumina was used as a catalyst support. Co-P and Ni-P were loaded to this support with ELP (electroless plating) method. The support was cleaned and activated before metal loading. The parameters such as metal concentration, pH, temperature and reducing agent concentration were kept the same in Co-P and Ni-P loading baths. The Co/P ratio for the Co-P catalyst (by mass) was approximately 2,5 from the EDS analysis, while the Ni/P ratio (by mass) for the Ni-P catalyst was found to be 1,2. The XRD analysis results showed that the P and metallic forms were present as well as metal-P structures in the synthesized catalyst structures. Co-P based catalyst demonstrated higher activity of hydrogen production from $NaBH_4$ through hydrolysis compared to the Ni-P based catalyst. Hydrogen production studies were carried out on Co-P/Al_2O_3 catalyst. In these studies, solution flow rate, temperature, $NaBH_4$ concentration, NaOH concentration and re-use performance were examined as parameters. Hydrogen production rate increased with increasing $NaBH_4$ concentration to a certain value (0,3 M) and then production rate decreased. The NaOH concentration did not significantly affect the hydrogen production rate. When the operating temperature was increased from 20°C to 60°C, the hydrogen production rate increased threefold. When the solution flow rate was increased, the amount of hydrogen produced decreased. The catalyst retained approximately 74 % of its initial performance after the ninth use.

Science Code : 91209
Key Words : Hydrogen production, sodium borohydride, catalyst, hydrolysis
Page Number : 87
Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla bana yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Meltem ÜNAL DOĞAN ve Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a, yardımlarından dolayı sevgili meslektaşım Nur DEMİRLENK'e ve çalışmam boyunca manevi desteğini, yardımlarını eksik etmeyen sevgili arkadaşım Sinem KILIÇ'a ve beni bugünlere getiren ve beni hep şanslı hissettiren annem FATMA ARINAN ve babam İSMET ARINAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1. GİRİŞ 1

2. ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK HİDROJEN 3

2.1. H_2 Kullanımın Avantajları ve Dezavantajları 3

2.2. Hidrojen Üretimi 5

2.2.1. Termokimyasal süreçler ile hidrojen üretimi 5

2.2.2. Sudan hidrojen üretimi 9

2.2.3. Biyolojik süreçler ile hidrojen üretimi 12

2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri 14

2.4. Enerji Deposu ve Taşıyıcısı Olarak Sodyum Borhidrür 19

2.4.1. Sodyum borhidrürün hidroliz mekanizması 21

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 25

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 43

4.1. Katalizör Sentezlenmesi 43

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları 51

4.3. Hazırlanan Katalizörlerin Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinde Test Edilmesi 51

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 57

Sayfa

5.1. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları 57

5.2. Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinde Farklı Katalizörlerin Performansının Değerlendirilmesi 68

5.3. Çeşitli Parametrelerin Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinden Hidrojen Üretimine Etkisi 70

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 81

KAYNAKLAR 83

ÖZGEÇMİŞ 87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin, metanın yakıt özellikleri 4

Çizelge 2.2. Sıkıştırılmış ve sıvı H_2 karakteristikleri 17

Çizelge 3.1. Aktifleştirme ve metal yükleme banyosu bileşimleri ve banyo şartları 27

Çizelge 3.2. Co-P/Cu katalizörü hazırlanmasında kullanılan banyo bileşimi 28

Çizelge 3.3. Yükleme sıcaklıkları ve hesaplanan Co partikül büyüklükleri..... 28

Çizelge 3.4. Farklı yöntemler ile hazırlanan Ni-Co/GO katalizörlerin EDS sonuçları 29

Çizelge 3.5. Ni-Co-P/γ-Al_2O_3 katalizörü hazırlanma aşamaları ve banyo bileşimleri 30

Çizelge 3.6. Farklı sodyum hipofosfit oranlarında hazırlanan yükleme banyolarına karşılık elde edilen Co, P, O atomik oranları..... 31

Çizelge 3.7. Co-W-B-P/Ni katalizörünün hazırlanması sırasında kullanılan A ve B çözeltileri ile bu çözeltilerin bileşimleri 32

Çizelge 3.8. Farklı B/P oranlarında hazırlanan Co-W-B-P/Ni katalizörlerinden elde edilen hidrojen üretim performansları 33

Çizelge 3.9. Co-P/Cu katalizörünün sentezlenmesinde kullanılan banyo bileşimi 33

Çizelge 3.10. Modifiye yöntem ile yapılan yükleme banyosu bileşimleri ve konsantrasyonları 35

Çizelge 3.11. Klasik yöntem ile yapılan yükleme banyosu bileşimi ve konsantrasyonları 35

Çizelge 3.12. Ni ve Ru yükleme banyosu bileşimleri..... 37

Çizelge 3.13. Farklı Co:Cu molar oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları 39

Çizelge 3.14. Değişen Co:Cu molar oranlarına sahip Co-Cu-B katalizörlerinin BET analizi sonuçları 39

Çizelge 3.15. Cu-Co-P/γ-Al_2O_3 katalizörü hazırlanması aşamaları ve banyo bileşimleri 41

Çizelge 3.16. Cu-Co-P/ γ -Al_2O_3 katalizörlerinin EDS analizleri 42

Çizelge 4.1. Destek malzemenin özellikleri 44

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.2. ELP metal yükleme banyosu bileşimleri 47

Çizelge 4.3. Yenilenen ELP metal yükleme banyosu bileşimleri..... 49

Çizelge 4.4. $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretiminde incelenen parametreler ve çalışma şartları..... 55

Çizelge 5.1. Temizlenmiş alumina desteğin EDS analiz sonuçları 57

Çizelge 5.2. Aktifleştirilmiş destek malzemenin EDS analiz sonuçları 58

Çizelge 5.3. Co-P yüklü desteğin EDS analiz sonuçları..... 59

Çizelge 5.4. Ni-P yüklü desteğin EDS analiz sonuçları..... 60

Çizelge 5.5. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün EDS analiz sonuçları..... 63

Çizelge 5.6. Ni-P/Al_2O_3 yüklü katalizörlerin EDS analiz sonuçları..... 63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Termokimyasal süreçler ile hidrojen üretimi 6

Şekil 2.2. Metan gazından hidrojen üretimi akış şeması 7

Şekil 2.3. Sudan hidrojen elde etme yöntemleri 9

Şekil 2.4. Sudan güneş enerjisi ile termokimyasal yöntemle hidrojen üretimi akış şeması 11

Şekil 2.5. Bir fotoelektrokimyasal hücrenin şematik görünümü 12

Şekil 2.6. Doğrudan biyofotoliz prosesine ait akış diyagramı 13

Şekil 2.7. Karanlık fermantasyona ait akış diyagramı 13

Şekil 2.8. Hidrojen depolama şekillerine karşılık elde edilen gravimetrik ve hacimsel yoğunluk değerleri 15

Şekil 2.9. Doğrudan sodyumborhidrür ile çalışan yakıt pili şematik gösterimi 21

Şekil 2.10. Sodyum borhidrürün hidrolizinden H_2 üretimi mekanizması 22

Şekil 3.1. NiB ve NiB/$NiFe_2O_4$ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin kıyaslanması .. 26

Şekil 3.2. 0,4 M-1,6 M konsantrasyonlarında sodyum hipofosfit içeren yükleme banyolarında sentezlenen Co-P katalizörünün hidrojen üretim özellikleri 34

Şekil 3.3. Co-P katalizörlerinin farklı sıcaklık ve farklı alıkonma sürelerinde gösterdikleri hidrojen üretim performansları 34

Şekil 3.4. Klasik ELP yöntemi yöntemi (a) ve modifiye edilmiş ELP yöntemi (b) ile hazırlanan Fe-Co-B/Ni katalizörlerinin hidrojen üretim performansları 36

Şekil 3.5. Değişen NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyon koşullarının hidrojen üretim hızına etkisi 40

Şekil 3.6. H_2 üretim miktarına yükleme süresinin etkisi 42

Şekil 4.1. $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen üretmek için hazırlanan deney düzeneği şeması 51

Şekil 5.1. Co-P yüklü katalizöre ait XRD kırınım deseni ($^{+}\alpha$-Al_2O_3) 61

Şekil 5.2. Ni-P yüklü katalizöre ait XRD kırınım deseni ($^{+}\alpha$-Al_2O_3) 61

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.3. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün XRD kırınım deseni ($^{+}\alpha$-Al_2O_3) 64

Şekil 5.4. Ni-P/Al_2O_3 katalizörünün XRD kırınım deseni ($^{+}\alpha$-Al_2O_3)..... 65

Şekil 5.5. Farklı katalizörlerle yürütülen $NaBH_4$'den katalitik hidrojen üretimi sonuçları 69

Şekil 5.6. Farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında hidrojen üretimi sonuçları 71

Şekil 5.7. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi 72

Şekil 5.8. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim miktarına etkisi..... 73

Şekil 5.9. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi 74

Şekil 5.10. $NaBH_4$ çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarı 75

Şekil 5.11. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkisi 76

Şekil 5.12. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde farklı akış hızlarının hidrojen üretimine... 77

Şekil 5.13. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde akış hızının hidrojen üretim hızına etkisi . 77

Şekil 5.14. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde Co-P/Al_2O_3 katalizörünün tekrar kullanım performansı..... 78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.2. Hidrojen gazı depolama tankı 16

Resim 2.2. Hidrojen gazı depolama tankı 16

Resim 2.3. Sıvı hidrojen depolama tankı 17

Resim 3.1. Farklı Co:Cu molar oranları ile hazırlanan Co-Cu-B katalizörlerinin yüzey görüntüleri (a)1:3;(b) 2:1; (c)3:1;d(5:1) 40

Resim 4.1. Destek malzemenin temizlenmesi 45

Resim 4.2. Aktifleştirme basamağında kullanılan çözeltiler saf su (a), $PdCl_2$ çözeltisi (b), $SnCl_2$ çözeltisi (c) 46

Resim 4.3. Alumina desteklerin aktifleştirilmesi 46

Resim 4.4. Aktifleştirme işlemi sonrası alumina destekler 47

Resim 4.5. Metal yükleme işlemlerinde kullanılan deney düzeneğinden fotoğraflar 48

Resim 4.6. ELP yöntemiyle elde edilen sırasıyla (a) Ni-P/Al_2O_3 (b) Co-P/Al_2O_3 katalizörler 50

Resim 4.7. $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen üretmek için hazırlanan deney düzeneği 52

Resim 4.8. Katalizör ve $NaBH_4$ çözeltisinin karşılaştığı cam reaktör 53

Resim 5.1. Temizlenmiş alumina desteğin SEM fotoğrafları 58

Resim 5.2. Aktifleştirilmiş alumina desteğin SEM fotoğrafları 59

Resim 5.3. Co-P yüklü katalizörün SEM fotoğrafları 62

Resim 5.4. Ni-P yüklü katalizörün SEM fotoğrafları 62

Resim 5.5. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün SEM fotoğrafları 65

Resim 5.6. Ni-P/Al_2O_3 katalizörünün SEM fotoğrafları 66

Resim 5.7. Desteğin aktifleştirme sonrası (a1), (a2) ve Co-P yüklemesi sonrası (b1), (b2) SEM fotoğrafları 67

Resim 5.8. Desteğin aktifleştirme sonrası (a1), (a2) ve Ni-P yüklemesi sonrası (b1), (b2) SEM fotoğrafları 67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
T	Sıcaklık **(°C)**

1. GİRİŞ

Dünya genelinde nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesi ile enerji ihtiyacı da artmıştır. Hali hazırda kullanılan enerji kaynakları çoğunlukla fosil yakıtlar olmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve önümüzdeki yıllar içerisinde birçoğunun tükenecek olması alternatif yakıt arayışlarının temel başlangıç noktası olmuştur. Ayrıca söz konusu kaynakların kullanımı sonucu açığa çıkan sera gazları da yaşadığımız çevreyi kirletmekte ve telafisi mümkün olmayacak felaketleri de bize yaklaştırmaya devam etmektedir.

Gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerjiler üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda güneş panelleri, rüzgar türbinleri ve hidroelektrik enerjisi, hidrojen, biyokütle, gibi alternatif enerjilere yönelim artmaktadır. Bu anlamda hidrojen doğada en çok bulunan element olması, birim kütle başına yüksek enerji ihtiva etmesi ve kimyasal yapısı itibariyle karbon ve kükürt içermediğinden temiz bir yakıt olması sebebiyle geleceğin ideal enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Enerji ile ilgili bir diğer problem, enerjinin depolanması ve taşınması sorunudur. Hidrojen gaz ve sıvı olarak tankerlerde depolanarak taşınabildiği gibi, kimyasal olarak bileşiklerde de depolanabilmektedir. Hidrojenin taşınmasında güvenilirlik ve hafiflik söz konusu olduğunda hidrojenin kimyasal olarak depolanması ön plana çıkmaktadır. Sodyum borhidrür teorik olarak kütlece %10,6 hidrojen ihtiva etmesi, sulu çözeltisinin düşük sıcaklıkta reaksiyon verebilmesi ve reaksiyon sonucunda geri dönüştürülebilir sodyum metaborat bırakması gibi özellikleriyle hidrojen üretiminde en çok araştırılan hidrojen kaynağı bileşiklerden biridir. Sodyum borhidrürün alkali çözeltisi kararlı olup uygun bir katalizörle istenildiği zaman hidrojen üretimi yapılabilir ve reaksiyon kontrol edilebilir. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kullanılan katalizörler Pt, Ru, Pd ve bunların çeşitli oranlardaki alaşımları olmaktadır. Söz konusu katalizör olarak kullanılan metallerin pahalı olması alternatif katalizör üretme çalışmalarına dayanak oluşturmuştur.

Yürütülen bu çalışmada, sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen elde etmek amacıyla ELP yöntemiyle ucuz, dayanıklı katalizör üretilmesi amaçlanmıştır. ELP yöntemi (electroless plating) metal tuzlarının destek madde üzerine otokatalitik bir reaksiyon ile indirgenmesi prensibine dayanır. Söz konusu katalizörler literatürde en çok çalışılan metallerden kobalt-fosfor ve nikel-fosfor olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin üretilmesi süreçlerinden sonra farklı $NaBH_4$ ve NaOH derişimleri, sıcaklık ve akış hızı kriterlerine göre hidrojen üretim performansları incelenmiştir.

2. ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK HİDROJEN

Çağımızın giderek artan enerji ihtiyacı bir problem olarak kalmaya devam etmektedir. Çünkü günümüzde kullanılan petrol, fosil yakıtlar gibi kaynaklar sınırlıdır. Günlük hayatımızda aydınlatma, ısınma, iletişim ve ulaşımın yanı sıra endüstri 4.0 konularının tartışıldığı bu zamanlarda enerjinin geri dönüştürülebilir ve neredeyse sınırsız olması gerekliliği akıllara gelmektedir.

Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Ayrıca doğada en çok bulunan elementlerden birisi olması da hidrojenden enerji üretebilme konusunda artan soruları beraberinde getirmiştir.

2.1. H_2 Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları

Hidrojen enerjisi ulaşımda, endüstride ve güç gerektiren sistemlerde kullanılabilir. Genel olarak enerji üretiminde hidrojenden faydalanılması durumunda karşılaşılacak avantajlar ve dezavantajlar aşağıdaki gibidir.

H_2 kullanımının avantajları

Hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır. Yani su, biyokütle, fosil yakıtlar gibi başka bir kaynaktan elde edilir. Bu durum, hidrojen enerjisinin enerji taşıyıcısı olarak tanımlanmasına sebep olur. Kısaca hidrojen enerjisinin ikincil bir enerji kaynağı olması ikincil bir değer taşıdığı anlamına gelmez sadece başka bir kaynağın işlenmesi ile hidrojenin elde edilebildiği anlamını taşır.

Hidrojen yenilenebilir ve temiz bir enerji sağlar. Hidrojenin yanması sonucu ürün olarak su elde edilir. Hidrojenin hava ile yanması sonucu NO_x oluşabilir fakat her yakıtta bu durum görülebilir. Birçok enerji kaynağının aksine hidrojen enerjisi çevreye zarar verebilecek ve sera etkisine neden olacak SO_2, CO, CO_2 gibi gazların oluşmasına neden olmaz.

Hidrojenin kısaca avantajlarından bahsedecek olursak şu şekilde sıralayabiliriz;

- Hidrojen kullanımı temiz bir yakıttır.
- Doğada bileşikler halinde bol bulunur.

- Hidrojen gazı birçok kaynaktan elde edilebilir.
- Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu ürün olarak su açığa çıkar.
- Yenilenebilir olmasından dolayı kaynak olarak sınırsızdır.
- Hidrojen gaz halinde, sıvı halinde, kimyasal olarak bileşiklerde depolanabilir.
- Hidrojen hava veya oksijenli bir ortamda kolayca yanar ve açığa çıkan enerji ısıtma, türbin veya buhar kazanı gibi birçok alanda kullanılabilir.
- Isı, elektrik, mekanik gibi diğer enerji türlerine kolaylıkla dönüştürülebilir.
- Yüksek verimle enerji üretilebilir.

Enerji içeriği olarak kıyaslandığında 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir (Karapınar, 2008). Çizelge 2.1'de hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılan yaygın diğer yakıtlarla özellikleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin, metanın yakıt özellikleri (Karapınar, 2008)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m^3)	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu (cm^2/s)	0,05	0,16	0,61
Özgül ısısı (J/g K)	1,20	2,22	14,89
Havada ateşleme enerjisi (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşleme sıcaklığı (°C)	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045

Yakıtlar için önemli faktörlerden biri de çevresel uygunluktur. Bu anlamda yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde bu değer 0,53, metanda 0,80'dir. Kısacası hidrojen, benzin ve doğal gaza göre oldukça çevreci bir yakıttır.

H_2 kullanımının dezavantajları

Bol bulunması ve kullanıldığı takdirde temiz enerji sağlamasına karşın hidrojenin yakıt olarak kullanılması durumunda bazı dezavantajları vardır.

Bu dezavantajları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Hidrojen enerjisinin kullanımında altyapı ve depolama maliyetleri oldukça yüksektir. Teknolojinin ilerlemesi ile bu sorunlar ileriki yıllarda çözülebilecek olsa da şu an için yakıt olarak hidrojen kullanımı diğer yakıtların kullanımına göre pahalıdır.
- Fiziksel olarak oldukça uçucu yapısı sebebiyle sızıntı durumunda ekonomik kayıplara sebep olabilir.

2.2. Hidrojen Üretimi

Hidrojen, fosil kaynaklardan veya yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir. Günümüzde ise çoğunlukla fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fakat enerjiye yönelik arayışlarda önemli olan hususlardan biri hangi enerji türünün kullanımının yaygınlaştırılması gerektiğidir. Bu durumda akla yenilenebilir kaynaklar gelmektedir. Örneğin nükleer enerji, ürettiği enerjinin kapasitesi olarak da bir alternatif olmasına rağmen olası bir hasar durumunda büyük riskler taşıdığı için temiz bir kaynaktan yenilenebilir ve verimli bir enerji üretmek önemli olmuştur. Hidrojen üretim yöntemleri, kullanım alanlarına göre veya kullanılan kaynaklara göre çeşitlilik gösterebilir.

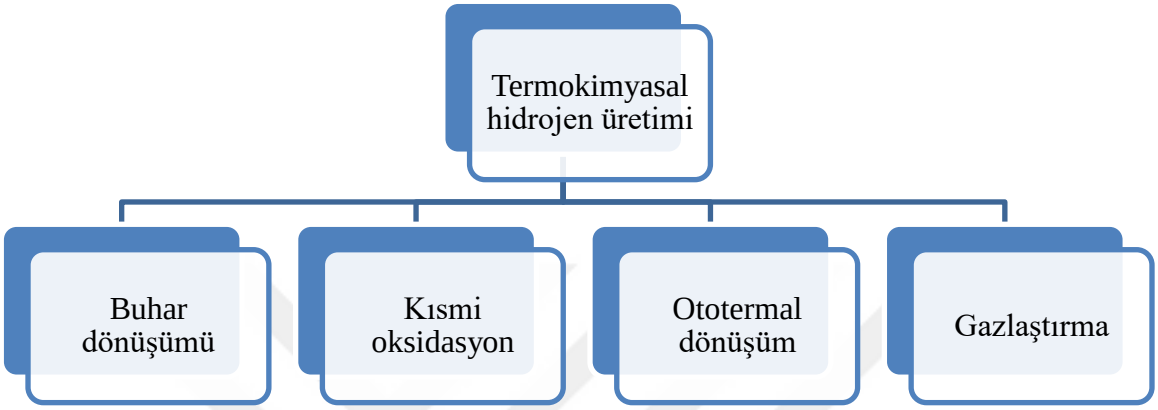
Bu bölümde hidrojen üretim yöntemleri 3 kısıma ayrılarak anlatılacaktır. Bunlar;

- Termokimyasal süreçler ile hidrojen üretimi
- Sudan hidrojen üretimi
- Biyolojik süreçler ile hidrojen üretimi ‘dir.

2.2.1. Termokimyasal süreçler ile hidrojen üretimi

Günümüzde hidrojen en fazla termokimyasal yöntemler ile fosil kaynaklar ve biyokütle gibi hidrokarbonlardan üretilmektedir. Hidrokarbonlardan hidrojen elde etmek için birçok metot bulunmasına rağmen bunlardan en çok kullanılan yöntemler termokimyasal yöntemlerdir. Bu yöntemler dünya genelinde en gelişmiş ve yaygın olarak kullanılan ve hidrojen talebinin çoğunluğunun karşılandığı yöntemlerdir. Şu an dünyada kullanılan hidrojen enerjisinin % 48’i doğal gazdan, % 30’u ağır yağlardan ve naftadan, %18’i ise kömürden üretilmektedir.

Görüldüğü üzere fosil yakıtlar hidrojen tedariki konusundaki baskın rollerini sürdürmektedirler (Nikolaidis, Poullikas, 2017). Hidrokarbonlardan hidrojen elde edilmesi esnasında kullanılan termokimyasal yöntemler şekil 2.1'de gösterilmiştir.



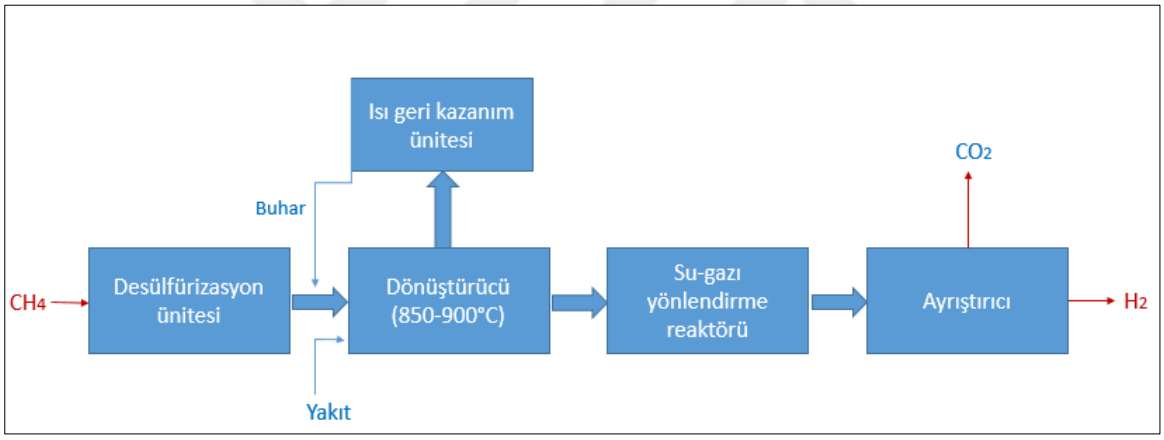
Şekil 2.1. Termokimyasal süreçler ile hidrojen üretimi

Hidrokarbonlardan hidrojen üretilmesi süreçlerinde bazı dönüşüm tekniklerinden yararlanılır. Bu dönüşüm teknikleri kullanılırken hidrokarbonun yanı sıra buhar gibi bazı reaktantlar kullanılırsa reaksiyon buhar dönüşümü adını alacaktır. Eğer bu reaktant oksijen olursa söz konusu teknik, kısmi oksidasyon adını alır. Her iki dönüşüm tekniği kısmen uygulandığı takdirde ise kullanılan yönteme ototermal dönüşüm yöntemi denir. Kullanılan dönüşüm yöntemine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilir. Buhar dönüşümünde meydana gelen reaksiyon endotermik iken kısmi oksidasyon reaksiyonu ekzotermik olarak gerçekleşmektedir.

Pratikte fosil yakıtlardan ve biyokütleden yukarıda bahsedilen dönüşüm metotları ile hidrojen elde edilmek istendiğinde elde edilen hidrojen gazı içerisinde bir miktar CO, CO_2 ve bir miktar dönüşmemiş hidrokarbonlardan bulunur. Bu yüzden fosil yakıtlardan hidrojen elde edilen sistemlerde saflaştırıcı gibi gaz temizleme üniteleri bulunur. Bu şekilde yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir (Hocevar ve Summers, 2008:17,77). Tipik bir dönüşüm ünitesinde desülfürizasyon ünitesi, dönüşüm ve temizleme bölümleri, pompalar, kompresörler, ısı değiştiriciler, yakma hücresi gibi yardımcı üniteler bulunur.

Buhar dönüşüm metodu (Steam Reforming-SR)

Buhar dönüşümü basitçe hidrokarbonların buhar ile birlikte karbondioksit ve hidrojen açığa çıkarabildiği katalitik bir dönüşüm anlamına gelmektedir. Kullanılan ham madde metan, etan, propan, bütan, pentan içerebilen doğal gaz karışımlarıdır. Eğer beslenen hidrokarbon karışımı sülfür içeriyorsa karışım beslenmeden önce desülfürizasyon ünitesinden geçirilir. Aksi takdirde sülfür kullanılan katalizörün yapısını bozabilir. İstenilen saflıkta hidrojen elde etmek için yüksek sıcaklıklarda ve 3,5 MPa' a varan basınçlarda çalışılması gerekmektedir (Nikolaidis, 2017). Hidrokarbonlardan hidrojen üretilmesinde buhar-metan dönüşümü en sık kullanılan dönüşüm tekniğidir. Buhar-metan dönüşümünde katalizör olarak nikel bazlı katalizörler kullanılır. Dönüşüm yüzdesi % 74-85 aralığında değişebilmektedir. Hidrokarbon olarak metan gazının kullanıldığı bir buhar dönüşüm sürecinin akış diyagramı şekil 2.2' te gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Metan gazından hidrojen üretimi akış şeması (Nikolaidis, 2017)

Kısmi oksidasyon metodu (Partial oxidation-POX)

Kısmi oksidasyon buhar, oksijen ve hidrokarbonların hidrojen ve karbon oksitlere dönüştürülmesi sürecine verilen isimdir. Metandan naftaya kadar olan aralıkta katalitik süreç 950°C'de başlatılabilirken, ağır yağlar ve kömürün yer aldığı hidrokarbon içeriklerinde 1150°C-1315°C arasında katalizörsüz çalışılabilir. Sistemde sülfürden arındırılan hidrokarbonla saf oksijenin kısmi oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirmesi sağlanır. Ardından üretilen sentez gazı buhar reformasyonu ile hidrojene dönüştürülür. Kısmi oksidasyon sisteminde kullanılması gereken desülfürizasyon ünitesi ile oksijen ünitesi maliyetleri fazlaca arttırır.

Kısmi oksidasyon kömür ve ağır hidrokarbonlar için en uygun teknolojidir. Oksijen-karbon oranı CO ve H_2 verimini maksimuma çekmek için iyi bir şekilde kontrol edilir. Oksijen yerine hava kullanılan ünitelerde üretilen hidrojen, paladyum membran kullanılarak azot ve diğer gazlardan geri kazanılmalıdır. Kısmi oksidasyon, yakıt hücresi kullanılan motorlu araçlar gibi küçük ölçekli ihtiyaçlar için kullanılır.

Ototermal dönüşüm metodu (Autothermal reforming-ATR)

Ototermal dönüşüm metodunda ısı sağlamak için kısmi oksidasyon, hidrojen üretimini attırmak için buhar dönüşümü kullanılır. Kısaca ototermal dönüşüm, buhar dönüşümü ve kısmi oksidasyon yöntemlerinin bir çeşit kombinasyonudur. Sistemde buhar, oksijen veya hava, dönüştürücüye beslenir ve böylece oksidasyon ve dönüşüm reaksiyonları eş zamanlı olarak gerçekleşir.

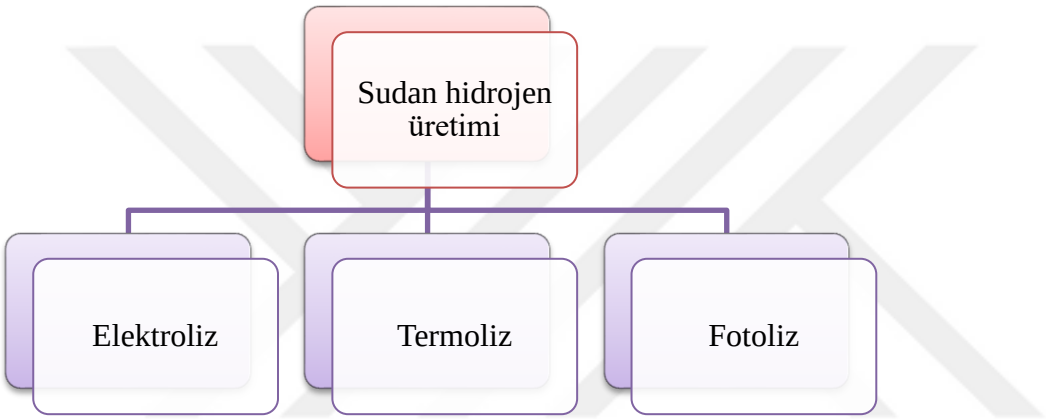
Gazlaştırma

Gazlaştırma hidrokarbonlardan termokimyasal bir süreçle karbonmonoksit ve hidrojence zengin sentez gazı üretilen bir yöntemdir. Elde edilen sentez gazının bileşeni sıcaklık, basınç gibi gazlaştırma koşullarına bağlı olarak değişir. Gazlaştırma işlemi hidrokarbonların oksijen, hava ya da bunların karışımı ile temas edebildiği bir reaktör içerisinde gerçekleşir. Kullanılan reaktör tipi yakıt olarak kullanılacak malzemeye (kömür, biyokütle vb.), sistemin kapasitesine, işletme parametrelerine göre değişebilmektedir. Tipik bir gazlaştırma sürecinde kuruma, piroliz, yanma ve indirgeme gibi prosesler belirli sıcaklıklarda meydana gelir (Uysal, 2015).

Biyokütlenin gazlaştırılması işlemi 500°C ile 1400°C arasında gerçekleşebilir. İşlem basıncı ise atmosfer basıncından 33 bara kadar olan aralıkta değişebilir. Bu şartların değişmesi tesis büyüklüğüne, reaktör tipine ve en son elde edilen sentez gazının kullanılacağı yere göre değişiklik gösterebilir. Biyokütlenin gazlaştırılması sürecinin verimi kullanılan biyokütle tipi, partikül büyüklüğü, buhar/biyokütle oranı ve kullanılan katalizörün tipi gibi ana parametrelere bağlı olarak değişir.

2.2.2. Sudan hidrojen üretilmesi

Fosil yakıtlar gibi karbon bazlı malzemeler günümüzde enerji üretiminde ana girdi malzemeler olmasına karşın bu kaynakların sınırlı olması ve sera gazları etkisinden dolayı uzun ömürlü ve çevreye duyarlı bir kaynak ihtiyacı her zaman gündemde olacaktır. İkincil enerji kaynağı olan hidrojenin yenilenebilir bir kaynak olan sudan üretilmesi için de birçok süreç vardır. Bunlardan şekil 2.3'te gösterildiği gibi sudan hidrojen üretimi süreçleri olarak bahsedebiliriz.



Şekil 2.3. Sudan hidrojen elde etme yöntemleri

Hidrojen bol bulunan ve yenilenebilir olan sudan da üretilebilir. Elektroliz, termoliz ve fotoelektroliz gibi yöntemlerle sudaki hidrojen ayrıştırılarak hidrojen üretmek mümkündür. Ham maddesi yenilenebilir olan bu yöntemler oldukça temiz bir dönüşüm verir.

Elekroliz

Elektroliz suyun parçalanarak hidrojen elde edilmesinde en çok bilinen yöntemdir. Reaksiyon endotermik olup ihtiyaç duyulan enerji elektrik ile sağlanır. Tipik bir elektroliz hücresinde iki elektrot ve iletken sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlanır. Akım, iletken sıvı yardımıyla pozitif elektrottan negatif elektrota doğru akar. Bu esnada elektrolit içindeki su katotta hidrojene ve anotta oksijene ayrışmış olur.

Günümüzde en çok geliştirilen ve kullanılan elektroliz teknolojisi alkali, proton değişim membranlı ve katı oksit elektrolizör sistemleridir. Proton değişim membranlı yakıt hücresinde (PEMFC) elektrolit olarak H^+ geçiren sülfonlanmış polimer kullanılır.

Bu sistemde 100 bara kadar yüksek basınçta çalışılabilir. Elektrotlar genelde soy metallerden seçilir. Bu da maliyeti arttırır. Bir PEMFC sisteminde meydana gelen reaksiyon şu şekildedir;

Anot: $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Katot: $4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2$

Alkali yakıt hücrelerinde, sistemde elektrolit %25-35 arası KOH içerir. Elektrotlar ise, nikel veya nikel kaplı çelikler veyahut NiOOH veya kobalt içeren oksitlerdir. Dış devre aracılığıyla anottan katota ilerleyen elektronlar katotta, sudan hidrojen ve hidroksil iyonlarını oluştururlar (Akyüz,2015). Katı oksit ve alkali hücreler için meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir.

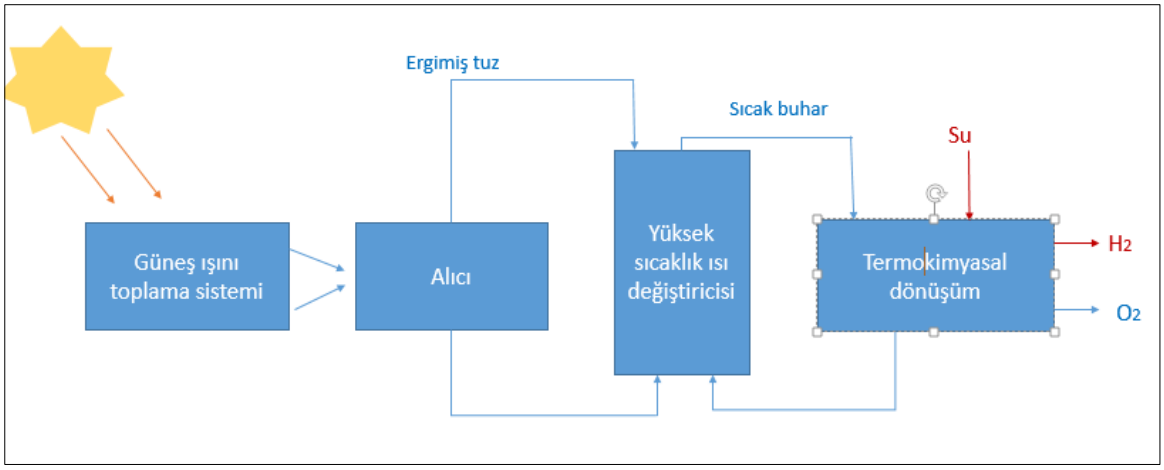
Anot: $4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

Katot: $2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2$

Katı oksit elektrolizör sistemleri (SOEC) kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. SOEC, iki adet porozlu elektrot yoğun iletken bir elektrolitten oluşur. Porozlu katottan buhar beslenir. İki elektrolit arası potansiyel uygulandığı zaman su molekülleri katotta H_2 ve anotta O_2 olarak ayrışır.

Termoliz

Termoliz veya termokimyasal su parçalama yönteminde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan su, hidrojen ve oksijene parçalanır. Bu yöntemde sıcaklık 2500°C'yi aşabilmektedir. Termoliz esnasında bir dizi kimyasal reaksiyon gerçekleşir. İhtiyaç duyulan enerji nükleer enerji reaksiyonlarının atık ısısından veya güneş enerjisinden alınır. Güneş enerjisine dayanan bir termokimyasal hidrojen üretimi akış diyagramı olan şekil 2.4 aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Sudan güneş enerjisi ile termokimyasal yöntemle hidrojen üretimi akış şeması

Termoliz ile hidrojen üretimi, yüksek sıcaklık gereksiniminden ve bu sıcaklıklara dayanıklı malzeme ihtiyacından dolayı maliyetlidir.

Fotoliz

Fotoelektrolizde görülebilir güneş ışınları bir fotokatalist hücre tarafından absorbe edilir ve daha sonra bu enerji suyun H_2 ve O_2'ye ayrışmasında kullanılır. Fotoliz, elektroliz yöntemine benzemekle birlikte daha verimlidir. Bu yöntemde fotoelektrokimyasal bir pil ve yarı iletken elektrotlar kullanılır. Bir fotoelektrokimyasal hücre, içindeki yarı iletken elektrotun üzerine güneş ışınları düşmesi ile çalışmaya başlar. Aşağıdaki reaksiyon işlem sırasında oluşmaktadır.

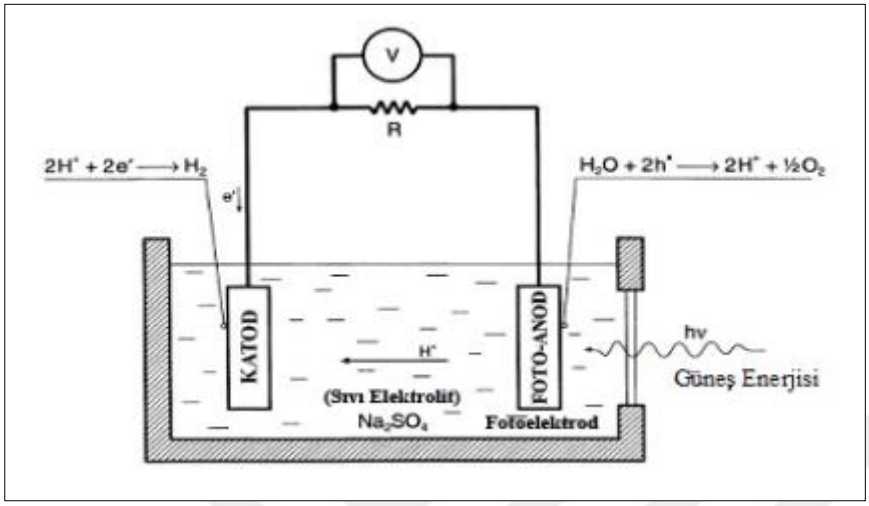
$$2hv + H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2(g) + H_2\,(g)$$

Burada h plank sabiti, v frekanstır.

Fotoelektrokimyasal yöntemde, güneş enerjisinden faydalanma ve sonrasında suyun elektrolizi ile hidrojen elde etme tek bir hücre içinde gerçekleşmektedir.

Literatürde tek veya hibrit şeklinde fotoelelektrokimyasal hücreler tanımlanmaktadır. Bir fotoelektrokimyasal hücrenin verimi fotoelektrot malzemesine göre değişiklik gösterir. İlk fotoelektrokimyasal hücre deneyimi 1972 yılında TiO_2'in fotoelektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.

Şu anda ise yüksek dayanıklılığa sahip, ucuz ve güneş spektrumunun tüm fotonlarını iyi bir şekilde emebilen fotoelektrotlar için araştırmalar yapılmaktadır. Basit bir fotoelektrokimyasal hücre şeması şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Bir fotoelektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

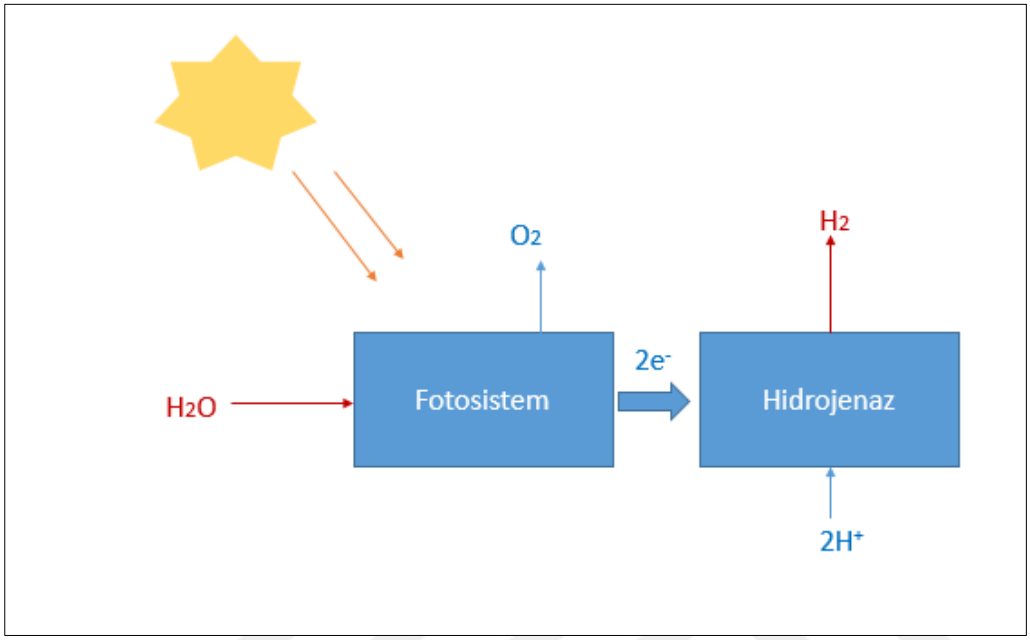
Fotoelektrokimyasal yöntemin maksimum teorik verimin % 35 olduğu söylenmektedir. Pratik uygulamalarda ise % 18'e kadar verim değerleri çıkmaktadır (Yılancı, 2008).

2.2.3. Biyolojik süreçler ile hidrojen üretimi

Sürdürülebilir çevre ve atıkların minimalize edilmesine artan ilgi sebebiyle biyolojik hidrojen üretimi son yıllarda ciddi olarak artış göstermektedir. Bu alanda yapılan çalışmalarda oda sıcaklığı ve basıncında sürdürülebilen biyolojik prosesler daha az enerji gerektirdiğinden tercih edilmektedir. Bunun yanında bu süreçlerde yenilenebilir kaynakların kullanılması veya atıkların kullanılması biyolojik proseslerden hidrojen elde edilmesinin bir başka avantajlarıdır.

Biyolojik proseslerden hidrojen elde edilmesinde doğrudan veya dolaylı fotoliz, foto fermantasyon, karanlık fermantasyon gibi birçok yöntem kullanılır. Bu sistemlerde sisteme yüklenen biyokütle bazı bakteriler veya algler yardımıyla ve onların hidrojenaz ve nitrojenaz enzimleri aracılığıyla parçalanır. Algler hidrojen üretimi için gerekli enzimlere sahiplerdir ve hidrojen üretimini belli koşullar altında yapabilirler.

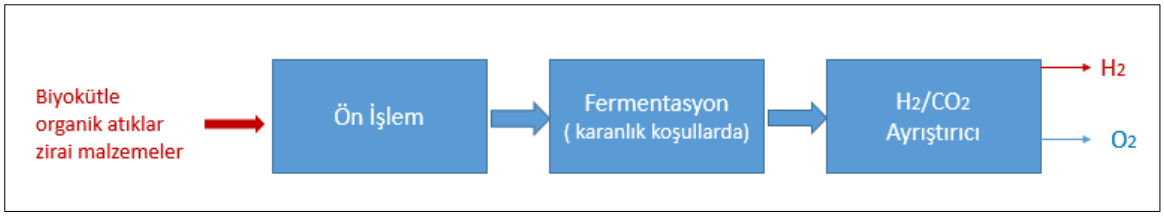
Yeşil algler ile mavi-yeşil algler ise su moleküllerini parçalayabilir ve oksijen ile hidrojen iyonunu doğrudan veya dolaylı fotoelektroliz ile üretebilirler. Şekil 2.6 ‘da doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretimine ait basit bir diyagram görülmektedir.



Şekil 2.6. Doğrudan biyofotoliz prosesine ait akış diyagramı

Doğrudan biyofotolizde genellikle yeşil algler kullanılırken, dolaylı fotolizde mavi-yeşil algler ve cynobacteri hidrojen üretiminde kullanılır.

Fermantasyon, biyokimyasal bir süreç olarak adlandırılabilir. Organik materyaller, oksijensiz ortamda mikrobiyotikler aracılığıyla çeşitli alkoller, aseton ve hidrojene dönüşür. Karanlık fermantasyonda ise genel olarak anaerobik bakteriler karbonhidratça zengin beslemelerden karanlık ortamda hidrojen üretir. Karanlık fermantasyon prosesine ait basit akış diyagramı şekil 2.7’de gösterilmiştir.



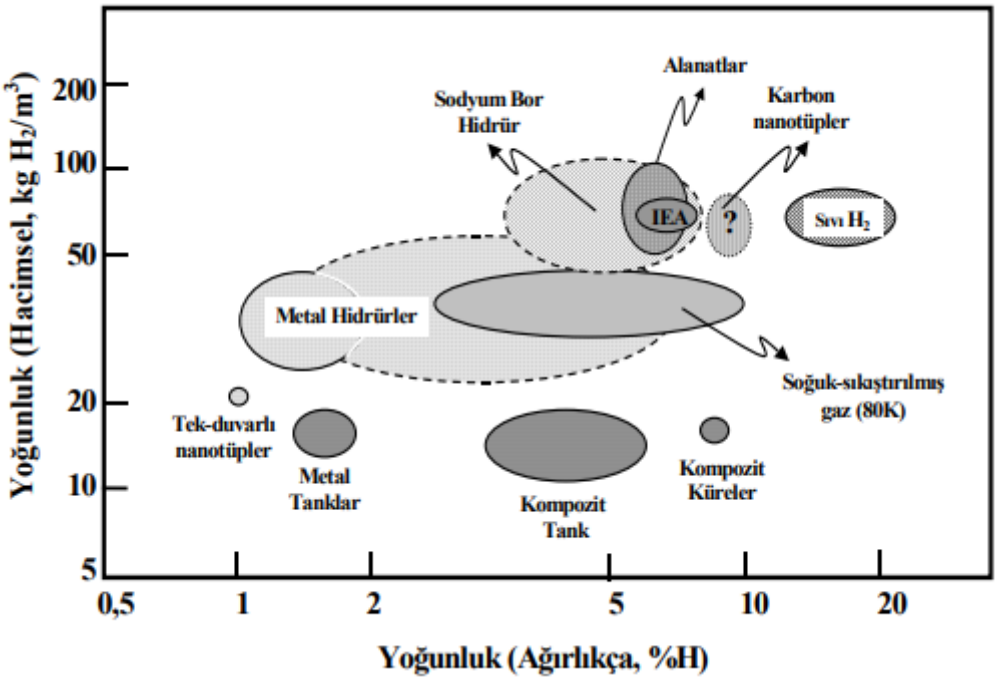
Şekil 2.7. Karanlık fermantasyona ait akış diyagramı (Nikolaidis, 2017)

Biyolojik yöntemler düşük sıcaklıklarda ilerlediğinden enerji ihtiyacı azdır fakat bunun yanında düşük hidrojen üretim hızı ve düşük hidrojen verimi bu süreçlerin gelişmesi önündeki en büyük engeldir.

2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Enerjinin temiz kaynaklardan üretilmesi ve kaynakların yenilenebilir olması konusunda hidrojen iyi bir alternatif olmasına karşın bu temiz enerji taşıyıcısının günlük hayatta uygulanmasının önünde hidrojenin emniyetli bir şekilde depolanması ve son kullanıcıya ulaştırılabilmesi engeli bulunmaktadır. Hidrojen gazının 1 gramı atmosferik basınçta 11 litre hacim kapladığından hidrojenin depolanması için farklı teknolojiler kullanılmakta ve bu konu üzerindeki araştırmalar devam etmektedir. Hidrojenin ucuz ve kolay depolanması, hidrojen ekonomisini gelecekte belirleyecek olan temel faktörlerden biridir.

Hidrojen enerji içeriği yüksek olmasına rağmen hafif ve uçucu bir gazdır. Gaz halindeki hidrojen depolandığı tankdan kolayca sızabilir. Bu durum ekonomik maliyetlere sebep olabileceği gibi tehlikeli de olabilir. Hidrojen gaz ve sıvı olarak tanklarda depolanabileceği gibi kimyasal olarak hidrür şeklinde de depolanabilmektedir. Hidrür olarak metal hidrürler ve alanatlarda katı şekilde, sodyum borhidrür bileşinğinde sıvı olarak da depolanabilir. Farklı depolama şekilleri farklı gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluk değerlerine sebep olmaktadır. Hidrojenin farklı depolama şekillerine karşılık elde edilen yoğunluk değerleri şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Hidrojen depolama şekillerine karşılık elde edilen gravimetrik ve hacimsel yoğunluk değerleri (Karapınar, 2008)

Şekil 2.8'de görüldüğü üzere hidrojenin hidrür olarak depolanması birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından avantajlıdır.

Sıkıştırılmış gaz olarak hidrojen depolama

Hidrojen diğer yakıtlarla kıyaslandığında en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Düşük yoğunluğuna rağmen yüksek hacim kaplaması sebebiyle hidrojenin basınç ile sıkıştırılarak depolanması ve taşınması yöntemi hidrojeni depolamak için en sık başvurulan yöntemdir.

Hidrojen gaz halinde alaşımlı çelik tüpler içerisinde 20 000 kPa basınçta depolanabilmektedir. Böylesi yüksek basınca dayanıklı malzeme seçimi de maliyetli olmaktadır. Hidrojen depolanan tankın malzemesi hidrojenin nüfuz edemeyeceği bir malzemeden seçilmelidir. Aksi halde malzeme içinde çatlaklar oluşur ve basınçla birlikte patlamalar meydana gelebilir. Olası bir yakıt kaçağının önlenmesi için depolama yapılacak tankların veya tüplerin güvenlikleri ayrıca sağlanmalıdır. Hidrojenin gaz halinde ve yüksek basınçta sıkıştırıldığı bir tankın büyüklüğü, büyüklüğünden kaynaklı maliyeti, ayrıca yüksek hacimlerdeki gaz tankının taşınması ve bu sürecin ortaya çıkaracağı güvenlik faktörleri de düşünüldüğünde gaz halinde depolamanın dezavantajları mevcuttur.

Gaz halinde hidrojen depolamanın avantajları ise basit bir işlem olması ve gazın saf halde depolanabilmesidir. Resim 2.1 ve 2.2'de endüstriyel boyutlarda hidrojen gazı depolama tanklarından örnekler gösterilmektedir.



Resim 2.1. Hidrojen gazı depolama tankı



Resim 2.2. Hidrojen gazı depolama tankı

Sıvı olarak hidrojen depolama

Hidrojen basınçlı tanklarda sıvı olarak da depolanabilmektedir. Hidrojenin sıvılaştırılması gaz halindeki hidrojenin kompresörler ile yüksek basınç altında sıkıştırılması, daha sonra sıkıştırılmış gazın azot ile soğutulması ile olur. Fakat bu yöntem oldukça maliyetlidir.

Bu şekilde sıvılaştırılarak depolanan hidrojenin sadece depolama maliyeti, sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 3'te 1'ine denk gelmektedir. Sıvı hidrojen depolama tankına bir örnek resim 2.3'te gösterilmektedir.



Resim 2.3. Sıvı hidrojen depolama tankı

Sıvı hidrojen normal kaynama noktasında (-253°C) 70,9 kg/m^3 yoğunluğa sahip olduğu için basınçlı gazdan daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir (Avcıoğlu, 2017). Çizelge 2.2'de gaz ve sıvı olarak sıkıştırılan hidrojen karakteristiklerinin bir kıyaslaması verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sıkıştırılmış ve sıvı H_2 karakteristikleri (Avcıoğlu, 2017)

Depolama Şekli	Depolama Enerjisi	Harcanan Enerji/Depolanan Enerji	Gravimetrik Enerji İçeriği (MJ/kg)	Hacimsel Enerji İçeriği (MJ/m^3)
Sıkıştırılmış H_2 (350 bar)	12264	0,1	8,04	2492
Sıkıştırılmış H_2 (700 bar)	14883	0,12	7,2	3599
Sıvı H_2	42600	0,36	16,81	3999

Nanotüplerde hidrojen depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde fiziksel ve kimyasal olarak depolanabilmektedir. İlk defa 1991 yılında keşfedilen bu yöntem karbon atomlarının bal peteği şeklinde dizilmesiyle oluşturduğu levhanın silindirik sarılması ile elde edilmiştir.

Sistemde fiziksel olarak zayıf-van der waals etkileşimi ile depolanan hidrojen kolayca geri alınabilir ve sistem tekrar hidrojen yüklenebilir. Kimyasal olarak kovalent bağlar ile depolanan hidrojenin geri alınması için ise çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Karbon nanotüpler farklı boyutlarda, kalınlıklarda ve tipte pek çok farklı yapıya sahip olabilmektedir. Tek bir grafit plakasından meydana gelen tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) olabildiği gibi birçok ortak eksenli tiplerin bir araya gelmesiyle çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) elde edilebilir.

Metal hidrürler halinde hidrojen depolama

Hidrojen metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir.

$M + (x/2)H_2=MHx$

Metal hidrür oluşumu reaksiyonu, sıcaklığa ve basınca bağlı olarak yön değiştirebilen tersinir bir reaksiyondur. Reaksiyondaki metale göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilir. Seçilen metalin metal atomu başına düşen hidrojen atomu sayısının yüksek olması ve düşük molekül ağırlığına sahip olması istendiğinden bu konuda yoğun araştırmalar sürmektedir. Bu anlamda Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi hafif metaller ilgi çekmektedir (Buğra Şenaktaş, 2005).

Metal hidrürler H_2 depolamada güvenilir olmalarından dolayı diğer depolama yöntemlerine göre avantajlıdırlar. Pratik uygulamalarda metal hidrür şeklinde hidrojen depolamada amaçlanan özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- Yüksek geri dönüşümlü depolama seviyesi,
- Düşük geri salım sıcaklığı,
- Yüksek tekrarlanabilir dolum sayısıdır.

Bu grupta yer alan Mg yaklaşık ağırlıkça % 7,6 oranında hidrojen depolayabilir. Fakat Mg içerikli sistemlerin H_2 absorpsiyon ve desorpsiyon kinetiği yavaş olduğundan sisteme çeşitli modifikasyonlar gerekli olmaktadır (Buğra Şenaktaş, 2005).

Alanatlarda ve borhidrürlerde depolama

Kompleks hidrürler (alanatlar) olarak bilinen Na, Li ve Be gibi Mg'dan daha hafif olan elementlerden oluşan sistemler de yüksek H_2 depolama kabiliyetlerinden ötürü dikkat çekmektedir. Özellikle alanatlar $[AlH_4]^-$ ve borhidrürler $[BH_4]^-$ bu alanda incelenmektedir. Kompleks hidrürlerin kullanımlarında kinetik sınırlamalar olduğundan kullanımları sınırlıdır. Kompleks hidrürler içinde çalışmalar çoğunlukla sodyum alanatlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Sodyum tetrahidroaluminat ($NaAlH_4$) ve trisodyumhekzahidroaluminat (Na_3AlH_6) hidrojen depolamaya uygun malzemelerdir fakat hidrojenin salınması sırasındaki süreç oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bununla beraber kompleks aluminyum hidrürler tersinmez özellikte olduklarından kullanımları sınırlı kalmıştır.

Kompleks hidrürler içerisinde yer alan metal borhidrürler yüksek gravimetrik H_2 depolama kapasiteleri sebebiyle dikkat çeken bir diğer malzemelerdir. Li, Na, K gibi metallerin borhidrür bileşikleri yüksek oranda H_2 ihtiva edebilmektedir. Borhidrürler indirgen maddeler olarak tanımlanan ve birçok kimyasal reaksiyonda hidrojen kaynağı olarak kullanılan bileşiklerdir. Borhidrürler içerisinde ticari olarak en çok bilineni $NaBH_4$ (sodyum borhidrür) 'dür. Sodyum borhidrür, alanatlar ve yukarıda bahsedilen metal hidrürlerden farklı olarak sıvı olarak kullanılmaktadır. $NaBH_4$ en dayanıklı alkali borhidrürlerdendir. Nemli ortamda çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada kararlı yapısını korur. 400°C üzerindeki sıcaklıklarda yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez. Ağırlıkça yaklaşık %10,6 oranında hidrojen içeren $NaBH_4$, hidrojen depolama ve taşıma için önemli olan ve fazlaca araştırılan bir alternatiftir (Figen, 2011).

2.4. Enerji Deposu ve Taşıyıcısı Olarak Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrürün sulu alkali çözeltileri basit bir katalizör kullanılmasıyla depolamış olduğu hidrojeni verir. Alkali çözeltisi oldukça stabil olan sodyum borhidrür çözeltisi yanıcı yada patlayıcı değildir. Hidrojen elde edilmesi sırasında reaksiyon katalizör ile kolayca kontrol edilebilir. 1 mol $NaBH_4$'ün hidrolizi sonucu 4 mol hidrojen gazı elde edilir. Elde edilen hidrojenin yarısı sudan yarısı $NaBH_4$ 'den gelmektedir. Aynı zamanda reaksiyon sonucunda açığa çıkan sodyum metaborat ($NaBO_2$) tekrar kullanılarak sodyum borhidrür elde edilebilir. Böylece sodyum borhidrür yenilenebilir bir kaynak haline gelmiş olur.

Sodyum borhidrürün hidrolizinde meydana gelen reaksiyon şu şekildedir;

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{katalizör}} 4H_2 + NaBO_2$$

Sodyum borhidrür çözeltisinden katalizör kullanılarak oda sıcaklığında dahi yukarıdaki tepkimeye göre hidrojen elde edilebilir. Reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleştiğinden elde edilen hidrojen gazı nemlidir. Hidrojen gazının kullanılacağı ortama göre neminin giderileceği bir sistemden geçirilmesi gerekmektedir (Bilici, 2004). Sodyum borhidrür çözeltisinden elde edilen H_2 gazı;

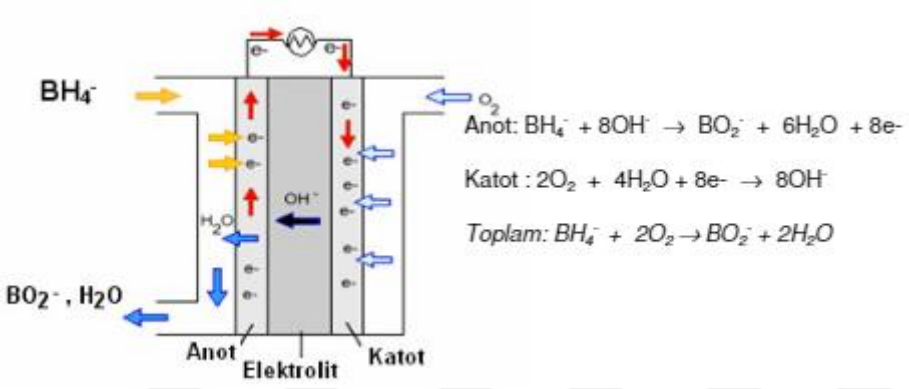
- Yakılarak,
- Pillerden geri dönüşsüz olarak,
- Yakıt pillerinde anodik yakıt olarak

enerjiye dönüştürülebilir. Sodyum borhidrür çözeltisinin enerji deposu ve taşıyıcısı olarak kullanımında elde edilecek avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik hidrojen elde etme sırasında gerçekleşen reaksiyon son derece kontrol edilebilirdir. Katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyon, katalizörün temasının kesilmesi halinde durur.
- Teorik olarak kütlece % 10,6 H_2 içerir.
- Hidrolizi halinde yapısında bulunan hidrojenin iki katı kadar hidrojen açığa çıkar.
- Toz veya pellet olarak katı halde veya alkali çözeltisi halinde güvenli bir şekilde taşınabilir.
- Oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklık ve düşük basınç altında reaksiyon gerçekleşebilir. İlave bir enerjiye gerek yoktur.
- Diğer yöntemlere kıyasla basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Katalizörler birden fazla kullanılabilir.
- Reaksiyon sonucunda yalnızca su ve $NaBO_2$ açığa çıkar. $NaBO_2$ yeniden $NaBH_4$'e dönüştürülebildiğinden sistem yenilenebilir enerji sağlar ve son derece çevrecidir.

Dünyadaki bor rezervlerinin kabaca % 70'ine sahip olan ülkemiz için $NaBH_4$ gibi katma değeri yüksek bor ürünlerinin araştırılması önem kazanmaktadır.

2004 yılında Tübitak MAM ile Bor Enstitüsü (BOREN) tarafından başlatılan çalışmada sodyum borhidrür çözeltisinin kullanıldığı yakıt pili hücreleri araştırılmıştır. Doğrudan yakıt olarak sodyum borhidrür kullanılması amaçlanan çalışmada, hücrede oluşan reaksiyonlar şekil 2.9'da gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.9. Doğrudan sodyumborhidrür ile çalışan yakıt pili şematik gösterimi

Söz konusu çalışmada doğrudan sodyum borhidrür ile çalışan yakıt hücreleri için yeterli miktarda $NaBH_4$ üretimi ve son kullanıcı uygulamasına yönelik entegrasyon çalışmaları başlatılmıştır (İnger ve diğerleri, 2017).

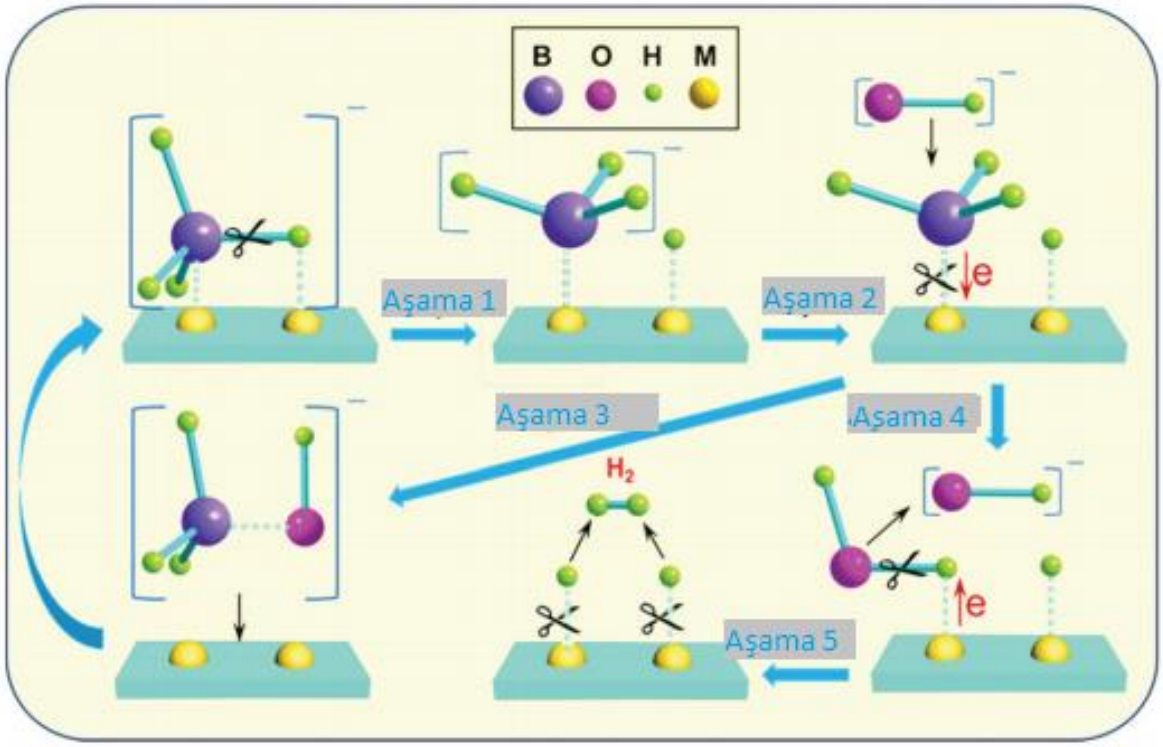
2.4.1. Sodyum borhidrürün hidroliz mekanizması

Sodyum bor hidrürün hidrolizi genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{katalizör}} 4H_2 + NaBO_2$$

Yukarıda verilen basit reaksiyonun aksine bor hidritlerin hidrolizi karmaşıktır ve bütünüyle anlaşılması zor olmuştur. Bor hidrürlerin katalizör üzerinde bulunan metal (M) yapıları ile etkileşimi ve hidrojen üretimine ilişkin mekanizması Şekil 2.10'da verilmiştir. Şekil 2.10'a göre BH_4^- 'ün kimyasal çözülmesi iki aktif metal bölgesi (M) üzerinde gerçekleşir ve M-BH_3 ve M-H yapıları oluşur (aşama 1). Ardından BH_3^- elektronlarını metale (M) transfer eder ve bu aktif yapıdan ayrılır (aşama 2). Daha sonra BH_3^-, OH^- ile hızlı bir şekilde etkileşir ve görece daha stabil olan $BH_3(OH)^-$ yapısı oluşur (Aşama 3). Aşama 1,2 ve 3'ün tekrarlanmasıyla $BH_3(OH)^-$, bünyesinde bulunan 3 hidrojen atomunu bırakır ve $B(OH)_4^-$ formuna dönüşür.

Aynı anda metal aktif bölgeler (M) yakınlarındaki H_2O'ya elektron transfer ederler ve bir hidrojen atomu açığa çıkar (Aşama 4). Sonrasında açığa çıkan bu hidrojen atomu BH_4^- 'den gelen diğer hidrojenle birleşerek H_2 üretilmiş olur (Aşama 5). Böylelikle oluşan hidrojen gazının hidrojeninin, yarısı bor hidritten diğer yarısı sudan gelmiş olur. Bor hidritlerin katalitik hidrolizinin metal bölgelerinin (M) elektronik yapısı ile güçlü bir ilişkisi vardır. Bu sebeple metal bölgelerinin yanına bor, fosfor gibi yapıların eklenmesi metal aktif bölgelerin elektronik özelliklerine büyük katkı sağlar (Sun, Meng, Jiao, Cheng ve Chen, 2018).



Şekil 2.10. Sodyum borhidrürün hidrolizinden H_2 üretimi mekanizması

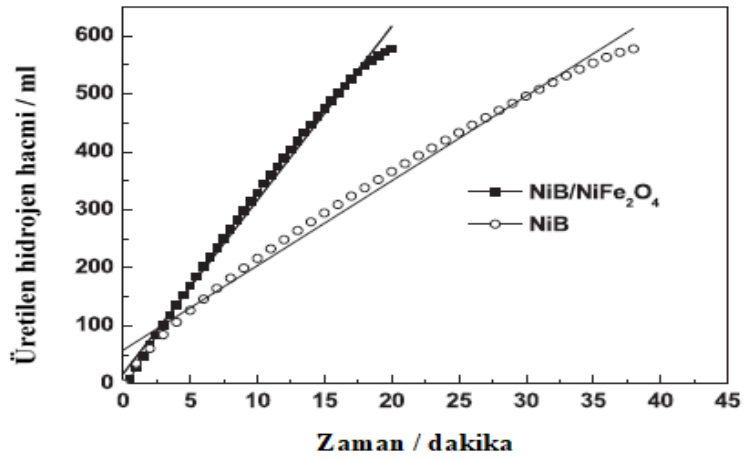
Alaşım katalizörlerin performansı, aktif bölgeleri meydana getiren bileşenlerin oranlarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu oranları kontrol edebilmek için yükleme zamanları, bileşen konsantrasyonu, katodik akım yoğunluğu gibi parametreler etkili olabilmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisi katalizörsüz ortamda çok az tepkime vererek hidrojen üretimi gerçekleştirebilir. Alkali çözeltisi ise tamamen stabil olmakta ve pH>9 değerlerinde katalizör ile tepkime vermektedir. Literatürde sodyum borhidrür çözeltisinin pH değerini arttırmak için NaOH kullanılmaktadır. Hidroliz çözeltisindeki NaOH miktarı stabiliteyi sağladığı gibi reaksiyon mekanizmasında OH^- iyonu yer aldığından hidrojen üretim hızı üzerinde de etkili olmaktadır.

Fakat fazla miktarlardaki NaOH, yan ürün olan $NaBO_2$ oluşumunu tetikler ve çözünürlüğü $NaBH_4$ çözünürlüğünden zayıf olan $NaBO_2$ belli bir derişimden sonra katalizör üzerine çökmeye başlar. Böylece katalizör üzerindeki aktif bölgeleri kapatan $NaBO_2$ ile hidrojen üretim performansında ciddi düşmeler meydana gelmektedir.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde $NaBH_4$'den hidrojen üretimine yönelik katalizör hazırlanması ve bu katalizörlerin reaksiyonda performanslarının ölçüldüğü çalışmalar incelenmiştir. İncelenen çalışmalara ait özetler aşağıda sunulmuştur.

Liang ve arkadaşları (2016) $NaBH_4$ çözeltisinden H_2 elde etmek için $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörünü sentezlemişlerdir. $NiFe_2O_4$ destek malzemesi EDTA-sitrik asit kompleksleştirme metoduyla hazırlanmıştır. Çalışmada nikel nitrat ve demir nitrat, deionize suda çözdürülmüş daha sonra EDTA ve sitrik asit çözeltiye eklenmiştir. Çözeltide toplam metal iyonları, EDTA ve sitrik asit molar oranları sırasıyla 1:1:1,5 olarak verilmiştir. Çözelti homojen kıvama getirildikten sonra (pH=6-8) sıcak bir yüzey üzerinde jel kıvamına gelene kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra kademeli olarak elektrikli fırında kurutma işlemine tabi tutulmuş ve kırmızı-kahve $NiFe_2O_4$ tozları elde edilmiştir. $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörü hazırlanırken Ni kaynağı olarak $NiCI_2.6H_2O$, bor kaynağı olarak $NaBH_4$ kullanılmıştır. Söz konusu katalizör emdirme–kimyasal indirgeme metoduyla hazırlanmıştır. Çalışmada NiB ve $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörlerinin oda sıcaklığında süper manyetik özellik gösterdiği belirtilmiştir. $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörünün doygun mıknatıslanma derecesinin ise NiB'den çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışmada NiB ve $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörlerinin katalitik aktivitelerini kıyaslamak için 0,5 g NaOH, 50 ml deionize su ve 0,25 g $NaBH_4$ ile hidroliz çözeltisi hazırlanmıştır. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi ile açığa çıkan hidrojen üretim hızları kıyaslandığında NiB ve $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörleri ilk 2,5 dk. yaklaşık aynı performansı gösterirken 2,5 dk. 'dan sonra $NiB/NiFe_2O_4$ katalizörü NiB'den daha iyi performans göstermiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. NiB ve NiB/$NiFe_2O_4$ katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin kıyaslanması

Sonuçlar değerlendirildiğinde alkali $NaBH_4$ çözeltisi ile yapılan deneylerde $NiFe_2O_4$ destekli NiB katalizörünün tek başına kullanılan NiB katalizöründen çok daha yüksek hızda hidrojen ürettiği gözlenmiştir. Ayrıca NiB/$NiFe_2O_4$ katalizörü beşinci kullanımdan sonra dahi ilk performansının % 83,3'ünü korumuştur. Çalışmada $NiFe_2O_4$ desteğinin NiB aktif metalinin katalitik aktivitesini ve yeniden kullanım ömrünü geliştirdiği vurgulanmıştır (Liang, Li, Li, Zhao ve Xia, 2016).

Rakap ve arkadaşları (2011) çalışmalarında alkali $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi için ucuz ve dayanımı yüksek katalizör sentezi amaçlamışlardır. Söz konusu katalizör paladyum ile aktive edilmiş TiO_2 destek üzerine Co, Ni ve P yüklemesi yapılarak elde edilmeye çalışılmıştır. ELP (Electroless plating) yöntemi ile elde edilen alaşımlı Co-Ni-P/Pd-TiO_2 katalizörü 25-100 mg aralığındaki çeşitli miktarlarda kullanılarak 300mM $NaBH_4$ banyosunda 25°C'de hidrojen üretimi için denenmiştir. Çalışmada, sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinde Co-Ni-P/Pd-TiO_2 katalizörünün katalitik etkisi ve kinetik çalışmalarının yanı sıra hidrojen üretiminde NaOH etkisi de incelenmiştir. Kütlece %10'a kadar NaOH içeriğinin artması katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Fakat daha yüksek OH^- iyonu oranının, çözelti içinde $NaBO_2$ yan ürününün yoğun bir şekilde oluşmasına ve katalizör üzerine çökmesine neden olduğundan katalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Co-Ni-P/Pd-TiO_2 katalizörünün alkali $NaBH_4$'ün hidrolizinde oldukça aktif olması ve beşinci kullanımında dahi ilk performansının % 86,4'ünü göstermeye devam etmesi, söz konusu katalizörün H_2 üretimi için kullanılacak verimli bir katalizör olması konusunda umut vadeden bir malzeme olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır (Rakap, Kalu ve Özkar, 2011).

Wang ve arkadaşları (2015), alkali $NaBH_4$ çözeltisinden H_2 üretimi için γ-Al_2O_3 üzerine ELP yöntemi ile Co-Ni-Mo-P yükleyerek Co-Ni-Mo-P/γ-Al_2O_3 katalizörünü sentezlemişlerdir. γ-Al_2O_3 destek malzemesinden katalizör elde edilmesi sırasında hazırlanan banyolar ve içerikleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Aktifleştirme ve metal yükleme banyosu bileşimleri ve banyo şartları

Aktifleştirme Çözeltileri	10,0 g/L $SnCl_2$ çözeltisi 0,5 g/L $PdCl_2$ çözeltisi
Kaplama Çözeltisi	25 g/L metal tuzları (kobalt sülfat heptahidrat, nikel sülfat hekzahidrat, sodyum molibden dihidrat), sodyum molibden dihidrat) 40 g/L sodyum hipofosfit monohidrat 10 g/L amonyum florid 20 g/L trisodyum sitrat dihidrat pH=9 T=90°C

Çalışmalar sırasında; Na_2MoO_4, NaOH, $NaBH_4$ konsantrasyonları, yükleme zamanı ve sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkileri araştırılmıştır. SEM ile yapılan yüzey analizi neticesinde yükleme zamanı arttıkça katalizör yüzeyindeki partikül boyutlarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. Çalışmadaki NaOH etkisi incelendiğinde ise NaOH konsantrasyonu kütlece % 4'ten % 10'a geldiğinde hidrojen üretim hızının 6 583'den 8 083 L/dk. $g_{katalizör}$'e kadar arttığı, NaOH miktarı kütlece %12 olduğunda ise hidrojen üretim hızının yaklaşık % 25 oranında düştüğü gözlenmiştir. $NaBH_4$ etkisi ise % 4-% 8 arası oranlarda incelenmiş ve % 7 $NaBH_4$ içeriği hidrojen üretimi sonuçlarında en yüksek değeri vermiştir. Çalışmada molibdenin bir atomik bariyer gibi davrandığı ve ilgili partiküllerin büyümesini engellediği de sonuçlar arasında belirtilmiştir. Bu da molibden varlığının, daha ufak yapıların oluşmasına katkıda bulunduğunu göstermektedir Sentezlenen katalizör 5. kullanımdan sonra başlangıç performansının %80 'ini korumuştur (Wang, Li, Zhang, Wang ve Xie, 2015).

Wang ve arkadaşları (2015) bakır bir levha üzerine ELP yöntemi ile Co-P yüklemesi yapmışlar ve yükleme sıcaklığının katalizör mikro yapısı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu etkiye bağlı olarak katalizör özelliklerinin değişimi ve hidrojen üretimine etkisi de çalışmada incelenmiştir. Deneylerde 35, 45, 50 ve 60°C sıcaklıklarda 16 cm^2 Cu levha üzerine yükleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Cu levha metal yüklenmesinden önce $SnCl_2$/HCl banyosu içerisinde 3 dk. boyunca hassaslaştırılmış ve $PdCl_2$/HCl sistemi içinde 2 dk. boyunca aktive edilmiştir. Ardından saf su ile yıkanan Cu levha üzerine aşağıda içerikleri (Çizelge 3.2) verilen banyo içinde Co ve P yüklenmiştir.

Çizelge 3.2. Co-P/Cu katalizörü hazırlanmasında kullanılan banyo bileşimi

Metal yükleme banyosu bileşenleri	Miktar
$CoCl_2.6H_2O$	0,1 mol/L
NH_2CH_2COOH	0,6 mol/L
$NaH_2PO_2.H_2O$	0,8 mol/L
pH=12,5	

Yükleme sonrası kobalt ve fosfor yüklü bakır levha, 10 ml ve kütlece % 1 NaOH içeren % 5'lik $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde denenmiştir. Çıkan H_2 gazı suyun yer değiştirmesi metodu ile ölçülmüştür. Yükleme sıcaklıklarına göre oluşan kobaltın kristal boyutu Scherrer Denklemi ile hesaplanmış olup sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Çizelge 3.3. Yükleme sıcaklıkları ve hesaplanan Co partikül büyüklükleri

Banyo sıcaklığı (^oC)	Kristal boyutu (nm)
35	---
45	15,8
50	13,6
60	23,7

50°C' de yapılan Co-P yüklemesi daha küçük boyutlarda Co yapısı ve amorf Co-P mikro yapısı sağlamıştır. Oluşan bu mikro yapı, $NaBH_4$'ün hidrolizinde test edildiğinde hidrojen üretim hızı 2 275,1 ml/dk. $g_{katalizör}$ gibi oldukça iyi bir sonuç vermiştir. EDS haritaları ile 50°C'de yapılan yüklemede Co, P yapılarının katalizör üzerinde homojen bir şekilde yayıldığı görülmüştür. Böylelikle katalizör üzerindeki aktif yapılar tüm yüzeye saçılabilmiştir (Wang ve diğerleri, 2015).

Bir diğer çalışmada Chou ve arkadaşları (2015) indirgenmiş grafen oksit (GO) üzerine bimetalik Ni-Co nanopartikülü yükleyerek Ni-Co/GO katalizör hazırlamışlar ve hazırlanan katalizörü $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde hidrojen üretimini incelemek için test etmişlerdir. Grafen oksit ve $NaNO_3$, % 98'lik 115 ml H_2SO_4 ile 15 dakika karıştırılmış ve ardından $KMnO_4$ eklenmiştir. Çözelti 4 saat buz banyosunda bekletildikten sonra çözeltiye oksidasyon işleminin tamamlanması için su ilave edilmiştir. Aynı zamanda H_2O_2 fazla miktar $KMnO_4$ 'ün tepkimesi için çözeltiye eklenmiştir. Nihayet grafen oksit vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve kalan su vakumlu kurutucu ile uzaklaştırılmıştır. Yükleme işleminde ise kobaltın, $NaBH_4$'ün hidrolizinde daha iyi bir katalizör olması ve nikelin kobaltan daha hızlı yüklenmesi durumu dikkate alınarak Ni ve Co, paladyum ile aktive edilmiş indirgenen GO üzerine 2 farklı metot ile yüklenmiştir. İlk metotta Ni ve Co grafen oksit üzerine elektriksiz olarak simultane şekilde yüklenmiş ve Ni-Co/r-GO(sim) malzemesi elde edilmiştir. İkinci metotta ise önce Ni ardından Co, ELP yöntemi ile sırasıyla yüklenmiş ve Ni-Co/r-GO(suc) malzemesi elde edilmiştir. Yükleme yapılan grafen malzemelerin SEM ve EDS ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çizelge 3.4 kullanılan her iki yöntemin yüklenmiş bileşen oranları açısından kıyaslamasını vermektedir.

Çizelge 3.4. Farklı yöntemler ile hazırlanan Ni-Co/GO katalizörlerin EDS sonuçları

	C	O	Co	Ni	P
Ni-Co/r-GO(sim)	42,7	37,1	6,5	11,9	1,8
Ni-Co/r-GO(suc)	39,0	30,0	9,8	19,2	2,0

Hazırlanan katalizörlerin $NaBH_4$ hidrolizinde denenmesi aşamasına gelindiğinde kobalt gibi daha fazla aktif parçacıklara sahip olması nedeniyle Ni-Co/r-GO(suc) ile çalışmalara devam edilmiştir. Çalışmada $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere aynı miktar katalizör ile farklı konsantrasyonlarda $NaBH_4$ çözeltileri kullanılmış ve ilginç bir şekilde daha yüksek bir oranda $NaBH_4$'ün daha hızlı bir hidrojen üretimini garantilemediği sonucuna varılmıştır (Chou, Hsieh ve Chen, 2015).

Li ve arkadaşları (2014) çalışmalarında Ni-Co-P/ γ -Al_2O_3 katalizörünü $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi için sentezlemişlerdir. Çalışmada yükleme süresi, pH, $NaBH_4$ konsantrasyonu ve Co/Ni atomik oranlarının hidrojen üretimine yaptığı etkiler incelenniştir.

Alumina destek üzerine yükleme ELP yöntemi ile yapılmış olup, deneysel çalışmaya ait ayrıntılar Çizelge 3.5'te sunulmuştur. Yükleme banyosu sıcaklığı 85°C'dir.

Çizelge 3.5. Ni-Co-P/γ-Al_2O_3 katalizörü hazırlama aşamaları ve banyo bileşimleri

Aşama no	Yapılan işlem	Kullanılan malzeme
1	Desteklerin yıkanması	Susuz etanol
2	Desteklerin hassaslaştırılması	10g/L $SnCl_2$ çözeltisi
3	Desteklerin aktifleştirilmesi	0,5 g/L $PdCl_2$ çözeltisi
4	Desteklerin yıkanması	Saf su ve etanol
5	Desteklerin metal ile yüklenmesi	2,5 g/L nikel sülfat hekzahidrat 22,5 g/L kobalt sülfat heptahidrat 40 g/L Sodyum hipofosfit monohidrat 20g/L trisodyum sitrat dehidrat 30g/L amonyum florid

Hidrojen üretim ölçümleri 0,4 g $NaBH_4$ ve 0,8 g NaOH içeren 20 ml'lik bir çözeltide 1,5 g katalizör kullanılarak sürdürülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlar arasında yükleme zamanı incelenecek olursa, reaksiyon zamanı 50 s'den 360 s'ye arttırıldığında, hidrojen üretim hızının 5 180 ml/$g_{katalizör}$'den 1 409 ml/$g_{katalizör}$'e düştüğü görülmüştür. Bu düşüşün sebebinin spesifik yüzey alanının azalmasından kaynaklanabileceği görüşü belirtilmiştir. NaOH etkisinde ise başlarda konsantrasyon arttıkça reaksiyon hızının arttığı ve maksimum değere, kütlece % 10 NaOH değerinde ulaşıldığı sonucu elde edilmiştir. Fakat bu orandan sonraki arttırmalarda H_2 üretim hızı kademeli olarak düşmektedir. Bununla ilgili, yan ürün olarak çıkan $NaBO_2$'nin çözelti içindeki çözünürlüğünün düşmesi ve dolayısıyla katalizör yüzeyine çökmesinin etkili olabileceğinden bahsedilmiştir. Çalışmada Co/Ni oranı arttıkça daha yüksek bir H_2 üretim hızı elde edildiği üzerinde ayrıca durulmuştur (Li ve diğerleri, 2014).

Başka bir çalışmada Guo ve arkadaşları (2013), amorf Co-P katalizörünü alkali $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinden H_2 üretmek için sentezlemişlerdir. Co-P alaşımı, bakır bir levhanın üzerine elektrokaplama ile yüklenmiştir. Deneysel çalışmada 2cm x 3cm boyutlarında bakır levha kullanılmıştır. Grafit bir çubuk anot olarak yerleştirilmiştir.

Kaplamadan önce Cu levha kumlama ile parlatılmış ve saf alkol ile yağlarından arındırıldıktan sonra %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile 1 dakika boyunca aktif hale getirilmiştir. Bakır levhanın kaplanmasında kobalt kaynağı olarak sülfat bazlı kobalt tuzu, indirgen olarak sodyum hipofosfit ($NaH_2PO_2.H_2O$) kullanılmıştır. Sodyum hipofosfit aynı zamanda fosfor kaynağı olarak da görev yapmakta olup, söz konusu çalışmada parametre olarak incelenmiştir. Farklı sodyum hipofosfit konsantrasyonlarında hazırlanan kaplama banyosunda bakır levha üzerinde oluşan bileşen kompozisyonları Çizelge 3.6' daki gibidir.

Çizelge 3.6. Farklı sodyum hipofosfit oranlarında hazırlanan yükleme banyolarına karşılık elde edilen Co, P, O atomik oranları

NaH_2PO_2 Konsantrasyonu	Kompozisyon (atomik %)		
	Co	P	O
0,80 M	79,76	11,83	8,41
0,90 M	80,26	10,93	8,81
1,0 M	75,01	13,02	11,97
1,1 M	72,71	14,75	12,54
5 kullanımdan sonrası	24,26	0	75,74

Hidrojen üretim miktarı suyun yer değiştirmesi metoduyla ölçülmüştür. Tipik olarak 20 ml, kütlece % 10 $NaBH_4$ ve % 10 NaOH içeren çözelti hazırlanmış ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Destek maddesi etkisini elimine etmek için katalizör, 2 x 3 cm olarak her denemede aynı ölçülerde kullanılmıştır. Daha sonra sıcaklıklar sırasıyla 30°C, 35°C, 45°C ve 50°C olarak değiştirilmiş ve hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır. Çalışmada NaH_2PO_2 konsantrasyonunun hidrojen üretim hızını etkilediği görülmüştür. Yüksek H_2 üretim hızı elde etmek için 1,0 M sodyum hipofosfit konsantrasyonu uygun miktar olarak çalışmada işaretlenmiş ve sıcaklık etkisi bu değer ile oluşturulan banyolarda denenmiştir. Çalışmada en yüksek H_2 üretim hızı olarak 5 965 ml/dk $g_{katalizör}$ değeri elde edilmiştir (Guo, Feng, Dong ve Ma, 2013).

Kimyasal hidrojen deposu olarak $NaBH_4$ kadar gözde olan bir diğer bileşik NH_3BH_3 (amonya boran, AB)'dır. Amonya boran kütlece % 19,8 hidrojen ihtiva etmektedir. Yang, Cheng ve arkadaşları (2010) AB çözeltisinin hidrolizinde kullanılmak üzere ultrasonifikasyon destekli ELP yöntemi ile Ni bir köpük üzerine kobalt, tungsten, bor ve fosfor yüklemesi yaparak bir katalizör üretmişlerdir.

Çalışmada önce aşındırılan ve daha sonra aktif hale getirilen Ni köpük 45°C'lik vakumlu fırında bekletildikten sonra yüklemeye hazır hale getirilmiştir. Ni köpük daha sonra aşağıda içerikleri verilen çözeltilerden önce A çözeltisine daldırılmıştır. A çözeltisi içerisinde birkaç saniye bekletilen Ni köpük üzerine B çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Reaksiyon boyunca ultrasonifikasyon (220W) uygulanmıştır. Kullanılan A ve B çözeltilerinin bileşimleri çizelge 3.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.7. Co-W-B-P/Ni katalizörünün hazırlanması sırasında kullanılan A ve B çözeltileri ile bu çözeltilerin bileşimleri

A çözeltisi içeriği	Miktar	B çözeltisi içeriği	Miktar
$CoCl_2.6H_2O$	17 g/L	$NaBH_4$	13 g/L
$Na_2WO_4.2H_2O$	5 g/L	$NaH_2PO_2.2H_2O$	24 g/L
NH_4Cl	27 g/L	NaOH	3 g/L
pH=9			

Hidrojen üretimi deneyleri, % 97 saflıkta AB'nin 25 ml'lik çözeltisi ile bir su banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrojen gazı suyun yer değiştirmesi metodu ile ölçülmüştür. SEM ile yapılan karakterizasyon çalışmaları Ni köpüğün pürüzlü yüzeyini ve yüklenen metal katmanını göstermiştir. Çalışmada kaplama banyosundaki konsantrasyonlar değiştirilerek, üretilen katalizördeki değişen bor/fosfor ve tunsgten oranları incelenmiş ve H_2 üretim hızları karşılaştırılmıştır. B/P oranının H_2 üretimine etkisi çizelge 3.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. Farklı B/P oranlarında hazırlanan Co-W-B-P/Ni katalizörlerinden elde edilen hidrojen üretim performansları

B/P molar oranı	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Hidrojen üretim hızı (L/dk. $g_{katalizör}$)	2,1	3,7	4,0	3,6	3,7	3,0	2,7

Çalışmada karşılaştırma yapmak amacıyla Co-W-B/Ni ve Co-B/Ni katalizörleri ayrıca sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Co-W-B-P/Ni katalizörünün çok daha iyi performans sergilediği ve 30°C'de kütlece % 0,5 AB çözeltisinden 4 L/dk. $g_{katalizör}$ hız değeri elde edilebildiği belirtilmiştir (Yang, Cheng, Liang ve Chen, 2010).

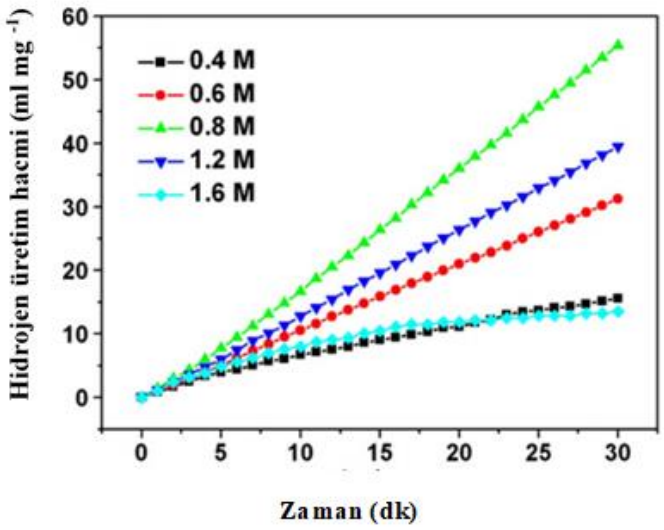
Zhao ve arkadaşları 2009 yılında bakır levha üzerine ELP yöntemi ile Co ve P yüklemesi yapmışlar ve $NaBH_4$ çözeltisinden H_2 üretiminde test etmişlerdir. Çalışmada 4cm x 4cm boyutlarında bakır bir levha destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Metal yüklemesi yapılmadan önce destek malzemesi sıcak bir alkali çözelti ile temizlenmiş ve daha sonra uygun bir çözücüde aşındırılmıştır. Ardından $SnCl_2$ (1g/L) + HCl (5ml/L) çözeltisi ile 3 dk. boyunca hassaslaştırılmış ve $PdCl_2$ (0,1g/L)+HCl (1 ml/L) çözeltisinde 2 dk. boyunca aktifleştirilmiştir. Temizlenen ve aktifleştirilen bakır levha üzerine yapılacak Co-P yüklemesine ait kullanılan banyo bileşimi çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Co-P/Cu katalizörünün sentezlenmesinde kullanılan banyo bileşimi

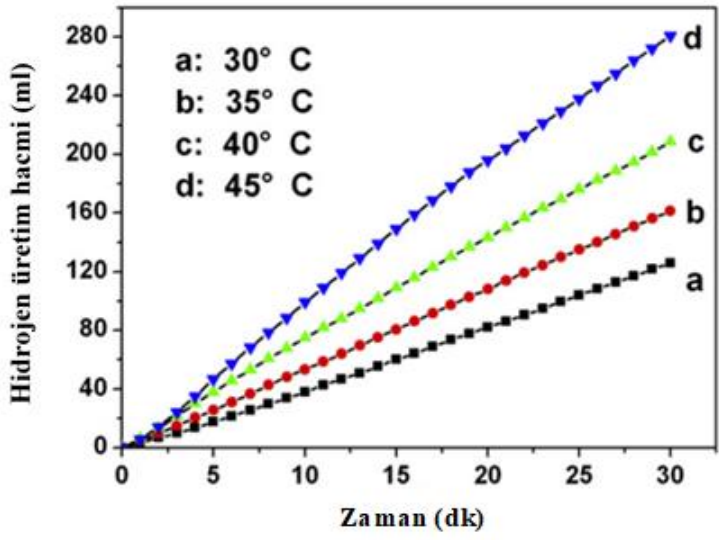
Banyo bileşenleri	Miktar
$CoCl_2$	0,1 M
NH_2CH_2COOH	0,6 M
NaH_2PO_2	0,8 M
pH=10-13, T=70°C	

Çalışmada yükleme zamanı, yükleme banyosu sıcaklığı ve NaH_2PO_2 miktarının değişimlerine göre hidrojen üretim hızları kıyaslanmıştır. Şekil 3.2'de 0,4 M-1.6 M aralığındaki sodyum hipofisfit banyolarında sentezlenen Co-P katalizörlerinin zamana karşı ürettikleri hidrojen miktarları kıyaslanmıştır.

Şekil 3.3'te ise Co-P katalizörlerinin farklı sıcaklık ve farklı alıkonma sürelerinde gösterdikleri hidrojen üretim performansları gösterilmektedir.



Şekil 3.2. 0,4 M-1,6 M konsantrasyonlarında sodyum hipofosfit içeren yükleme banyolarında sentezlenen Co-P katalizörünün hidrojen üretim özellikleri



Şekil 3.3. Co-P katalizörlerinin farklı sıcaklık ve farklı alıkonma sürelerinde gösterdikleri hidrojen üretim performansları

Çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, pH=12,5, T=30°C, NaH_2PO_2 konsantrasyonu 0,8 M ve yükleme zamanı maksimum 6 dk. olarak alındığında çalışma boyunca elde edilen en yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği görülmüştür (Zhang ve arkadaşları, 2009).

Liang, Wang ve Dai tarafından 2009 yılında yapılan bir diğer çalışmada Ni köpük üzerine modifiye edilmiş ELP yöntemi kullanılarak Fe-Co-B/Ni katalizörü üretilmiştir. Üretilen katalizör alkali $NaBH_4$ çözeltisinden H_2 elde etmek üzere test edilmiştir. Ni köpük gözenekli yapısı, düşük yoğunluğu, yüksek kimyasal ve termal dayanıklılığı sebebiyle destek maddesi olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmada Ni köpük üzerine kıyaslanabilmesi açısından klasik yöntemle ve modifiye edilen yöntemle olmak üzere iki farklı metotla yükleme yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Klasik metot ve modifiye edilmiş metotta kullanılan banyoların içerikleri çizelge 3.10 ve 3.11'de verildiği gibidir.

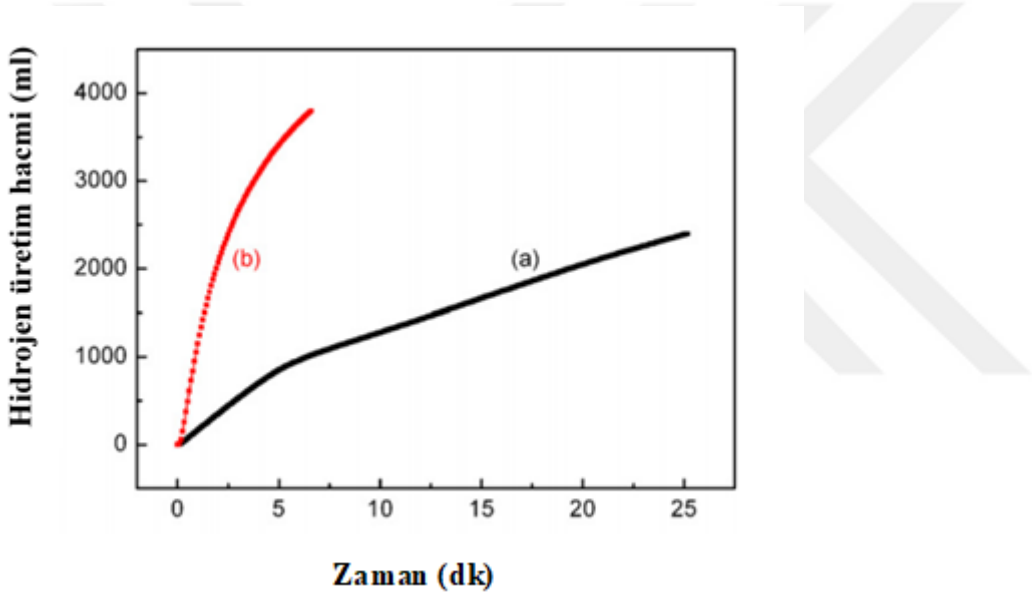
Çizelge 3.10. Modifiye yöntem ile yapılan yükleme banyosu bileşimleri ve konsantrasyonları

Banyo çözeltileri	Kimyasallar	Konsantrasyonlar (g/L)
Çözelti A	$FeCl_2.4H_2O$	49
	$CoCI_2.6H_2O$	15
	$Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ (kompleksleştirici)	31
	NH_4Cl	25
	$NH_3.H_2O$(ml/L)	60
Çözelti B	$NaBH_4$	40
	NaOH	10
Banyo sıcaklığı (°C)	25	
İşlem tekrarı	4	

Çizelge 3.11. Klasik yöntem ile yapılan yükleme banyosu bileşimi ve konsantrasyonları

Bileşenler	Konsantrasyonlar (g/L)
$Fe_2Cl_24H_2O$	19
$CoCl_2.6H_2O$	6
$NaBH_4$	2
NH_4Cl	40
$NH_3.H_2O$(ml/L)	45
$Na_3.C_6H_5O_7.2H_2O$ (kompleksleştirici)	45
$H_2NCH_2CH_2NH_2$ (kompleksleştirici)	40
$H_2SeO_4.7H_2O$ (dengeleyici)	4
Banyo sıcaklığı (°C)	50
Yükleme zamanı (saat)	1,2

Ni köpük üzerine modifiye metot ile yapılan yükleme miktarı 12,5 $mg/cm^2_{(Ni\ köpük)}$ olup, bu değer kaplama öncesi ve sonrası tartım yapılarak bulunmuştur. Klasik ve modifiye edilmiş yöntemler ile hazırlanan katalizörler kütlece %15 $NaBH_4$ ve %5 NaOH içeren çözeltide 30°C'de hidrojen üretiminde denenmiş ve karşılaştırmalı sonuçlar şekil 3.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde modifiye yöntemle üretilen katalizörün klasik yöntemle üretilen katalizöre kıyasla yaklaşık 6 kat yüksek performans gösterdiği gözlenmiştir. Bunun sebebinin modifiye yöntem ile yapılan yüklemenin daha gözenekli olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Yapılan yüzey analizlerine göre klasik yöntem ve modifiye yöntem ile hazırlanan katalizörlerin spesifik yüzey alanları sırasıyla 3,6 ve 9,7 $m^2/g_{katalizör}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. Klasik ELP yöntemi yöntemi (a) ve modifiye edilmiş ELP yöntemi (b) ile hazırlanan Fe-Co-B/Ni katalizörlerinin hidrojen üretim performansları

Çalışmada bir diğer incelenen nokta $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisidir. 30°C ve % 5 NaOH içeriğinde gerçekleştirilen hidroliz deneylerinde hidrojen üretim hızı kütlece % 15 $NaBH_4$ konsantrasyon içeriğine kadar artmış, fakat $NaBH_4$ konsantrasyonu % 20'ye kadar arttırılmaya devam edildiğinde hidrojen üretim hızının değişmediği ve en yüksek değerin % 15 $NaBH_4$ konsantrasyonu seviyesinde sabit kaldığı görülmüştür. Bu durumun $NaBH_4$'ün su içindeki kendi çözünürlük sınırı ve yan ürün $NaBO_2$'nin su içindeki çözünürlüğünden kaynaklandığı belirtilmiştir (Liang, Wang ve Dai, 2009).

Liu ve arkadaşları (2008), Dowex 50 WX8 ticari isimli reçine üzerine Ni-Ru yüklemesi yaparak sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinde denemişlerdir. Metal yüklemeleri kimyasal indirgeme ve ELP yöntemleri ile yapılmıştır. Reçine üzerine önce Ru, sonra Ni ve sonra tekrar Ru metali yüklenerek sandviç modeli bir katalizör ortaya çıkmıştır. Çalışmada ilk olarak Dowex 50WX8 reçine üzerine kimyasal indirgeme metoduyla Ru iyonları yüklenmiştir. Reçine boncukları, oda koşullarında hazırlanan $RuCl_3$ çözeltisinde 1 saat bekletilmiş ve Ru^{+3}/ 50WX8 yapısı oluşmuştur. Daha sonra önceden ısıtılmış 70°C suda söz konusu yapı $NaBH_4$ indirgeniyle birlikte Ru/50WX8 denilen Ru-polimer kompleksini oluşturmuştur. Elde edilen Ru/50WX8 partikülleri üzerine Ni yüklemesi ELP yöntemi ile yapılmıştır. Çalışmada deionize suyun içinde nikel klorür, sodyum sitrat ve maleik asit çözdürülmüş ve NaOH ile pH=9,5 değerine ayarlanarak Ni yükleme banyosu oluşturulmuştur. Katalitik parçalara Ni yüklenmesinin amaçlarından biri nikelin ferromanyetik özelliği sayesinde çözeltilerden bir mıknatıs yardımıyla kolayca çekilebilmesi ve böylece tekrar kullanma olanağını sağlamasıdır. ELP yöntemi ile Ni yüklemesi yapılan reçine boncukları (Ni)-Ru/50WX8 halini almıştır. (Ni)-Ru/50WX8 katalizör formunun üzerine tekrar aynı yöntem ile Ru yüklemesi yapılmış ve katalizör Ni-Ru/50WX8 olarak son halini almıştır. Ni ve Ru yüklemesinde kullanılan çözeltiler ve içerikleri çizelge 3.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.12. Ni ve Ru yükleme banyosu bileşimleri

	Ni yükleme banyosu	Ru yükleme banyosu
$NiCl_2.6H_2O$	2,62 g/dL	
$RuCl_3.H_2O$		2,62 g/dL
$Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$	4 g/dL	4 g /dL
Maleik asit	0,8 g/dL	0,8 g/dL
$N_2H_4.H_2O$	2,5 g/dL	2,5 ml/dL
pH	9,5	9,5
Sıcaklık	80°C	80°C
Reaksiyon süresi	60 dk.	60 dk.

Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan katalizörün yüzey morfolojisi kritik bir parametredir. Çalışmada spesifik yüzey alanı kritik bir konu olarak incelenmiş ve kaplama miktarına göre SEM ve BET analizleri karşılaştırılmıştır. İlginç bir sonuç olarak, Dowex 50WX8 polimerine nikel ve rutenyum yüklenmesinden sonra spesifik yüzey alanının artacağı öngörülmesine rağmen BET analizi ile sonuçlar tam tersi çıkmıştır. 50WX8 reçinesinin spesifik yüzey alanı 0,0273 m^2/g iken Ni-Ru/50WX8 katalistinin spesifik yüzey alanı 0,0059 $m^2/g_{katalizör}$ olarak hesaplanmıştır. Bu düşüşün nedeni olarak yüklenen metal parçalarının reçine üzerinde kümelenme yapabileceği tahmini yürütülmüştür. Ardından kütlece % 10 $NaBH_4$, % 5 NaOH ile hazırlanan 25°C'lik hidroliz çözeltisinde 200 mg'lık 50WX8 reçinesi, Ru/50WX8, (Ni)-Ru/50WX8, Ni-Ru/50WX8 katalizörleri denenmiş ve hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır. Çalışmada (Ni)-Ru/50WX8 katalizörünün hidrojen üretim hızı 132,5 ml/dk. $g_{katalizör}$ iken Ni-Ru/50WX8 katalizörünün hidrojen üretim hızı 150,1 ml/dk. $g_{katalizör}$ olarak elde edilmiştir. Çalışmada NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyon etkileri de araştırılmıştır. NaOH etkisini incelemek üzere hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır. Bu amaçla kütlece % 5 $NaBH_4$ çözeltisi hazırlanmış ve 25°C'de 200 mg Ni-Ru/50WX8 ile test edilmiştir. Deneylerde NaOH konsantrasyonu % 1-% 5 değiştirildiğinde hidrojen üretim hızı 115 den 125 ml / dk. $g_{katalizör}$ 'e yükselirken NaOH derişimi % 15'e kadar yükseltilmeye devam edildiğinde hidrojen üretim hızı 81 ml/dk. $g_{katalizör}$ 'e düşmüştür. Çalışmada $NaBH_4$ konsantrasyonunun, hidrojen üretim hızına etkisini test etmek için % 5 NaOH ve kütlece % 5-15 $NaBH_4$ içeren çözeltiler hazırlanmış ve 200 mg Ni-Ru/50WX8 katalizörüyle 25°C'de test edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde $NaBH_4$ için optimum konsantrasyon kütlece %10 olarak tespit edilmiştir. İncelenen bir diğer parametre $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde hidrojen üretim verimliliğidir. Hidrojen üretim verimliliği $NaBH_4$ konsantrasyonuna bağlı olmasına rağmen $NaBH_4$ konsantrasyonundan bağımsız olarak hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda $NaBH_4$'ün tüm konsantrasyonları düşünülerek hidrojen üretim verimliliği ortalama % 90-95 arasındadır. Hidrojen üretim verimliliği kümülatif olarak 1 mol $NaBH_4$'ün hidrolizinden 4 mol H_2 açığa çıkması bilgisinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde; 35°C'de Ni-Ru/50WX8 katalizörü kullanılarak % 5 NaOH ve % 10 $NaBH_4$ çözeltisi hidroliz edildiğinde üretilen hidrojenden elde edilen enerjinin (40 W) düzgün bir PEM yakıt hücresinden elde edilen enerjiye denk olduğu görülmüştür (Liu ve arkadaşları, 2008).

Ding ve arkadaşları 2010 yılında yayınladıkları çalışmalarında Co-Cu-B katalizörünü kullanarak $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimini incelemişlerdir. Katalizör hazırlanırken uygun miktar $CoCl_2.6H_2O$ ve $CuCl_2$ 10 ml deionize suda çözdürülmüştür. Aynı zamanda % 7,5 $NaBH_4$ ve % 7,5 NaOH çözeltisi indirgen olarak hazırlanmış ve Co ve Cu tuzlarının bulunduğu çözeltiye yavaşça eklenmiştir. Reaksiyon boyunca çözelti buzlu su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra çözeltide siyah bir çökelti meydana gelmiştir. Filtrelenen ve yıkanan bu çökelti vakum altında 5 saat ve Ar atmosferi altında 5 saat boyunca kalsine edildikten sonra Co-Cu-B katalizörü olarak test edilmiştir. Çalışmada Co/Cu oranı etkisi incelenmiştir. Co/Cu oranını tespit etmek için kütlece % 7'lik $NaBH_4$ ve % 7 NaOH içeren hidroliz çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı Co/Cu oranlarına ait alınan hidrojen üretim sonuçları çizelge 3.13'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.13. Farklı Co:Cu molar oranlarında elde edilen hidrojen üretim hızları

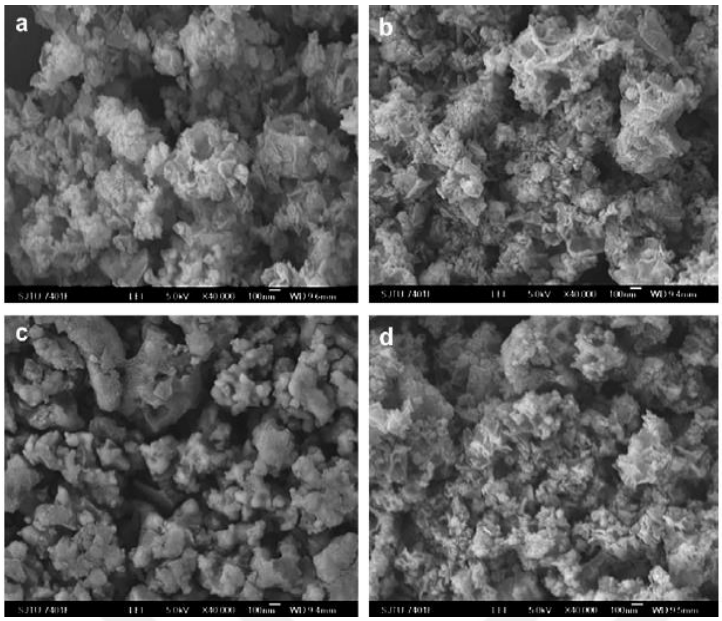
Co:Cu molar oranı	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Hidrojen üretim hızı(ml/dk. $g_{katalizör}$)	840	1400	1800	1600	2120	1280	960

Çizelge 3.13 te görüldüğü üzere en yüksek hidrojen üretim hızı, 3:1 oranında Co:Cu ile 2 120 ml/ dk. $g_{katalizör}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonucun sebeplerinde birinin farklı Co:Cu oranlarında değişen yüzey alanı farkı olabileceği belirtilmiştir. Çalışmada 400°C 'de kalsine edilen farklı Co:Cu oranlarına sahip Co-Cu-B katalizörlerinin yüzey alanları BET analizi ile hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.14. Değişen Co:Cu molar oranlarına sahip Co-Cu-B katalizörlerinin BET analizi sonuçları

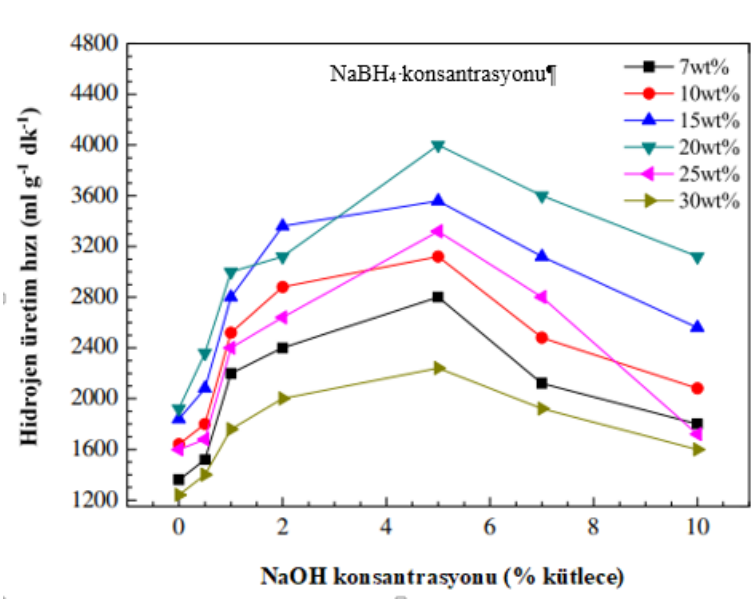
Co:Cu molar oranı	1:0 (Co-B)	1:3	2:1	3:1
BET yüzey alanı (m^2/g)	31	39	50	131

Çizelge 3.14'te görüldüğü gibi Co:Cu molar oranının 3:1 olduğu katalizörde yüzey alanı en yüksek olarak belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca SEM analizi kullanılarak elde edilen yüzey görüntüleri resim 3.1'de verilmiştir.



Resim 3.1. Farklı Co:Cu molar oranları ile hazırlanan Co-Cu-B katalizörlerinin yüzey görüntüleri (a)1:3;(b) 2:1; (c)3:1;d(5:1)

Çalışmada farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün hidrojen üretimine etkisi de incelenmiştir. Co:Cu oranı 3:1 olan katalizörler 150, 250, 400 ve 500°C'lerde kalsine edilmiş ve en yüksek hidrojen üretim hızı, 2 120 ml/$g_{katalizör}$ dk. olarak 400°C'de kalsine edilen katalizörden elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonu etkisi de test edilmiştir. Değişen NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonlarında belirlenen hidrojen üretim hızları şekil 3.5'da görülmektedir.



Şekil 3.5. Değişen NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyon koşullarının hidrojen üretim hızına etkisi (Co:Cu molar oranı 3:1, kalsinasyon sıcaklığı 400°C)

Çalışmada $NaBH_4$ konsantrasyonu kütlece % 20 oranına kadar arttıkça hidrojen üretim hızı artmış fakat istisna olarak en yüksek hidrojen üretim hızına % 15 $NaBH_4$ oranında ve % 2 NaOH varlığında yürütülen hidroliz sürecinde ulaşılmıştır (Ding, Yuan, Jia ve Ma, 2010).

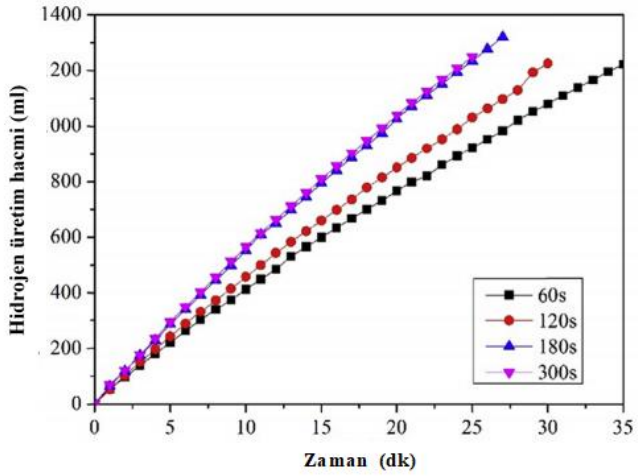
Li ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bir çalışmada γ -Al_2O_3 destek malzemesi üzerine ELP yöntemi ile Cu-Co-P yüklemesi yapılmış ve $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde kullanılarak katalitik özellikleri incelenmiştir. Katalizörün hazırlanması sürecinde uygulanan aşamalar ve ayrıntıları çizelge 3.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.15. Cu-Co-P/γ-Al_2O_3 katalizörü hazırlanması aşamaları ve banyo bileşimleri

İşlem sırası	İşlem adı	Bileşenler
1	Desteklerin temizlenmesi	Saf etanol, deionize su
2	Desteklerin aktifleştirilmesi	10 g/L $SnCl_2$, 50 g/L HCl çözeltisinde 3 dk. 0,5 g/L $PdCl_2$, 20 g/L çözeltisinde 4 dk.
3	Desteklere metal yüklenmesi	20 g/L $CoSO_4.7H_2O$ 0,7 g/L $CuSO_4.5H_2O$ 40 g/L $NaH_2PO_2.H_2O$ 20 g/L $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ 10 g/L EDTA-2Na 25 g/L NH_4F
pH = 9, T= 90°C		

Çalışmada $NaBH_4$ hidrolizinde NaOH konsantrasyonu etkisi incelenen parametreler arasındadır. NaOH konsantrasyonu etkisini ölçmek için, kütlece % 5'lik $NaBH_4$ çözeltisi hazırlanmış ve 1,5 g Cu-Co-P/ γ -Al_2O_3 ile 45°C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hidrojen üretim hızının artan NaOH konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. Hidrojen üretim hızını etkileyen bir diğer faktörde $NaBH_4$ konsantrasyonudur. Kütlece % 2,5'dan % 20'ye kadar değişen $NaBH_4$ konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerin NaOH oranı kütlece % 5'tir. Deneyler 1,5 g katalizör ile 45°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde $NaBH_4$ konsantrasyonunun % 2,5 'dan % 5'e yükseltilmesiyle hidrojen üretim hızının 4 634 ml/dk.$g_{katalizör}$'den 5 477 ml/dk.$g_{katalizör}$ 'e çıktığı görülmektedir. Ancak $NaBH_4$ konsantrasyonu % 20'ye çıkarıldığında hidrojen üretim hızı 4 556 ml/dk. $g_{katalizör}$'e düşmüştür.

En yüksek hidrojen üretim hızı yeterli miktardaki BH_4^- iyonları ve H_2O moleküllerinin Co-Cu-P/γ-Al_2O_3 katalizörü üzerindeki aktif yüzeylerde karşılaşması ile elde edilmiştir. Hidrojen üretimi yanında $NaBO_2$ üretimi de gerçekleşmiş, oluşan $NaBO_2$'nin katalizörün aktif bölgelerine birikmesi de söz konusu olmuştur. Çalışmada incelenen bir diğer parametre de yükleme zamanıdır. Farklı yükleme zamanları ile hazırlanan Cu-Co-P/γ-Al_2O_3 katalizörler % 5 NaOH, % 5 $NaBH_4$ içeren çözeltide 45°C'de test edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar (şekil 3.6) elde edilmiştir.



Şekil 3.6. H_2 üretim miktarına yükleme süresinin etkisi

Optimum yükleme süresi 180 s olarak görülmektedir. Yükleme zamanı değiştirilerek elde edilen katalizörlerin EDS analizi ile belirlenen bileşimi çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16. Cu-Co-P / γ -Al_2O_3 katalizörlerinin EDS analizleri

	C (% kütlece)	Cu (% kütlece)	P (%kütlece)	Cu/Co	Cu+P (%kütlece)
60 s	18,8	62,8	18,4	3,34	81,2
120 s	16,4	76,4	7,2	4,66	83,6
180 s	8,8	79,9	11,3	9,08	91,2
300 s	8,7	77,0	14,3	8,85	91,3
180 s-bir kullanım sonrası	9,7	79,5	10,8	8,20	90,3

Çalışmada Cu-Co-P/ γ-Al_2O_3 katalizörü, diğer Co bazlı katalizörlerle kıyaslandığında oldukça tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Li, Wang, Zhang ve Xie, 2016).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yürütülen çalışmada sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretmek için uzun ömürlü, ekonomik ve aktivitesi yüksek bir katalizörün ELP (electroless plating) yöntemiyle sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizörler üzerinde karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra sodyum borhidrür çözeltisi ile hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Bu bölümde katalizörlerin sentezlenmesi, karakterizasyon çalışmaları ve hidrojen üretimi ile ilgili deneysel çalışmalara ait detaylar sunulmuştur.

4.1. Katalizör Sentezlenmesi

Çalışmada alumina destek malzemesi üzerine Co-P ve Ni-P yüklemesi yapılarak Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri elde edilmiştir. Desteğe uygulanan işlemler sırasıyla şu şekildedir:

a. Alumina desteklerin temizlenmesi,
b. Alumina desteklerin aktifleştirilmesi,
c. Alumina destekler üzerine ELP yöntemi ile metal yüklemesi yapılması.

Alumina destek malzemesi üzerine metal yüklemesi yapılırken avantajları nedeniyle ELP yöntemi kullanılmıştır. ELP yönteminde yüzeye yüklenen metaller bir sonraki aşamada katalizör görevi görmektedir. Ayrıca bu yöntemde her şekilden ve yapıdaki destek malzemesi üzerine kaplama yapılabilmektedir. Deneysel çalışmalarda BASF firmasına ait alumina küreler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Destek malzemesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Destek malzemenin özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Çap (mm)	3,2
Yüzey alanı (m^2/g)	350
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	0,5
Görünür yoğunluk (kg/m^3)	769
Kırılma mukavemeti (kg)	14
Aşınma kaybı (kütlece %)	0,1
Kimyasal Özellikler (kütlece %)	
Al_2O_3	92,7
SiO_2	0,02
Fe_2O_3	0,02
Na_2O	0,30

Katalizör sentezinde izlenen yöntemler basamaklar halinde aşağıda anlatılmıştır.

Desteklerin temizlenmesi

Alumina destekler üzerlerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu kapsamda desteğe aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

a. Destekler 0,1N NaOH çözeltisinde 30 dakika boyunca kaynatılmıştır.
b. Destekler 0,1N HCl çözeltisinde 30 dakika boyunca kaynatılmıştır.
c. Destekler saf su içerisinde 30 dakika boyunca kaynatılmıştır.
d. Destekler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Desteklerin temizlenmesi işlemine ait bir görüntü resim 4.1’de verilmiştir.



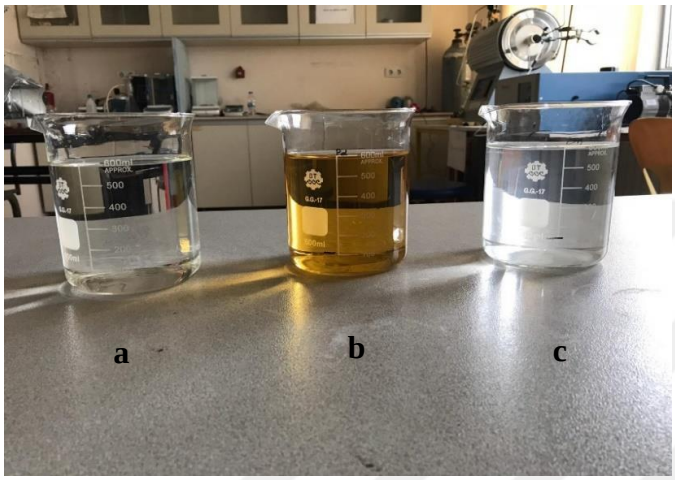
Resim 4.1. Destek malzemenin temizlenmesi

Desteklerin aktifleştirilmesi

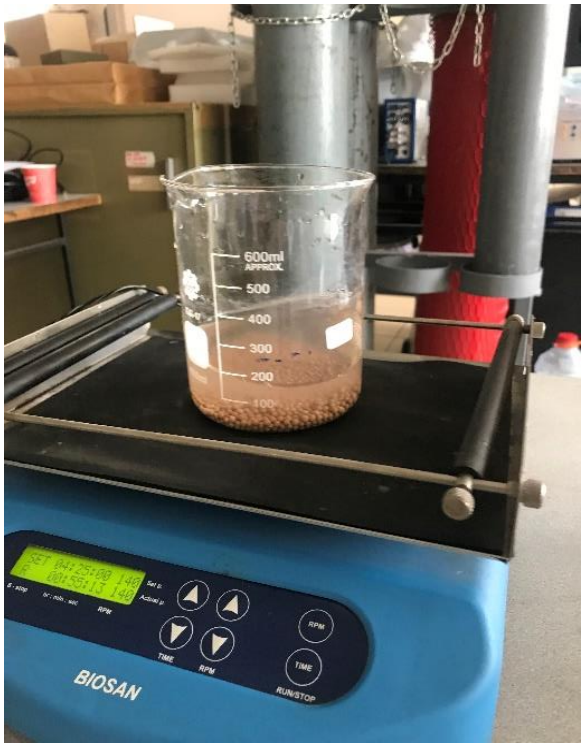
ELP tekniğiyle metal yükleme işlemine geçmeden önce destekler üzerinde gerçekleştirilen ön işlemlerden biri de aktifleştirmedir. Aktifleştirme işlemi ile yüzeye yüklenen metal, kaplama işlemi sırasında katalizör görevi görecektir. Bu sebeple aktifleştirme basamağı reaksiyon zincirini başlatmak için gereklidir. Aktifleştirme basamağında destekler önce $SnCl_2$ çözeltisi ile hassaslaştırıldıktan sonra $PdCl_2$ çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemi sırasında detaylı olarak aşağıda verilen yöntem izlenmiştir:

a. İlk olarak 1 L 0,2 N HCl çözeltisi içerisine 0,15 g $PdCl_2$ eklenerek $PdCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır.
b. 1 L 0,2 N HCl çözeltisi içerisine 2,38 g $SnCl_2$ eklenerek $SnCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır.
c. Destekler $SnCl_2$ çözeltisi içinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir.
d. Ardından destekler $PdCl_2$ çözeltisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir.
e. Daha sonra destekler saf su içerisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir.

Aktifleştirme işlemi sırasında kullanılan çözeltilere ait bir görüntü resim 4.2'de verilmiştir. Aktifleştirme işlemi yukarıdaki basamakların art arda 10 kez tekrar edilmesiyle tamamlanmıştır. 10 tekrardan sonra destekler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Resim 4.3'te alumina desteklerin aktifleştirme işlemi sırasında çalkalayıcı üzerinde $SnCl_2$ çözeltisi ile 2. kez hassaslaştırıldığı bölümden bir fotoğraf sunulmuştur. Aktifleştirme işleminin tamamlanmasından sonra alumina destekler resim 4.4'teki gibi gri renk almıştır.



Resim 4.2. Aktifleştirme basamağında kullanılan çözeltiler saf su (a), $PdCl_2$ çözeltisi (b), $SnCl_2$ çözeltisi (c)



Resim 4.3. Alumina desteklerin aktifleştirilmesi



Resim 4.4. Aktifleştirme işlemi sonrası alumina destekler

Metal yükleme işlemi

Aktifleştirilen desteklere Co-P ve Ni-P yüklemeleri yapmak üzere çizelge 4.2'deki banyo bileşimleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. ELP metal yükleme banyosu bileşimleri

Co-P Yükleme Banyosu		Ni-P Yükleme Banyosu	
Bileşenler	Miktar	Bileşenler	Miktar
$CoCl_2$	5 g/L	$NiCl_2$	5 g/L
NH_4Cl	30 g/L	NH_4Cl	30 g/L
$NaH_2PO_2.H_2O$	12 g/L	$NaH_2PO_2.H_2O$	12 g/L
pH=10-11		T= 35- 40°C	

Metal yükleme çalışmalarında kullanılan banyo % 75 oranında NH_4OH (% 25'lik çözeltisi), % 25 oranında saf su içerecek şekilde hazırlanmıştır. Akabinde yukarıda oranları verilen miktarda metal tuzu ($CoCl_2$ veya $NiCl_2$) ve NH_4Cl tartılarak çözücüde çözdürülmüştür.

Aktifleştirilmiş destekler banyoya eklendikten sonra su banyosu içine yerleştirilen çözelti ısıtılmaya bırakılmıştır. Çözelti sıcaklığı 35°C 'yi gösterdiğinde indirgen madde olan $NaH_2PO_2.H_2O$ eklenerek deney başlatılmıştır. İndirgen madde olan $NaH_2PO_2.H_2O$ (sodyum hipofosfit) bir seferde tamamen eklenmeyip, 5'er dakika aralıklarla 3 kısımda verilerek kaplama işleminin daha etkili olması amaçlanmıştır. Deneyin başlatılmasından sonuna kadarki süreç toplamda 30 dakikadır. Katalizör hazırlanması sürecinde yukarıda anlatılan 30 dakikalık metal yükleme işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Her tekrar arası destekler en az 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Deney düzeneği; termometre, beher, karıştırma ve sıcaklık ayarı olan ultrasonik bir banyo, pH metre ve büretten oluşmaktadır. Kullanılan deney düzeneğine ait fotoğraflar resim 4.5'te gösterilmiştir.



Resim 4.5. Metal yükleme işlemlerinde kullanılan deney düzeneğinden fotoğraflar

Çizelge 4.2'de bileşimi verilen banyolarda hazırlanan katalizörün XRD, SEM/EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Karakterizasyon çalışmalarında yüzeyde düşük metal oranları belirlendiğinden (Co-P yüklemelerinde; Co=% 0,33, P= %0,76; Ni-P yüklemelerinde; Ni= % 7,37, P= % 2,75 kütlece miktarları) banyo bileşimi değiştirilmiştir. Yenilenen banyo bileşimleri çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yenilenen ELP metal yükleme banyosu bileşimleri

Co-P Yükleme Banyosu		Ni-P Yükleme Banyosu	
Bileşenler	Miktar	Bileşenler	Miktar
$CoCl_2$	20 g/L	$NiCl_2$	20 g/L
NH_4Cl	30 g/L	NH_4Cl	30 g/L
$NaH_2PO_2.H_2O$	40 g/L	$NaH_2PO_2.H_2O$	40 g/L
pH=10-11		T= 35- 40°C	

Çizelge 4.3'deki banyo bileşimleri kullanılarak 12 g alumina destek Co-P, 12 g alumina destek ise Ni-P yüklenerek katalizörler hazırlanmıştır. Bunun için önceki deneylerde kullanıldığı gibi % 75 oranında NH_4OH (% 25'lik çözeltisi) ve % 25 oranında saf sudan oluşan bir çözücü hazırlanmıştır. Metal tuzu çizelge 4.3'de verilen oranlarda çözücüye eklenmiştir. Ardından NH_4Cl çözücüde çözdürülmüştür. Su banyosunda ısıtılan çözeltiye aktifleştirilmiş destekler eklenmiş ve sıcaklığın 35°C'ye gelmesi beklenmiştir. İndirgen madde ve aynı zamanda fosfor (P) kaynağı olarak kullanılan NaH_2PO_2'nin üçte biri banyo sıcaklığı 35°C'yi gösterdiğinde banyoya eklenmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Daha sonra NaH_2PO_2'nin diğer üçte birlik miktarı reaksiyonun başlatılmasının ardından 5. dakikada, en son kalan miktar da 10. dakikada banyoya ilave edilmiştir. NaH_2PO_2 eklenerek başlatılan reaksiyon toplam 30 dakika devam etmiştir. Ardından banyodan süzülen destekler saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Anlatılan işlemler 3 kere tekrarlanmış ve her tekrar arası destekler en az 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kullanılan destek miktarı/çözelti oranı çizelge 4.2 kullanılarak hazırlanan katalizör yükleme banyosuyla aynı olup 0,12 $g_{katalizör}$/ml'dir. Resim 4.6'da metal yüklenen desteklerin fotoğrafları verilmiştir.



Resim 4.6. ELP yöntemiyle elde edilen sırasıyla (a) Ni-P/Al_2O_3 (b) Co-P/Al_2O_3 katalizörler

İşlem sonrasında elde edilen Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD ve SEM/EDS analizi ile yürütülmüştür.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

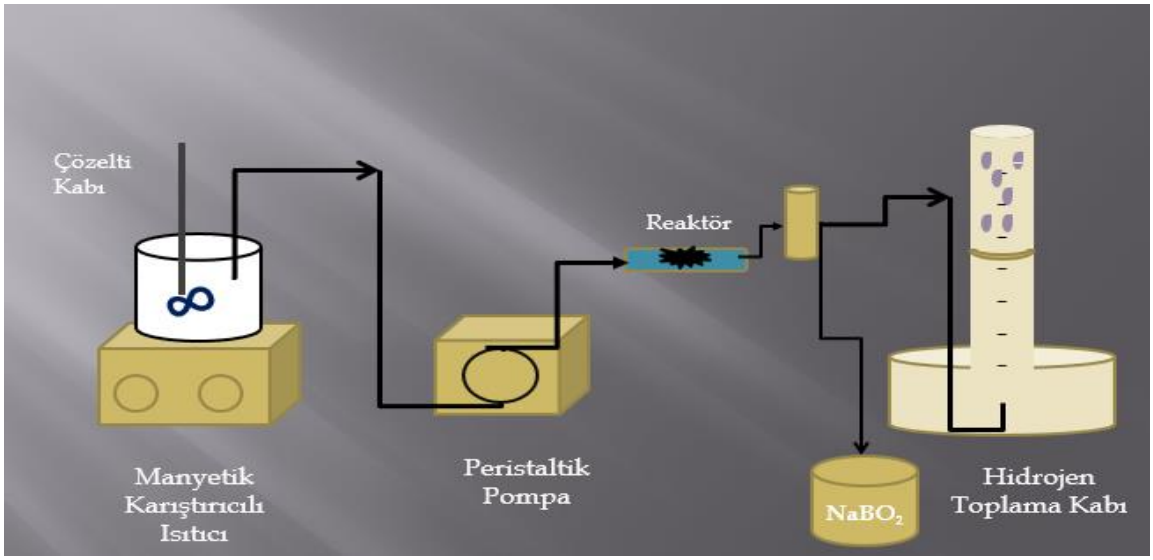
Deneysel çalışmalarda desteğe uygulanan işlemleri değerlendirebilmek amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda destek üstüne yapılan Co, P ve Ni , Co-P, Ni-P yüklemelerini değerlendirebilmek için XRD analizinden faydalanılmıştır. XRD yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Yürütülen analizlerde ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde bulunan 40 MA 40kv D8 Advance Bruker marka cihaz kullanılmıştır. Yapılan analizlerde Co, P, Ni metalleri ayrı ayrı olarak görülebildiği gibi, Co-P, Ni-P ikili formları da görülebilmiştir.

Çalışmada elde edilen Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri ile temizlenmiş ve aktifleştirilmiş alumina desteklerin yüzey morfolojileri SEM analizleri ile yüzey kompozisyonları ise EDS analizleri ile belirlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması, taratma sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, bu bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Elektronlar, numune yüzeyinde ya da numune yüzeyine yakın atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyinin topografisi, kompozisyonu ve diğer özellikleri hakkında bilgiler içeren sinyaller üretir. Çalışmada ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarına ait FEI marka Nova Nanosem 430 model SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

4.3. Hazırlanan Katalizörlerin Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinde Test Edilmesi

$NaBH_4$ çözeltisinin hidroliz deneylerinde çizelge 4.3'te bileşimi verilen banyolarda hazırlanan katalizörler kullanılmıştır. Sentezlenen Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri, kütlece % 10 NaOH içeren 1 M $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde test edilmişlerdir. Çözelti akış hızı 15 ml/dk., çözelti sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. Kullanılan deney düzeneğinin şeması şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kullanılan düzenek ise resim 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.1. $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen üretmek için hazırlanan deney düzeneği şeması



Resim 4.7. $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen üretmek için hazırlanan deney düzeneği

Çalışmada katalizör ile hidroliz çözeltisi birbirleriyle iç çapı 8 mm boyu 19,8 cm olan cam bir reaktör içerisinde temas etmiştir. Peristaltik pompa ile beherden alınan ve kütlece % 10 NaOH içeren, 1 M $NaBH_4$ çözeltisi, resim 4.8'de gösterildiği şekilde reaktör içinde cam yünleri arasına doldurulan 4 g katalizör sisteminin içinden geçerek burada reaksiyona sebep olmuştur. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan hidrojen suyun yer değiştirmesi metoduyla ölçülmüştür. Bunun için içi su ile doldurulan cam büret ters çevrilerek su dolu bir kabın içine sabitlenmiştir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan hidrojenin büret içine dolması ince bir hortum ile sağlanmıştır. Deney başlatıldıktan sonra büretten okunan miktarlar ile denk geldiği süreler kaydedilmiştir.



Resim 4.8. Katalizör ve $NaBH_4$ çözeltisinin karşılaştığı cam reaktör

Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri için ayrı ayrı yapılan hidroliz deneyleri sonucunda Co-P/Al_2O_3 katalizörünün daha iyi bir hidrojen üretim performansına sahip olduğu görülmüş olup bundan sonraki aşamalarda Co-P/Al_2O_3 katalizörünün performansı çeşitli parametreler üzerinden izlenmiştir.

Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile hidrojen üretim deneyleri

Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen elde etme çalışmalarında incelenen parametreler sırasıyla;

- $NaBH_4$ konsantrasyonu,
- NaOH % kütlece miktarı,
- Sıcaklık,
- Akış hızı,
- Katalizör tekrar kullanım performansı'dır.

Deneylerde 2 g Co-P/Al_2O_3 katalizörü kullanılmıştır. Her deneyde katalizör yenilenmiştir. Değişik konsantrasyon ve sıcaklıklarda hazırlanan 200 ml $NaBH_4$ hidroliz çözeltileri izlenecek parametreler doğrultusunda her seferinde taze olarak hazırlanmıştır.

İlk olarak $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretimine etkisi incelemiştir. Bunun için kütlece %10 NaOH içeren 0,1 M, 0,3 M, ve 0,5 M $NaBH_4$ derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve 5ml/dk. akış hızında 40°C'de hidrojen üretimi için test edilmişlerdir.

NaOH konsantrasyon miktarının hidrojen üretimine etkisini incelemek üzere kütlece % 5, % 10 ve % 15 NaOH içeren üç ayrı 0,5 M $NaBH_4$ çözeltisi hazırlanmış ve 40°C'de test edilmiştir. Çözelti akış hızı 5ml/dk.'dır.

Çözelti sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek için kütlece % 5 NaOH içeren 0,5 M $NaBH_4$ çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler 2 g katalizör ile 20°C, 40°C ve 60°C sıcaklıklarda test edilmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir.

$NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinden hidrojen üretimi üzerinde akış hızının etkisini incelemek üzere kütlece % 5 NaOH içeren 0,5 M $NaBH_4$ çözeltileri hazırlanmış ve 60°C'de çalışma yürütülmüştür. Çalışmada 3 ml/dk., 5 ml/dk. ve 10 ml/dk. akış hızları için deneyler tekrarlanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.

Hazırlanan Co-P/Al_2O_3 katalizörünün dayanıklılığını ve etkinliğini ölçmek üzere 2 g katalizör kütlece % 5 NaOH içeren 0,5 M $NaBH_4$ çözeltisinde 40°C'de test edilmiştir. Deney için 200 ml'lik on adet çözelti hazırlanmıştır. Her çözelti için deney tekrarlanmış ve her tekrarda, üretilen hidrojen miktarı karşılık gelen süre ile birlikte kaydedilmiştir. Çözelti akış hızı 5 ml/dk. olarak ayarlanmış olup, tekrarlar sırasında katalizör yenilenmemiştir. Hidrojen üretim çalışmaları kapsamında incelenen parametreler ve çalışma şartları çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretiminde incelenen parametreler ve çalışma şartları

Hidroliz Deneylerinde Yapılan Çalışmalar		
İncelenen parametre	Çalışılan değerler	Sabit tutulan çalışma şartları
$NaBH_4$ konsantrasyonu	0,1 M; 0,3 M; 0,5 M	Kütlece %10 NaOH T=40°C Katalizör miktarı=2 g Akış hızı=5ml/dk. Çözelti miktarı=200 ml
NaOH konsantrasyonu	kütlece %5; %10; %15	0,5 M $NaBH_4$ T=40°C Katalizör miktarı=2 g Akış hızı=5ml/dk. Çözelti miktarı=200 ml
Sıcaklık	20°C; 40°C; 60°C	0,5 M $NaBH_4$ Kütlece % 5 NaOH Katalizör miktarı=2 g Akış hızı=5ml/dk. Çözelti miktarı=200 ml
Akış hızı	3ml/dk.; 5ml/dk.; 10ml/dk.	0,5 M $NaBH_4$ Kütlece % 5 NaOH T=60°C Katalizör miktarı=2 g Çözelti miktarı=200 ml
Katalizörün tekrar kullanım performansı	10 tekrar sayısı	0,5 M $NaBH_4$ Kütlece % 5 NaOH T=40°C Katalizör miktarı=2 g Akış hızı= 5 ml/dk. Çözelti miktarı=200 ml

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Yürütülen çalışmada ticari olarak sağlanan alumina destek malzemeleri kullanılarak ELP tekniği ile Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri hazırlanmıştır. Yürütülen çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; katalizör hazırlanması, hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu ve $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik olarak hidrojen elde edilmesi şeklinde sıralanabilir. Çalışmada elde edilen sonuçlar tartışmalarıyla birlikte bu bölümde sunulmuştur.

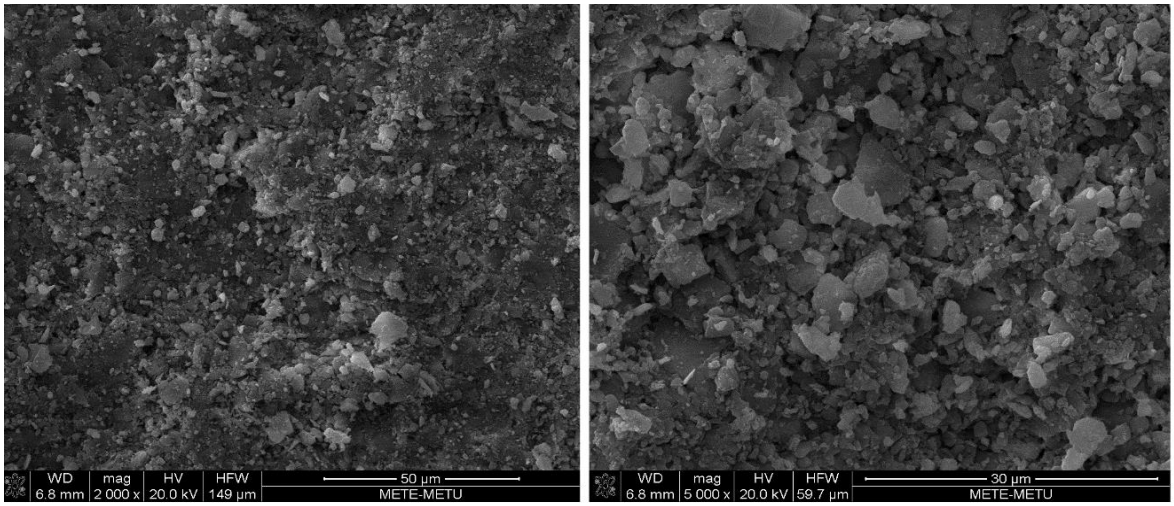
5.1. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları

Yürütülen çalışmada katalizör hazırlama yöntemi olarak ELP tekniği kullanılmıştır. ELP tekniğinde elektrik akımı kullanılmadan farklı şekil ve yapıdaki destek malzemeleri üzerine istenilen metal basit bir şekilde yüklenebilmektedir. Çalışmada destek malzemesi olarak BASF firmasından temin edilen alumina küreler kullanılmıştır. Destek maddesi kullanımı hem yüzey alanının arttırılması ile aktif bölgelerin çalışmasını destekler hem de katalizörün hidroliz çözeltisinden kolayca ayrılmasına imkan verir. Destek malzemesi üzerine uygulanan temizleme işlemi sonrası yapılan EDS analizi sonuçları çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Temizlenmiş alumina desteğin EDS analiz sonuçları

Bileşen	Kütlece %
Na	4,2
Al	95,8

Destek malzemenin temizleme işlemi sonrasına ait SEM fotoğrafları resim 5.1'de verilmiştir.



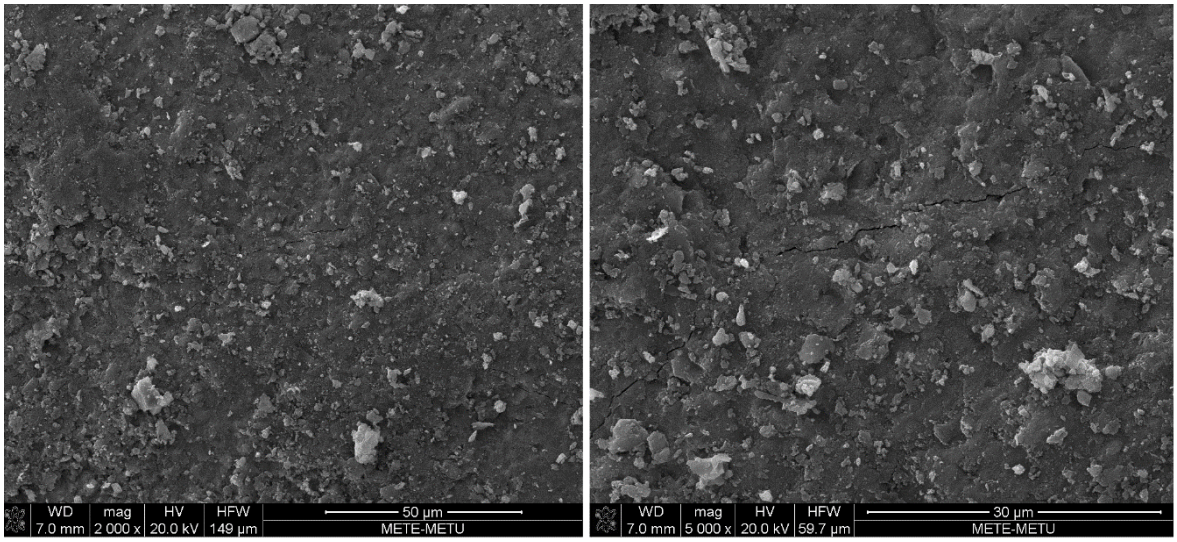
Resim 5.1. Temizlenmiş alumina desteğin SEM fotoğrafları

Metal yükleme öncesi desteğe uygulanan ön işlemlerden biri de aktifleştirmedir. Aktifleştirme basamağı destek yüzeyinin kaplamaya hazır hale gelmesini sağlar. Bu basamakta destek yüzeyi $SnCl_2$ çözeltisi ile hassaslaştırılmış ardından $PdCl_2$ çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Bu işlemler sonrasında yüzeye yüklenen paladyum, metal yükleme işlemi esnasında katalizör görevi görecektir. Aktifleştirme işlemi sonrası desteğin EDS sonuçları çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Aktifleştirilmiş destek malzemenin EDS analiz sonuçları

Bileşen	Kütlece %
Al	70,07
Cl	5,62
Pd	1,54
Sn	22,77

Çizelge 5.2'deki sonuçlar yüzeye paladyum bileşeninin yüklendiğini göstermektedir. Ayrıca aktifleştirme işlemi sonrasında yüzeyde kalay kaldığı da görülmektedir. Aktifleştirilmiş desteğin SEM fotoğrafları resim 5.2'de verilmiştir.



Resim 5.2. Aktifleştirilmiş alumina desteğin SEM fotoğrafları

Resim 5.2, resim 5.1 ile kıyaslandığında yapının sıkılaştığı görülmektedir. Çizelge 5.2'de verilen sonuçlara bakıldığında kalay ve paladyum bileşenlerinin resim 5.1'de görülen temizlenmiş yüzeyde bulunan ayrık formların arasını doldurmuş olabileceği ve böylece resim 5.2'de görülen homojen ve sıkı görünümlü yapının ortaya çıkmış olabileceği düşünülmektedir.

Temizleme ve aktifleştirme işlemi sonrası çizelge 4.2 ve çizelge 4.3'de verilen banyo bileşimlerine göre katalizör hazırlama çalışmaları yürütülmüştür. Bu banyolarda hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2'de verilen banyo bileşimleri kullanılarak elde edilen Co-P ve Ni-P yüklü katalizörlere ait EDS analiz sonuçları çizelge 5.3 ve 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Co-P yüklü desteğin EDS analiz sonuçları

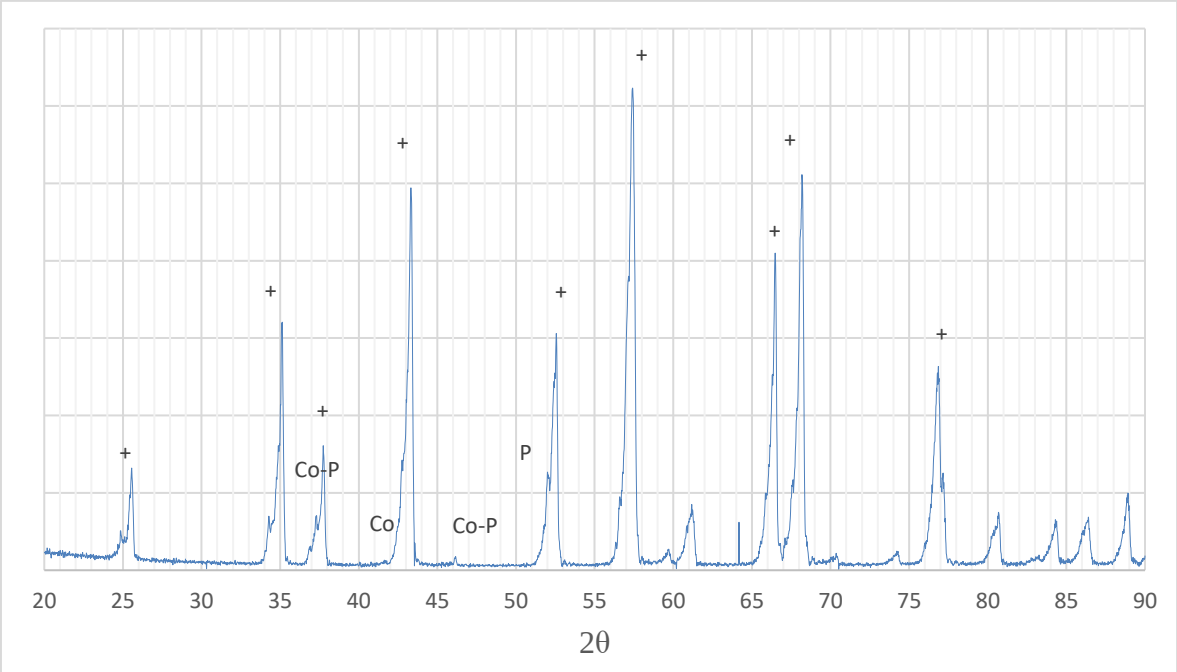
Bileşen	Yüzey bileşimi (kütlece %)
Na	---
Al	98,91
P	0,76
Cl	---
Pd	---
Sn	---
Ca	---
Co	0,33

Çizelge 5.4. Ni-P yüklü desteğin EDS analiz sonuçları

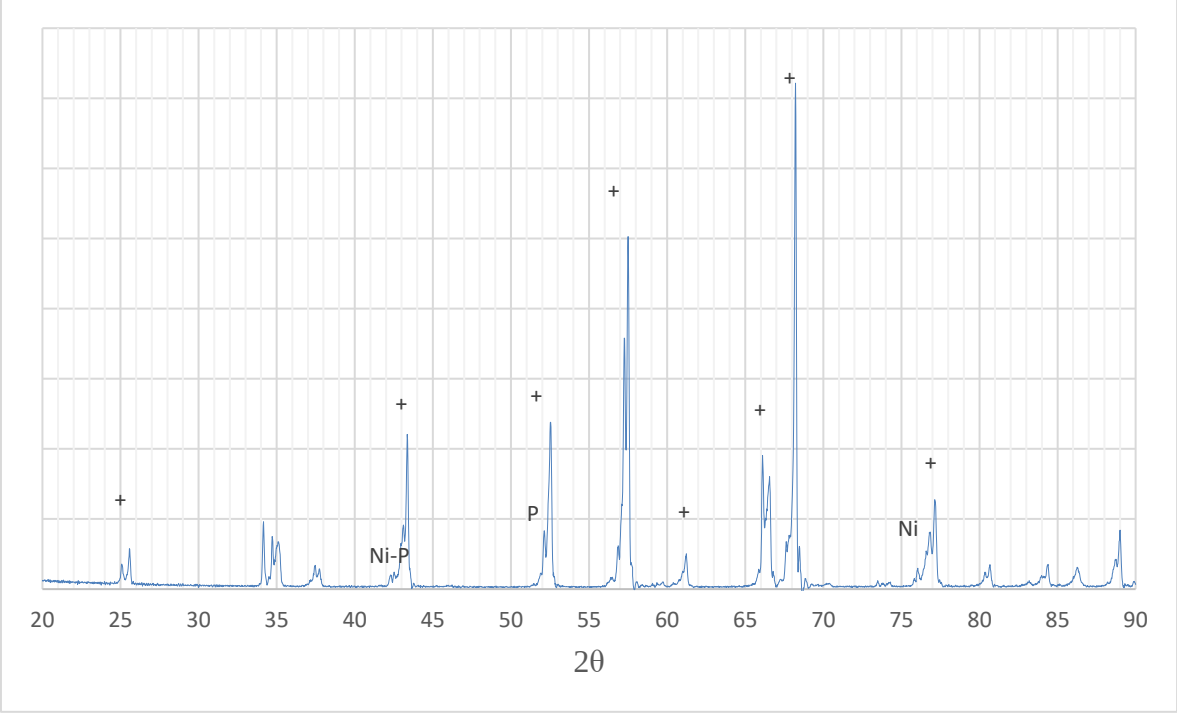
Bileşen	Yüzey bileşimi (kütlece %)
Na	---
Al	89,88
P	2,75
Cl	---
Pd	---
Sn	---
Ca	---
Ni	7,37

Çizelge 5.3 ve 5.4 incelendiğinde belirlenen banyo bileşimlerinde özellikle Co yüklemesinin oldukça az olduğu görülmektedir (kütlece % 0, 33). Elde edilen sonuçlara göre Co-P yüklü katalizörde Co/P oranı yaklaşık 0,43'tür. Co bileşenine fazlaca dikkat çekilen literatür çalışmalarında Co/P oranı incelenen parametrelerden biridir. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Co/P oranı kütlece 18,7 olarak hazırlanan Co-P katalizörü sodyum borhidrürün hidrolizinde oldukça iyi bir performans göstermiştir (Wang ve arkadaşları, 2016). Çalışmamızda elde ettiğimiz Co/P değerinin (0,43) bu durumda düşük kaldığı görülmektedir. Çizelge 5.4 incelendiğinde ise sentezlenen Ni-P katalizörünün Ni/P oranının yaklaşık 2,7 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2'de verilen banyo bileşimlerinde sentezlenen katalizörlere ait XRD grafikleri şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.



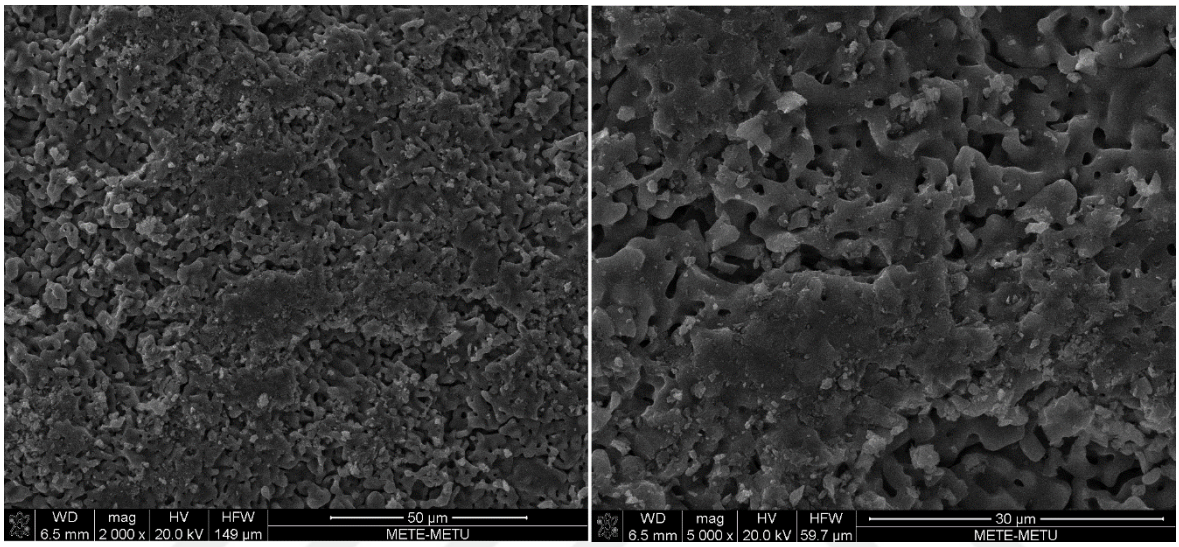
Şekil 5.1. Co-P yüklü katalizöre ait XRD kırınım deseni ($^{+}$ α-Al_2O_3)



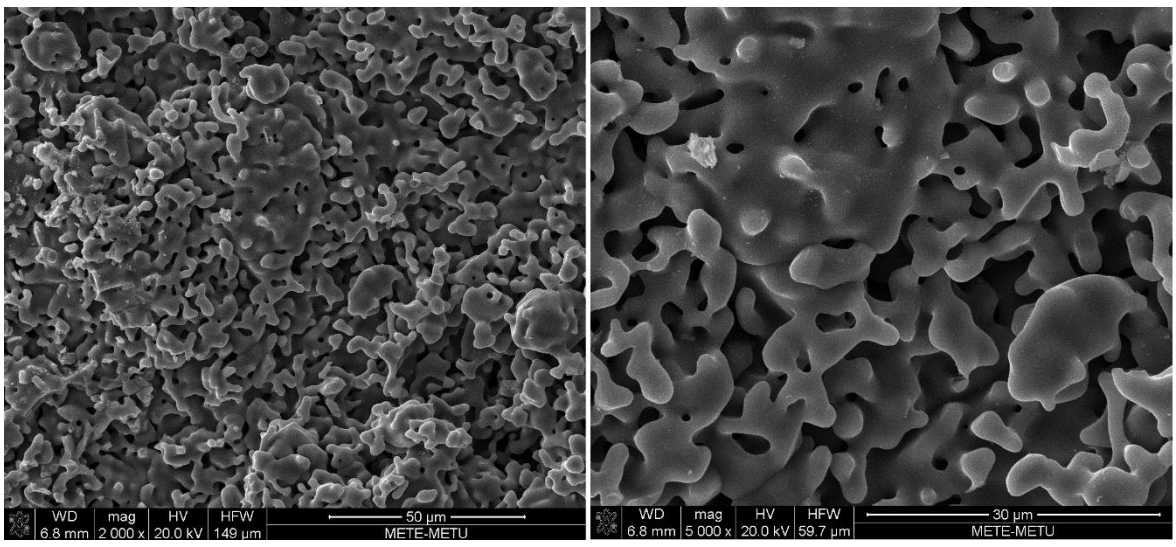
Şekil 5.2. Ni-P yüklü katalizöre ait XRD kırınım deseni ($^{+}$ α-Al_2O_3)

Şekil 5.1 incelendiğinde 41,7°'de Co piki düşük bir şiddette görülmektedir (Wang ve arkadaşları, 2015).

Bununla beraber Co-P yapısı 46° ve 36°'lerde görülebilmektedir (Wei ve arkadaşları, 2019). Şekil 5.2 incelendiğinde ise 76°'de nikel bileşeni, 42-43° arasında ise Ni-P yapısı görülmüştür (Sene ve Motta, 2013, Luo ve diğerleri, 2015). Al_2O_3 yapısı ise α-Al_2O_3 fazında kırınım göstermiştir (Contreras C., Sugita, S., Ramos E., Torres, L., Serratto, J., 2006). Çizelge 4.2'de verilen banyo bileşimleri ile hazırlanan katalizörlere ait SEM fotoğrafları resim 5.3 ve resim 5.4'te verilmiştir.



Resim 5.3. Co-P yüklü katalizörün SEM fotoğrafları



Resim 5.4. Ni-P yüklü katalizörün SEM fotoğrafları

Resim 5.3 ve 5.4 incelendiğinde Co-P ve Ni-P yüklemeleri sonucunda elde edilen katalizörlerin yüzey yapılarının farklı olduğu kolayca görülebilmektedir.

Ni-P yüklü katalizörde birbirine bağlı ve benzer büyük formlar dikkat çekmektedir. Genel olarak her iki katalizör fotoğrafı resim 5.2 ile kıyaslandığında aktifleştirme sonrası yüzey yapısının farklılaştığı ve yüzeye yeni formlar eklendiği görülmektedir. Metal yükleme çalışmalarında çizelge 4.2'de verilen banyo kullanıldığında özellikle Co yüklemesinin (kütlece % 0,33) düşük bir değerde gözlenmesinden dolayı banyo bileşimi değiştirilmiştir. Çizelge 4.3'de verilen banyo bileşiminde banyolar hazırlanarak metal yükleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3'de verilen banyo bileşenleri ile hazırlanan Co-P ve Ni-P yüklü katalizörlere ait EDS analiz sonuçları çizelge 5.5 ve 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün EDS analiz sonuçları

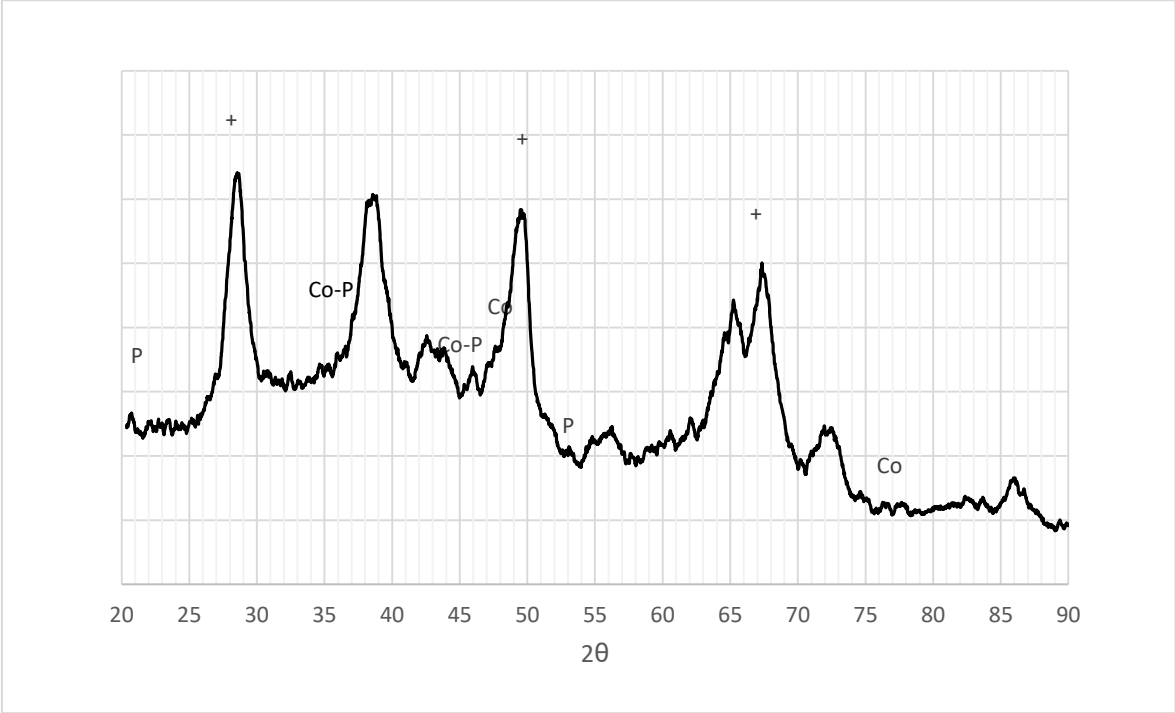
Bileşen	Yüzey bileşimi (kütlece %)
Na	1,24
Si	---
Al	54,9
P	6,73
Cl	1,35
Pd	9,36
Sn	8,51
Ca	1,24
Co	16,65

Çizelge 5.6. Ni-P/Al_2O_3 yüklü katalizörlerin EDS analiz sonuçları

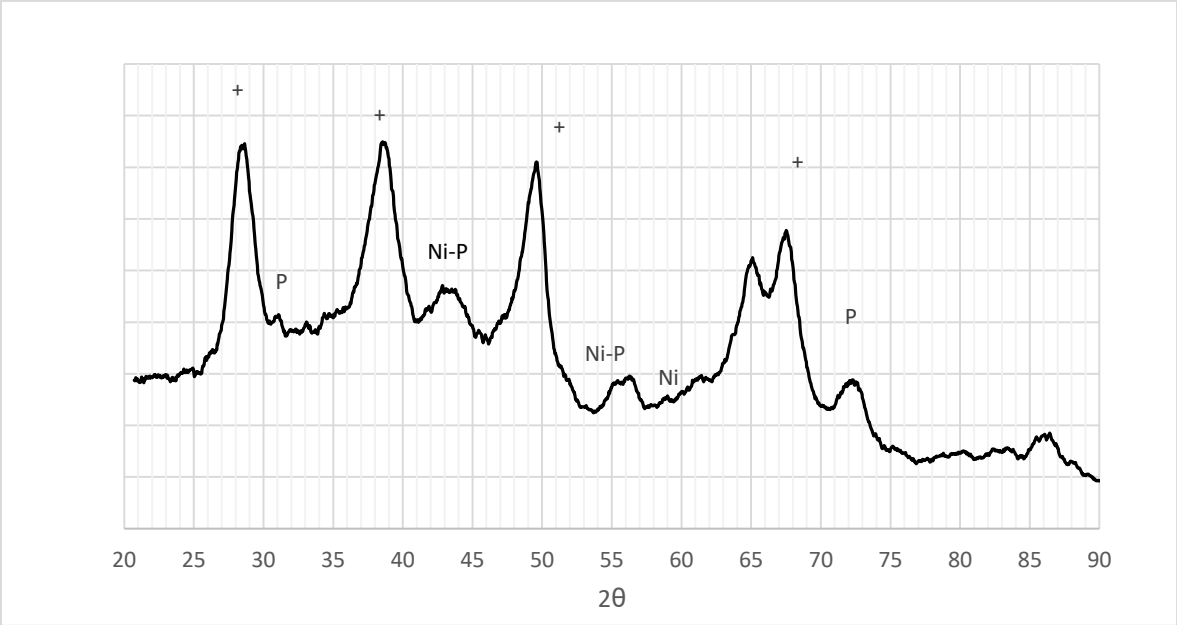
Bileşen	Yüzey bileşimi (kütlece %)
Na	1,19
Si	1,25
Al	59,97
P	12,69
Cl	1,22
Pd	---
Sn	8,83
Ca	---
Ni	14,85

Çizelge 5.5 ve 5.6 incelendiğinde nikel ve kobalt yüklemelerinin çizelge 5.3 ve 5.4'te yer alan sonuçlara kıyasla arttığı görülmektedir.

Hazırlanan banyo sonucunda elde edilen Co-P/Al_2O_3 katalizörünün Co/P oranı 2,47'dir. Yapıdaki Co/P oranı ilk banyoda hazırlanan Co-P katalizörüne kıyasla yaklaşık altı kat artmıştır. Çizelge 5.6 incelendiğinde yapıdaki Ni ve P bileşen oranının arttığı, Ni/P oranının ise 1,17 olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3'de bileşimleri verilen banyoda hazırlanan Ni-P katalizörünün Ni/P oranı nicel olarak daha düşük bir değer olmasına rağmen yapıda yer alan Ni ve P bileşenlerinin yüzeydeki oranları yenilenen banyo ile hazırlanan katalizörde daha yüksektir. Ayrıca çizelge 5.5 ve 5.6'da yenilenen banyo bileşimleri ile hazırlanan katalizörlerde Co ve Ni metallerinin kütlece yakın miktarda yüklendiği görülmektedir. Çizelge 4.3'de verilen banyoda hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan Co-P, Ni-P gibi yapıları inceleyebilmek için yürütülen XRD analizlerine ait grafikler ise şekil 5.3 ve şekil 5.4'de verilmiştir.

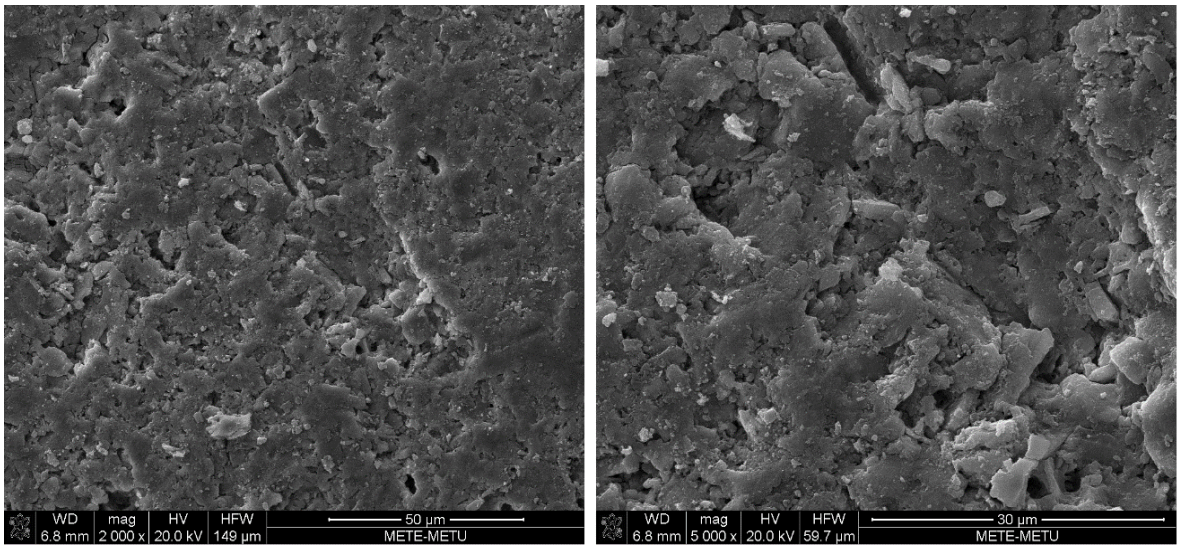


Şekil 5.3. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün XRD kırınım deseni ($^+$ α-Al_2O_3)

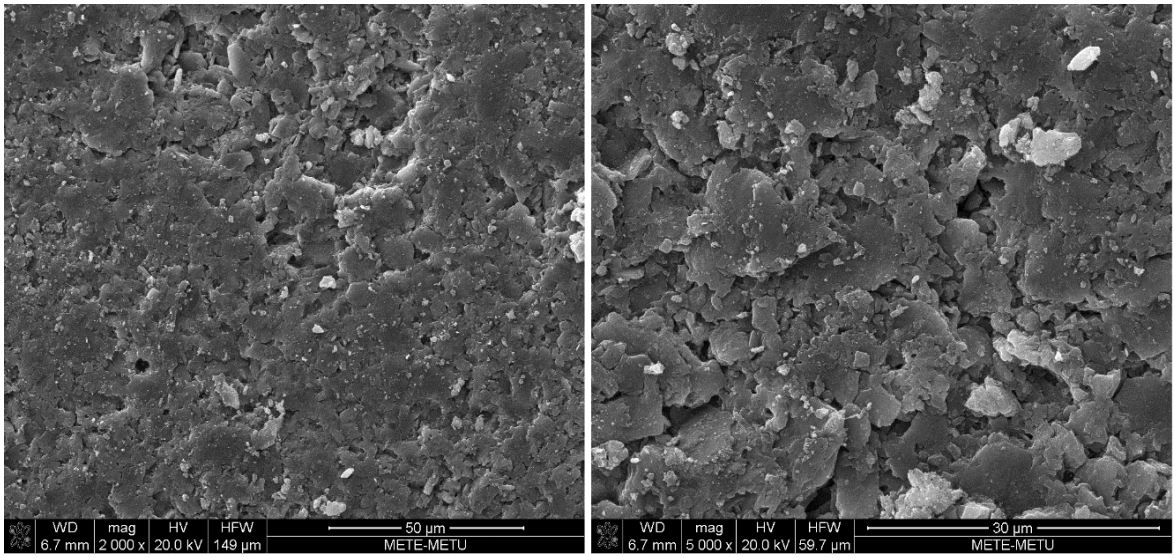


Şekil 5.4. Ni-P/Al_2O_3 katalizörünün XRD kırınım deseni ($^{+}$ α-Al_2O_3)

Şekil 5.3 incelendiğinde şekil 5.1'de ortaya çıkan Co piki yerine 47-48° arasında ve 76°'de Co pikleri görülmektedir (Bao, Beerman, Krishnan,2005, Barakat ve arkadaşları, 2009). Co-P yapısı ise 46° ve 36° arasında 2 yerde görülmüştür (Wei ve arkadaşları, 2019). Şekil 5.4'e bakıldığında ise 42-43° ve 55°'de Ni-P yapısı görülmüştür (Luo ve diğerleri,2015, Seifzadeh ve Holland, 2014). Ni ise 59°'de görülmektedir (Sene, Motta,2013). Çizelge 4.3'deki banyo kullanılarak hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğrafları resim 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.

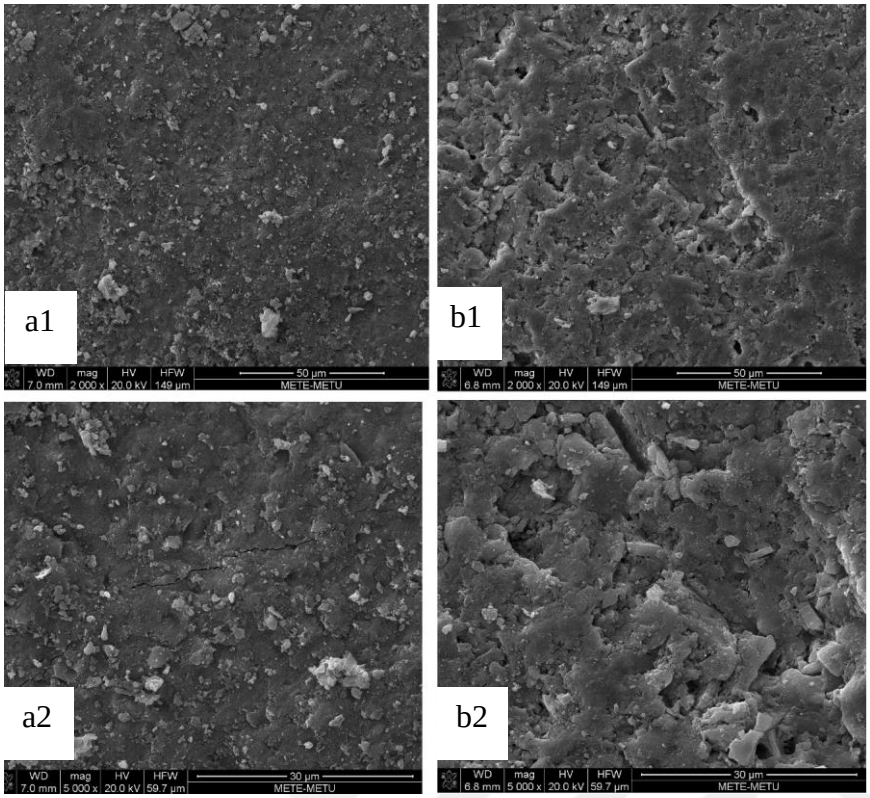


Resim 5.5. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün SEM fotoğrafları

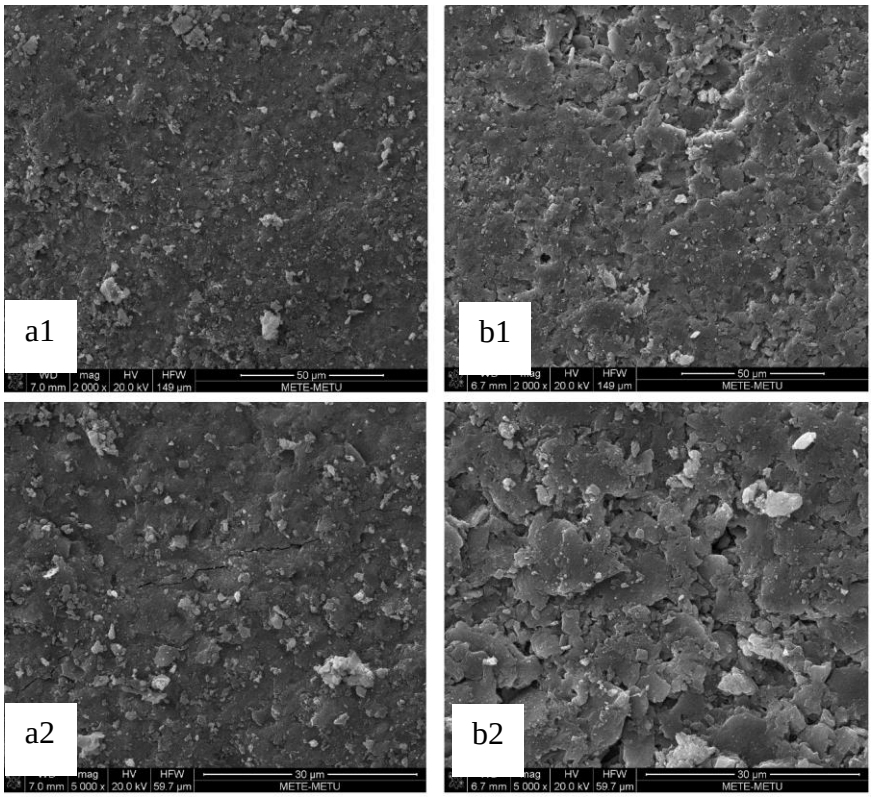


Resim 5.6. Ni-P/Al_2O_3 katalizörünün SEM fotoğrafları

Resim 5.5 ve 5.6 incelendiğinde Ni-P yüklü katalizörün yüzey yapısının Co-P yüklü katalizörün yüzey yapısına göre daha parçalı plakalar halinde olduğu görülmektedir. Co-P yüklü katalizörün daha yekpare ve homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3'de verilen banyoya göre uygulanan metal yükleme basamağında yüzeye yüklenen metal ve metal-fosfor yapılarının yüzeyde meydana getirdiği değişimleri daha rahat görebilmek amacıyla resim 5.7 ve 5.8'de aktifleştirme sonrası ve yükleme sonrası SEM fotoğraflarının bir kıyaslaması verilmiştir.



Resim 5.7. Desteğin aktifleştirme sonrası (a1), (a2) ve Co-P yüklemesi sonrası (b1), (b2) SEM fotoğrafları



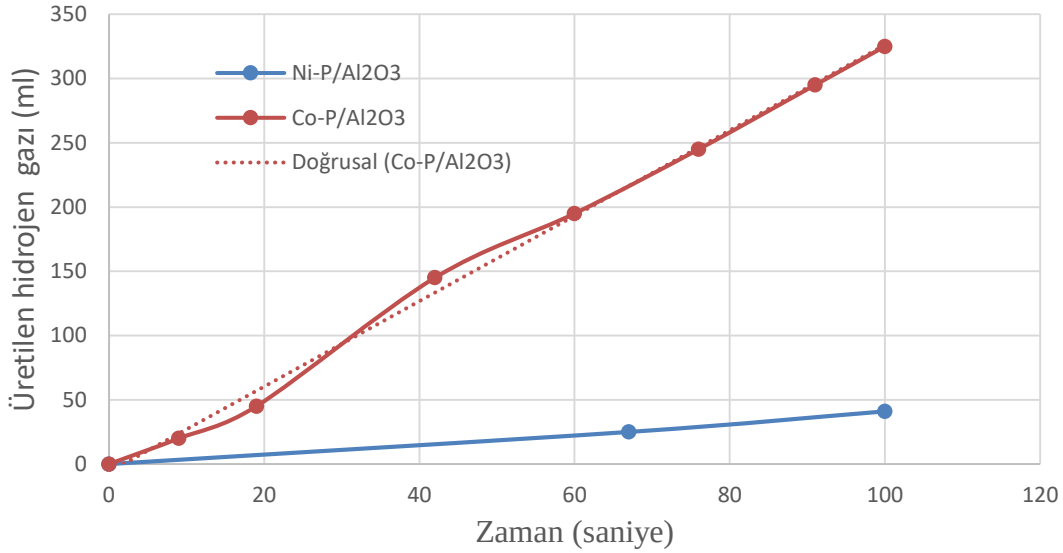
Resim 5.8. Desteğin aktifleştirme sonrası (a1), (a2) ve Ni-P yüklemesi sonrası (b1), (b2) SEM fotoğrafları

Resim 5.7 incelendiğinde aktifleştirilen yüzeyin sıkı bir yapısı olduğu, metal yükleme işleminden sonra bu yüzey yapısının değiştiği görülmektedir. Co, P ve Co-P yapıları yüzeyde geniş bir form halini alarak katman oluşturmuşlardır. Resim 5.8'de de aynı şekilde aktifleştirme sonrası görülen sıkı yapı, Ni-P yüklemesi sonrasında parçalı formların üst üste geldiği bir görünüm halini almıştır.

5.2. Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinde Farklı Katalizörlerin Performansının Değerlendirilmesi

Yürütülen çalışmada alumina destek malzemesi üzerine Ni-P ve Co-P yüklemesi yapılarak sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretmek amacıyla iki farklı katalizör sentezlenmiştir. İlk olarak çizelge 4.2'de verilen banyoda Co-P ve Ni-P katalizörleri ELP yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda yüzeye yüklenen metal miktarlarının düşük kaldığı tespit edilmiştir (Bkz. Çizelge 5.3 ve 5.4). Özellikle Co-P yüklü katalizörün Co miktarının kütlece % 0,33 gibi düşük olması sonucunda banyo bileşimi yenilenmiş ve çizelge 4.3'de görülen banyolar ile Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörleri hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonrasında hazırlanan katalizörlerin Co ve Ni yüklenme oranlarının birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Daha sonra yenilenen banyo ile hazırlanan katalizörler sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinde hidrojen üretimi için test edilmişlerdir. Hazırlanan çözeltilerde kullanılan sodyum borhidrür Merck firmasından temin edilmiştir. Şekil 5.5'te Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 katalizörlerinin hidrojen üretiminde gösterdikleri performansa yönelik bir grafik görülmektedir.



Şekil 5.5. Farklı katalizörlerle yürütülen $NaBH_4$'den katalitik hidrojen üretimi sonuçları (T= 40°C, akış hızı= 15 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu = 1 M, NaOH konsantrasyonu = % 10, katalizör miktarı= 4 g)

Yürütülen deneyde Co-P/Al_2O_3 katalizörü, Ni-P/Al_2O_3 katalizörüne göre daha yüksek hidrojen üretim performansı göstermiştir. Şekil 5.5 incelendiğinde katalizörlerin ürettiği hidrojen miktarları arasındaki farkın zamanla daha da açıldığı görülmektedir. Aynı miktarda $NaBH_4$ çözeltileri ile yürütülen çalışmada Ni-P/Al_2O_3 katalizöründen 41 ml hidrojen üretilirken bu değer Co-P/Al_2O_3 katalizöründe 325 ml olarak ölçülmüştür. Literatürde Co ve Ni katalizörlerinin her ikisi için de yüksek hidrojen üretim miktarına dikkat çekilmesine rağmen çalışmamızda aralarındaki fark yüksek çıkmıştır. Bu durumun sebeplerinden birinin çizelge 5.5'te görüldüğü gibi yüzeyde kalan Pd bileşeninin olabileceği düşünülmektedir. Co-P/Al_2O_3 katalizörünün yüzey yapısında kütlece % 9,36 Pd kalmış olması hidrojen üretim miktarını etkileyebilir. Çünkü hali hazırda saf paladyum katalizörler oldukça iyi bir hidrojen üreticisidirler fakat pahalı olmaları tercih edilmeleri önündeki en büyük engellerden biridir.

Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile Ni-P/Al_2O_3 katalizörü arasında meydana gelen hidrojen üretim miktarı farkının bir diğer sebebinin de yüzey bileşenleri oranı olabileceği düşünülmektedir. Çizelge 5.6 incelendiğinde P miktarının Ni-P katalizörü yapısında yüksek olduğu görülmektedir. Sodyum borhidrürden hidrojen elde etmeye yönelik araştırılan katalizörlerde yüzeye yüklenen bileşenlerin oranlarının önemli olduğu belirtilmektedir. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada farklı Co/P oranlarında sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim performansları kıyaslanmıştır.

Araştırmada elde edilen katalizörlerin Co/P oranları kütlece 8,6; 11,52; 18,72 ve 14,36'dır. Araştırma kapsamında sentezlenen katalizörlerden en yüksek hidrojen üretim performansı kütlece Co/P oranı 18,36 olan katalizörden elde edilmiştir (Wang ve arkadaşları, 2016). Aynı şekilde Ni-P katalizöründe de bileşen oranları önemli olmaktadır. Çizelge 5.6 incelendiğinde yüklenen nikel ve fosfor miktarlarının birbirine yakın olduğu ve Ni/P oranının yaklaşık 1,2 olduğu görülmektedir. Co-P/Al_2O_3 katalizöründe ise bu oranın yaklaşık 2,5 olduğu çizelge 5.5'te görülmektedir. Bu sebeple Ni-P/Al_2O_3 katalizörü yapısında nikel bileşeni miktarına karşılık yer alan fosfor miktarının Ni metal bölgelerinin aktivitesini baskılamış olabileceği düşünülmektedir.

5.3. Çeşitli Parametrelerin Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Hidrolizinden Hidrojen Üretimine Etkisi

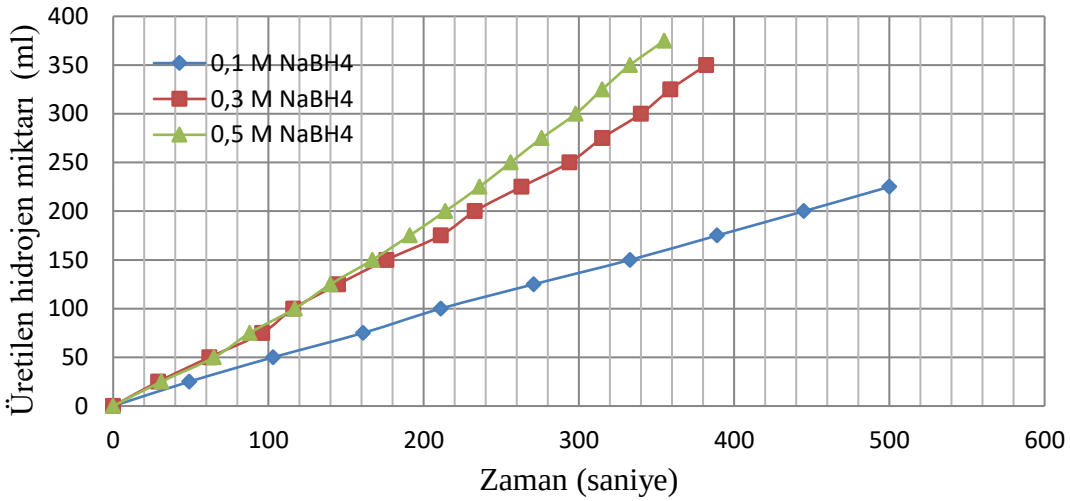
Çizelge 4.3'de verilen banyo ile hazırlanan Co-P ve Ni-P yüklü katalizörler 40°C'de kütlece %10 NaOH içeren 1 M $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde test edilmiştir. Yapılan deneylerde Co-P yüklü katalizörün Ni-P yüklü katalizörden çok daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. 4 g katalizör varlığında yürütülen deneylerde aynı miktar $NaBH_4$ çözeltisinden Co-P katalizörü ile çok daha fazla hidrojen üretilebilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki bölümünde sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinde çeşitli parametrelerin hidrojen üretimine etkisi değerlendirilmiştir. Söz konusu parametre çalışmalarına performansından dolayı Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile devam edilmiştir. Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretimine yönelik çalışılan parametreler sırasıyla;

- $NaBH_4$ konsantrastonu,
- NaOH konsantrasyonu
- Sıcaklık
- Akış hızı
- Tekrar kullanım performansı'dır.

Parametre çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

$NaBH_4$ konsantrasyonu etkisi

Çalışmanın bu aşamasında farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızına etkisini incelemek için deneyler yürütülmüştür. Deneyler 0,1 M, 0,3 M ve 0,5 M $NaBH_4$ çözeltileri ve Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6 'da farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında elde edilen hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

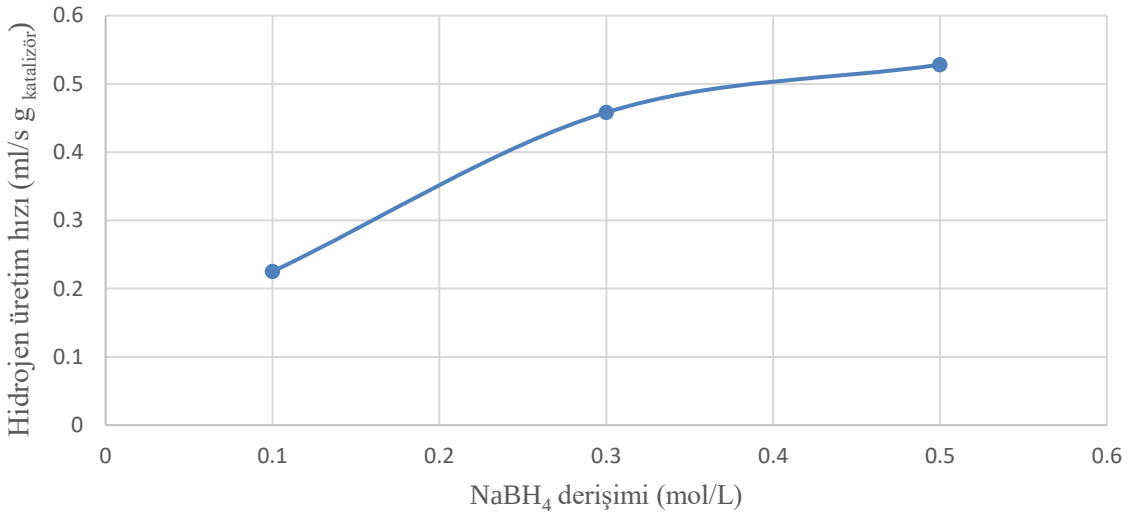


Şekil 5.6. Farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında hidrojen üretimi sonuçları (T= 40°C, akış hızı= 5 ml/dk., NaOH konsantrasyonu = % 10, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.6 incelendiğinde 0,3 M ile 0,5 M'lık çözeltilerin hidrolizinden elde edilen hidrojen miktarlarının deneyin başlangıcında birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. 140. saniyeden itibaren 0,5 M'lık çözeltiye ait olan sonuçlar daha yüksek bir eğri göstermesine rağmen iki konsantrasyon arasında önemli bir farklılık olmamıştır. Fakat çözelti konsantrasyonu 0,1 M'dan 0,3 M'a çıktığında üretilen hidrojen miktarı arasında bariz bir fark dikkat çekmektedir. Genel olarak elde edilen hidrojen üretim miktarları incelendiğinde teoride 1 g $NaBH_4$ kullanılarak hazırlanan çözeltiden 2,4 L hidrojen üretimi gerçekleşmesi beklenmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda elde edilen bu oranda hidrojen üretimi yapılamadığı görülmektedir.

Bu doğrultuda çalışmamızda kullandığımız 0,5 M $NaBH_4$ çözeltisinden teorik olarak beklenen hidrojen üretimi 9 L iken şekil 5.6 incelendiğinde 0,5 M $NaBH_4$ çözeltisinden elde edilen hidrojen miktarı 375 ml'dir.

Şekil 5.7'de farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında elde edilen hidrojen üretim hızları verilmiştir.

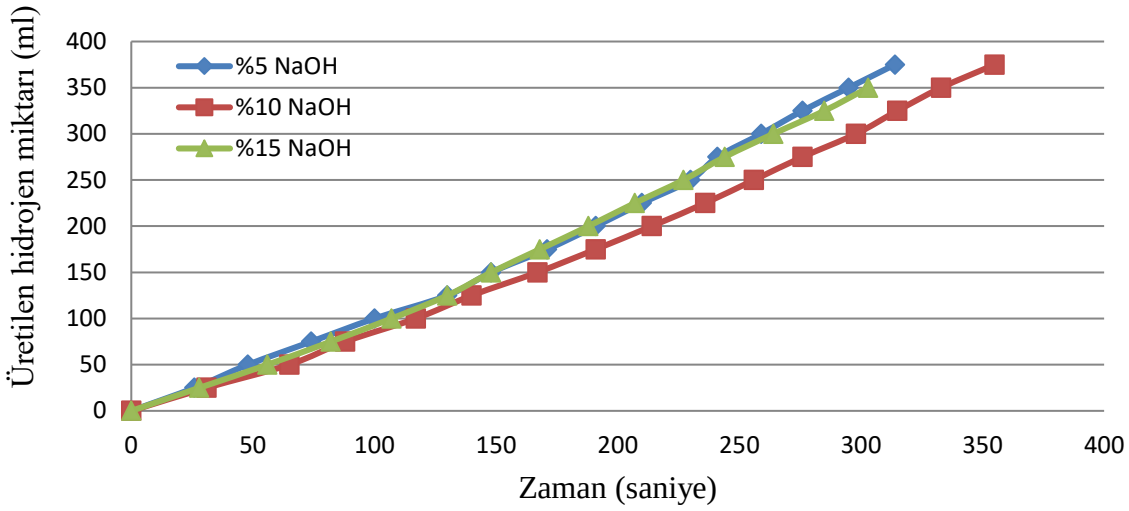


Şekil 5.7. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi (T= 40°C, akış hızı= 5 ml/dk., NaOH konsantrasyonu = % 10, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.7 incelendiğinde 0,1 M $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinden elde edilen hidrojen üretim hızı 0,23 ml/s g $_{katalizör}$ iken aynı koşullarda 0,3 M çözeltiden elde edilen değer 0, 46 ml/s g $_{katalizör,}$ 0,5 M çözeltiden elde edilen değer 0,53 ml/s g $_{katalizör}$'dür. $NaBH_4$ konsantrasonu 0,1 M'dan 0,3 M değerine 3 kat arttırıldığında elde edilen hidrojen üretim hızının yaklaşık olarak 2 kat arttığı görülmektedir. 0,3 M'dan sonraki $NaBH_4$ artışında ise hidrojen üretim hızındaki artışın düştüğü görülmektedir. Sodyum borhidrürün düşük konsantrasyonlarında daha iyi hidrojen üretim performansı elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü sodyum borhidrür konsantrasyonu arttıkça çözeltinin viskozitesi artmakta ve bu da çözelti içindeki kütle transferini düşürmektedir (Amendola ve arkadaşları, 2000).

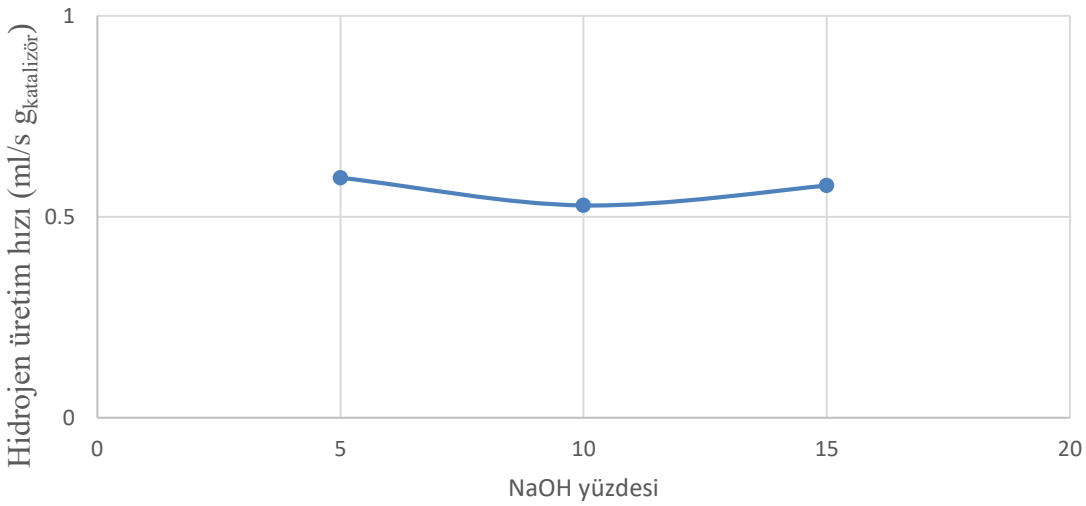
NaOH konsantrasyonu etkisi

$NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizi ile hidrojen üretiminde NaOH konsantrasyonu önemli bir parametredir. Yaptığımız çalışmada NaOH etkisini gözlemlemek için 0,5 M $NaBH_4$ çözeltisi kütlece % 5, % 10 ve % 15 NaOH içerikleriyle hazırlanmış ve 40°C'de Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile hidrojen üretimi için test edilmiştir. Yapılan çalışmaya ait sonuçlar şekil 5.8'de gösterilmektedir.



Şekil 5.8. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim miktarına etkisi (T= 40°C, akış hızı= 5 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, katalizör miktarı= 2 g)

NaOH, $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde bir nevi katalizör görevi görmektedir. OH^- iyonu reaksiyon basamağında bulunduğundan NaOH miktarının artması H_2 üretimini desteklemektedir. Fakat NaOH derişimi belli bir seviyenin üstüne çıktığında yan ürün olarak oluşan $NaBO_2$'nin çözünürlüğü çözelti içinde azalabilir ve $NaBO_2$ katalizörlerin üstüne çökerek katalizörün etkinliğini azaltabilir. Bu yüzden optimum NaOH konsantrasyonu $NaBH_4$ çözeltisinden katalitik hidrojen üretme çalışmalarında önemli bir parametredir. Şekil 5.8 incelendiğinde farklı konsantrasyonlarda NaOH içeren çözeltilerden elde edilen hidrojen miktarlarının özellikle başlangıçta nerdeyse aynı olduğu görülmektedir. İlerleyen zamanlarda ise % 5 ve % 15 NaOH içeren çözeltiler deney boyunca birbirlerine yakın değerler vermeye devam etmelerine rağmen % 10 NaOH içeren çözelti nispeten daha düşük bir hidrojen üretim eğrisi vermektedir. Şekil 5.9'da farklı NaOH konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızına etkisini gösteren grafik verilmiştir.

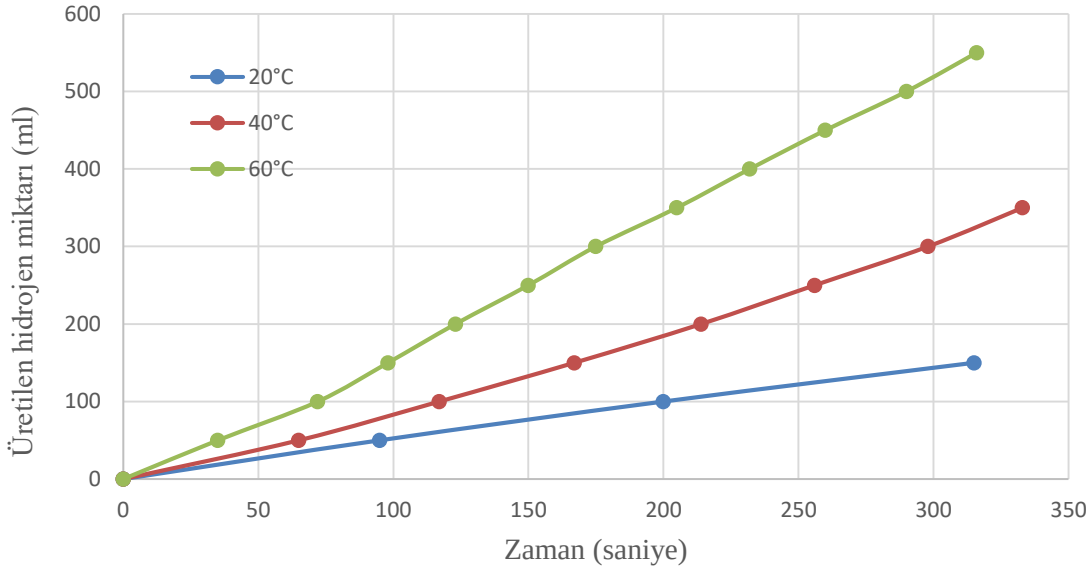


Şekil 5.9. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi (T= 40°C, akış hızı= 5 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, katalizör miktarı= 2 g)

NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisinin gösterildiği şekil 5.9 incelendiğinde % 10 NaOH konsantrasyon değerinde hidrojen üretim hızının düştüğü, % 15 NaOH değerinde ise bu değerin tekrar yükseldiği görülmektedir. Genel olarak % 5 ,% 10 ve % 15 NaOH konsantrasyon değerleri incelendiğinde elde edilen hidrojen üretim hızları arasındaki farkın düşük kaldığı görülmektedir. Amendola ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada düşük $NaBH_4$ konsantrasyonlarında NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde etkili bir parametre olmadığından bahsedilmiştir (Amendola ve arkadaşları, 2000). Bu durum NaOH'un kullanışsız olduğu anlamına gelmez. NaOH yokluğunda $NaBH_4$ hidrolizi oldukça yavaş ve sürekli olarak gerçekleşmektedir. NaOH hidrojen üretim hızını arttırmakla kalmaz stabilite sağlayarak çözeltinin kullanım ömrünü de uzatır. Bunun için faydalı olacak aralıkta NaOH konsantrasyonu yeterli olmaktadır. NaOH'un artan derişimlerinde ise NaOH'dan gelen iyonların su ile güçlü bir kompleks oluşturmasından dolayı $NaBH_4$'ün hidroliz için ihtiyaç duyduğu serbest su iyonlarının düşüş göstermesi sebebiyle hidrojen üretim hızı etkilenebilmektedir (Amendola ve arkadaşları, 2000). Çalışmamızda NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerinde etkin bir parametre olmadığı görülmüştür.

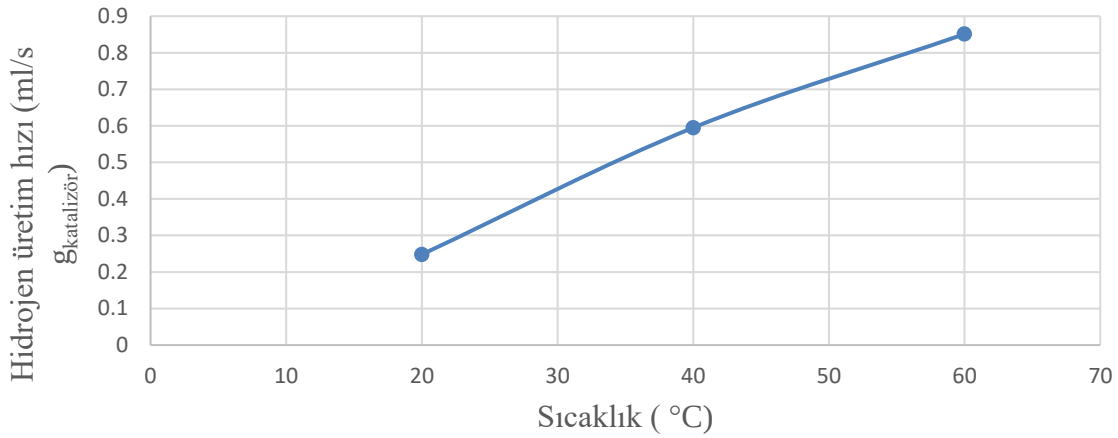
Sıcaklık etkisi

Çalışmada, sıcaklığın katalizör etkinliği ve hidrojen üretimi üzerine etkisinin önemli olacağı düşünülerek 20°C, 40°C ve 60°C'de $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi deneyleri yürütülmüştür. Şekil 5.10'da sıcaklığın hidrojen üretim miktarına etkisinin gösterildiği grafik verilmiştir.



Şekil 5.10. $NaBH_4$ çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen miktarı (Akış hızı= 5 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, NaOH konsantrasyonu = % 5, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.10 incelendiğinde sıcaklığın söz konusu çalışma için önemli bir parametre olduğu görülmektedir. 20°C'de oldukça düşük olan hidrojen üretimi her sıcaklık değişiminde önemli oranda artmıştır. Hidroliz deneyinin başlamasından itibaren 200 s sonra aynı şartlarda 20°C'de elde edilen hidrojen üretim miktarı 100 ml, 40°C'de elde edilen hidrojen miktarı 180 ml iken 60°C'de elde edilen miktar 340 ml hidrojen gazıdır. Şekil 5.11'de sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkisi görülmektedir.

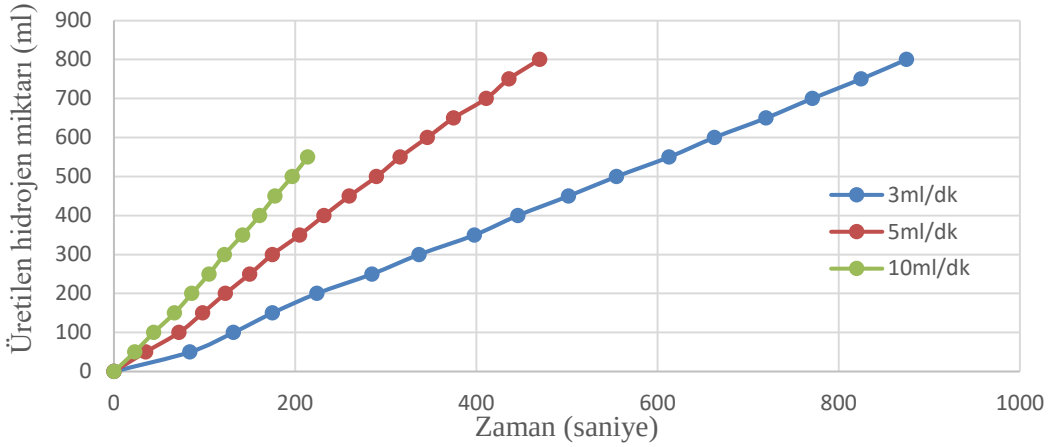


Şekil 5.11. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkisi (Akış hızı= 5 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, NaOH konsantrasyonu = % 5, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.11 incelendiğinde sıcaklıkla birlikte hidrojen üretim hızının yaklaşık lineer bir artış gösterdiği görülmektedir. 60°C'de yürütülen hidroliz deneyinde hidrojen üretim hızı 0,85 ml/s $g_{katalizör}$ olarak elde edilmiştir.

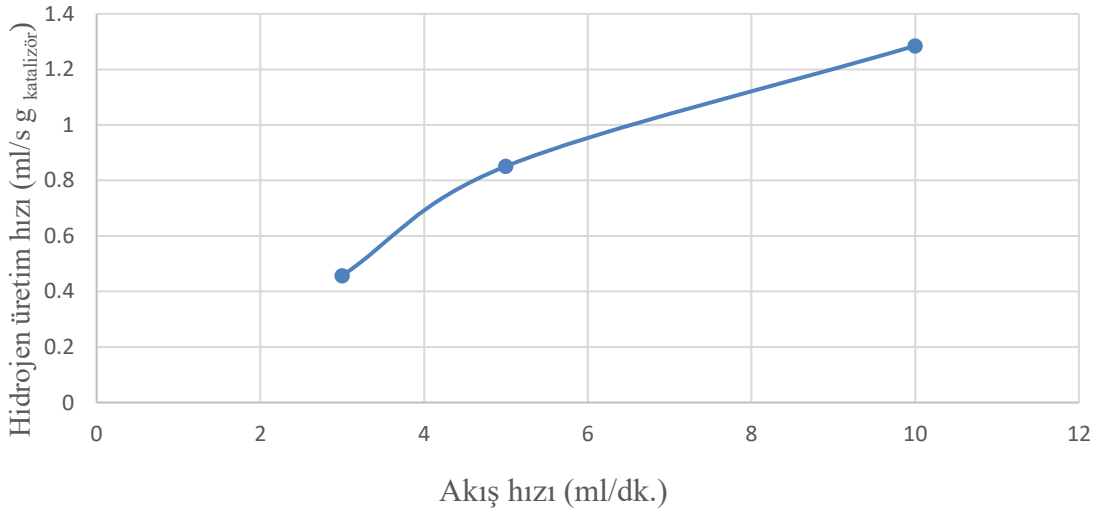
Çözelti akış hızının etkisi

Çalışmada hidrojen üretiminin, $NaBH_4$ çözeltisinin akış hızıyla ilişkisi incelenmiş ve 3 farklı akış hızı ile çalışılarak hidrojen üretim performansları karşılaştırılmıştır. Şekil 5.12'de 3 ml/dk., 5ml/dk. ve 10 ml/dk. hızlar ile reaktöre gönderilen sodyum borhidrür çözeltisinden zamana karşı alınan hidrojen üretim miktarları verilmiştir.



Şekil 5.12. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde farklı akış hızlarının hidrojen üretimine etkisi (T=60°C, $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, NaOH konsantrasyonu = % 5, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.12 incelendiğinde aynı reaksiyon süresine denk gelen zamanda (Örn: 200. saniyede) 10 ml/dk. akış hızı ile çalışılan çözeltiden elde edilen hidrojen miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat aynı miktar çözelti ile yürütülen deneylerde düşük akış hızlarında katalizör ve çözeltinin temas süresi artmış olduğundan toplam üretilen hidrojen miktarının arttığı görülmüştür. 10 ml/dk. akış hızı ile yürütülen deneyde elde edilen hidrojen miktarı 550 ml iken, 3ml/dk. akış hızında bu değer 800 ml H_2 gazıdır. Şekil 5.13'te çözelti akış hızının hidrojen üretim hızına etkisini gösteren grafik verilmiştir.

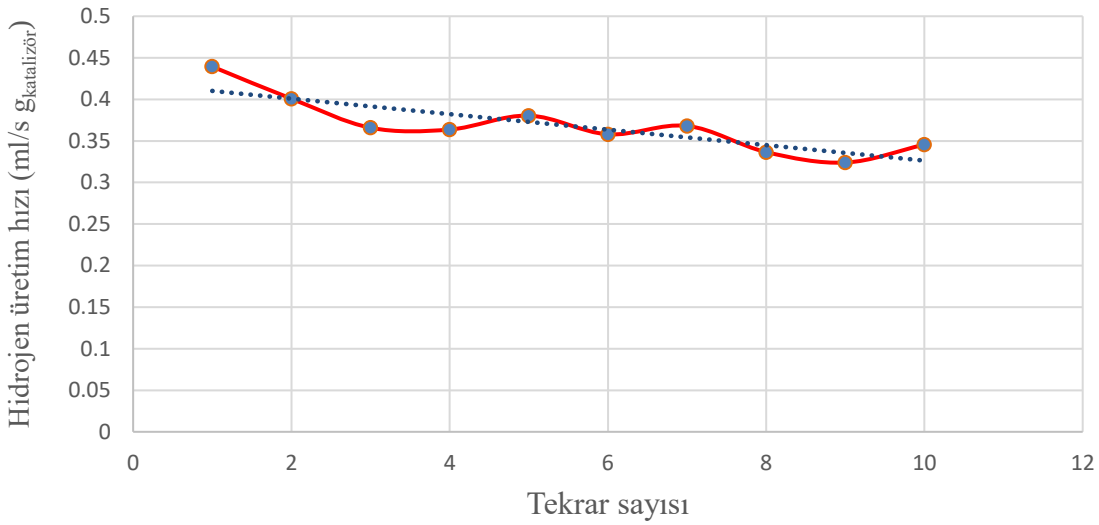


Şekil 5.13. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde akış hızının hidrojen üretim hızına etkisi (T=60°C, $NaBH_4$ konsantrasyonu = 0,5 M, NaOH konsantrasyonu = % 5, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.13 incelendiğinde akış hızı arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir. 3 ml/dk. çözelti akış hızında elde edilen hidrojen üretim hızı 0,46 ml/s $g_{katalizör}$ iken bu değer 5 ml/dk. akış hızında 0,85 ml/s $g_{katalizör}$, 10 ml/dk. akış hızında ise 1,29 ml/s $g_{katalizör}$'dür.

Katalizörün tekrarlı kullanımında gösterdiği performans

Çalışma kapsamında hazırlanan Co-P/Al_2O_3 katalizörünün dayanıklılığını ve kullanım ömrünü incelemek amacıyla tekrar deneyleri yürütülmüştür. Tekrar deneylerinde 10 adet aynı özelliklerde $NaBH_4$ çözeltisi hazırlanmış ve reaktör içerisinde bulunan katalizörle arka arkaya reaksiyona sokulmuştur. Bu kapsamda yürütülen her bir deneye karşılık elde edilen hidrojen üretim hızına ait sonuçların gösterildiği grafik şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.14. $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde Co-P/Al_2O_3 katalizörünün tekrar kullanım performansı (T=40°C, akış hızı=5 ml/dk., $NaBH_4$ konsantrasyonu= 0,5 M, NaOH konsantrasyonu = % 5, katalizör miktarı= 2 g)

Şekil 5.14 incelendiğinde tekrar sayısı arttıkça hidrojen üretim hızının azalan bir eğri verdiği görülmektedir. Çalışmalar sırasında elde edilen verilerde yaşanan dalgalanmaların deneysel hata olduğu düşünülmektedir. 10. tekrarda yükselişe geçen katalizör performansı deneysel hata kapsamında ihmal edilecek olursa, tekrar deneyleri sonuçlarına göre Co-P/Al_2O_3 katalizörü 9. kullanımda ilk performansının % 73,86 'si performans göstermiştir. Bu sonuç 2015 yılında Wang ve arkadaşları tarafından üretilen Co-Ni-Mo-P/γ-Al_2O_3 katalizörü performansıyla kıyaslandığında umut vericidir.

Söz konusu çalışmada ELP tekniğiyle hazırlanan Co-Ni-Mo-P/γ-Al_2O_3 katalizörü 5. kullanımdan sonra ilk performansının % 80'nini korumuştur (Wang ve arkadaşları, 2015).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada sodyum borhidrürün alkali çözeltisinden H_2 üretimi amacıyla Co-P/Al_2O_3 ve Ni-P/Al_2O_3 ELP yöntemi ile üretilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda daha yüksek performans gösteren Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile parametre çalışmaları yürütülmüştür. Bu kapsamda hidrojen üretimini etkileyeceği düşünülen $NaBH_4$ derişimi, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve akış hızı gibi parametre çalışmaları daha iyi performans gösteren Co-P/Al_2O_3 katalizörü ile yürütülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Alumina destek malzemesi üzerine Co-P ve Ni-P yüklemesi yapmak için hazırlanan banyolarda kullanılan indirgen madde ve metal tuzu miktarı, elde edilen metal yükleme miktarını önemli oranda etkilemiştir.
- $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretiminde Co-P/Al_2O_3 katalizörü Ni-P/Al_2O_3 katalizöründen daha iyi bir performans göstermiştir.
- Çözeltide $NaBH_4$ derişiminin artmasıyla hidrojen üretim hızı artmıştır.
- Yapılan çalışmada NaOH konsantrasyonu etkili bir parametre olmamıştır.
- Sıcaklık arttıkça $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretim hızı artmıştır.
- Akış hızının hidrojen üretim hızında etkili olduğu gözlenmiş ve akış hızı arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı gözlenmiştir.
- Sentezlenen Co-P/Al_2O_3 katalizörü 9. kullanımından sonra ilk performansının yaklaşık % 74'ünü korumuştur.

Bundan sonra yürütülecek çalışmalarda;

- Kobalt ve fosforun yanına molibden eklenerek Co-P-Mo /Al_2O_3 katalizörü üretilebilir. Mo, W, Cr gibi metaller bir atomik bariyer gibi davranır ve yüklenen katalizörün tek noktada birikmesini engeller böylelikle daha iyi yüzey kaplaması ve daha iyi bir hidrojen üretim performansı elde edilebilir.
- Çalışmamızda kullandığımızı alumina destek malzemesinde zaman zaman kopmalar meydana gelmiştir. Bu sebeple fiziksel olarak daha dayanıklı bir malzeme destek malzemesi olarak seçilebilir.
- Bakır levha üzerine elektro kaplama ile Co-P katalizörü hazırlanabilir ve sonuçlar çalışmamız ile kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Jangua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J. and Binder M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using agueous borohydride solution and Ru catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.

Bao. Y., Beernan, M. and Krishnan, K. (2005). Controlled crystalline structure and surface stability of cobalt nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 109, 15, 7220-7222.

Barakat, N., Kim B., Park, S., Jo, Y., Jung, M. And Kim, H. (2009). Cobalt nanofibers encapsulated in a graphite shell by an electrospinning process. *Journal of Materials Chemistry*, 39.

Chou, C., Hsieh, C. And Chen, B. (2015). Hyrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni-Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts, *Energy*, 1-10.

Contreas C., Sugita, S., Ramos E., Torres, L. and Serrato, J. (2006). A new production method of submicron alümina powders. *The Azo Journal of Materials Online*, 2.

Ding, X., Yuan X., Jia, C., Ma, Z. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 11077-11084.

Figen, A. (2011). *Farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden, hidrojen depolama ortamı olarak metal borhidrür üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi*, Yayımlanmamış doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Guo F., Feng, Q., Dong, Z. And Ma, J. (2013). Electrodeposited amorphous Co-P catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Moleculer Catalysis A: Chemical*, 378: 273-278.

Hocevar S. And Summers, W. (2008). *Hydrogen Production* .Chapter 2, 15-79.

İnger, E., Tırıs, M., Özdemir, Z., Yaşar, İ., Bahar, T. ve San, F. (2017). Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu, *Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü,* ODTÜ, Ankara.

İnternet: Avcıoğlu, A. Yenilenebilir enerji kaynakları ve teknolojileri. URL: https://docplayer.biz.tr/60228047-Yenilenebilir-enerji-kaynaklari-ve-teknolojileri-dersi-13.html , Son erişim tarihi: 25/05/2019.

İnternet: Bilici U. Enerji taşıyıcısı sodyum borhidrür. URL: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/7ee0d0d4d5ef995_ek.pdf, Son erişim tarihi: 15/04/2019 .

Karapınar, E. (2008). *Alkali sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik hidrojen üretimi,* Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Li, Z., Wang, L., Zhang, Y. and Xie, G. (2016). Properties of Cu-Co-P/γ-Al_2O_3 catalysts for efficient hydrogen generation by hydrolysis of alkaline $NaBH_4$ solution. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42, 5749-5757.

Li, Z., Li, H., Wang, L., Liu, T., Zhang, T., Wang, G. and Xie, G. (2004). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohyride solution using supported amorphous alloy catalyst (Ni-Co-P/γ-Al_2O_3). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 14935-14941.

Liang, Y., Wang, P. and Dai, H. (2009). 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.

Liang, Z., Li, Q., Li, F., Zhao, S. and Xia, X. (2016). Hydrogen generation from hydrolysis of $NaBH_4$ based on high stable NiB/$NiFe_2O_4$ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy,* 42, 3971-3980.

Liu, C., Chen, B., Hsueh, C., Hsueh, C., Ku, J., Jeng, M. and Tsau, F. (2008). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydide using Ni-Ru nanocomposite as catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy,* 34, 2153-2163.

Luo, H., Leitch M., Behnamian, Y., Ma, Y. and Zeng, H. (2015). Development of electroless Ni-P/nano-WC composite coatings and investigation on its properties. *Surface and Coatings Technology*, 22, 99-106.

Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 67,597-611.

Rakap, M., Kalu, E. and Özkar, S. (2011). Cobalt-nickel-phosphorus supported on Pd-activated TiO_2 (Co-Ni-P/Pd-TiO_2) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Alloys and Compounds,* 509, 7016-7021.

Seifzadeh, D. and Hollagh A. (2014). Corrosion resistance enhancement of AZ91D magnesium alloy by electroless Ni-Co-P coating and Ni-Co-;P-SiO_2 nanocomposite. *Journal of Material Engineering and Performance,* 23(11):4109-4121.

Sene, F. and Motta C. (2013). Synthesis and characterization of Ni-Mo filler brazing alloy for Mo-W joining for microwave tube technology. *Nuclear Energy Resource Institute,* 16 (2).

Sun H., Meng J., Jiao L., Cheng F. and Chen J. (2018). A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron hydrides. *Inorganic Chemistry Frontiers.*

Uysal D., Doğan, Ö. ve Uysal, B., (2015). *Kütahya-Tunçbilek linyitinin ve atık şlamın gazlaştırılması.* ULIBTK'15 20. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, Balıkesir.

Yang, J., Cheng, F., Liang, J. and Chen, J. (2010). 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.

Yılancı, A. (2008) *Güneş-hidrojenli bir sistemin kurulması ve performansının analizi*, Yayımlanmamış doktora tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Zhang, X., Zhao, J., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z. and Chen, J. (2009). Electroless-deposited Co-P catalysts for hydrogen generation generation from alkaline $NaBH_4$ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8363-8369.

Wang, Y., Shen, Y., Qi, K., Cao, Z., Zhang, K. and Wu, S. (2015). Nanostructured cobalt-phosphorous catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride solution. *Renewable Energy*, 89, 285-294.

Wei Y., Fu, J., Song, H., Zhang, B., Pi, C., Xia, L., Zhang, X., Gao, B., Zheng, Y. and Chu, P. (2019). N-doped TiO_2 nanotube arrays with uniformly embedded Co_xP nanoparticles for high- efficiency hydrogen evolution reaction. *Royal Society of Chemistry*, 9, 11676-11682.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARINAN, Ebru

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1987, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 555 335 08 21

e-mail : ebruarinan@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Anadolu Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu	Mühendis
2013-2014	Mekasan Metal Kaplama ve Kimya San T.	Üretim Pln. Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Arınan E., Doğan M., (2018). *Sodyum borhidrürden katalitik hidrojen üretimi için Co-P katalizörlerin hazırlanması*.13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Van.

Hobiler

Yüzme, trekking

GAZİ GELECEKTİR...

