



**ETİLENDİAMİN BİSBORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ
İÇİN KOBALT, NİKEL, BAKIR EMDİRİLMİŞ Al-SÜTUNLU KİL
KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

Batuhan GARİP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2024

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.

Batuhan GARİP

05/11/2024

ETİLENDİAMİN BİSBORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
KOBALT, NİKEL, BAKIR EMDİRİLMİŞ Al-SÜTUNLU KİL KATALİZÖR SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI
(Yüksek Lisans Tezi)

Batuhan GARİP

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2024

ÖZET

Sütunlu killer, adsorpsiyon ve katalitik uygulamalar için önemli potansiyele sahip mikro-mezo gözenekli malzemelerdir. Kil minerallerinin sütunlandırılması ile gözeneklilik iyileşir, termal kararlılık ve yüzey asitliği artar, katalitik özellikler gelişir. Sütunlu killerin katalizör desteği olarak kullanılarak yapısına metal yüklenmesi katalitik aktivitesini geliştirmektedir. Hidrojen, fosil yakıtların tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olmasından dolayı yakın gelecekte kullanımı için umut verici bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için aşılması gereken en önemli problem hidrojen depolama için verimli ve güvenli bir sistem geliştirme gerekliliğidir. Hidrojen depolama malzemeleri arasında gravimetrik ve hacimsel verimlilikler açısından hidrojen depolama kapasitesi yüksek, oda sıcaklığında hidrojen sağlayan kimyasal bor hidrürler en önemli kimyasal depolama malzemeleridir. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olan etilendiamin bisboran (EDAB) umut verici bir hidrojen sağlayıcısıdır ve son zamanlarda dehidrojenasyonu ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Bu çalışmada HB bentonit kili kullanılarak baz(OH)/metal oranı(Al) 2,0 olan ve 400°C’de kalsine edilmiş Al-sütunlu kil (Al-SK) sentezlenmiş, Al-SK yapısına kobalt, nikel, bakır metalleri ıslak emdirme yöntemi ile farklı metal kütlesi %/g Al-SK olacak şekilde tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XRD, XPS, TEM, Azot adsorpsiyon/desorpsiyon, FTIR ve TGA analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve katalitik aktiviteleri etilendiamin bisboranın hidrolizinde incelenmiştir. XPS ve XRD analizleriyle metallerin Al-sütunlu kil yapısına yerleştiği ve oksit formda oldukları belirlendi. Al-sütunlu kile metal yüklemesiyle katmanlar arası mesafenin birbirine yakın olduğu ve sütunlu kilin genel yapısının korunduğu gözlenmiştir. Al-sütunlu kilin yapısına metal yüklenmesiyle mikrogözenek hacim ve BET yüzey alanı değerlerinde azalma olmuş, ortalama gözenek çaplarında ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. FTIR analizi, oda sıcaklığında piridin adsorbe edilmiş numunelerde Bronsted ve Lewis asitliklerinin varlığını gösterdi ve piridin desorpsiyonundan sıcaklığın artmasıyla birlikte Bronsted asitliğine ait piklerde büyük bir azalma gözlenmezken, Bronsted-Lewis ve Lewis bölgelerine ait piklerde azalma görülmüştür. TGA analizi ile Al-SK yapısına metal yüklemenin termal kararlılığı arttırdığı belirlendi. EDAB’ın katalitik hidrolizinde bakır ilavesi hidrojen üretim miktarını artırmıştır. En iyi sonuçların Cu-Ni içeren katalizörde alındığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Sütunlu killer, bakır/kobalt/nikel yüklemeli alüminyum-sütunlu kil, karakterizasyon, katalitik hidroliz, etilendiamin bisboran
Sayfa Adedi : 100
Danışman : Doç. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU

SYNTHESIS OF COBALT, NICKEL, COPPER IMPREGNATED Al-PILLARED CLAY
CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATION BY HYDROLYSIS OF
ETHYLENEDIAMINE BISBORANE AND CHARACTERIZATION STUDIES

(M. Sc. Thesis)

Batuhan GARİP

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2024

ABSTRACT

Pillared clays are micro-mesoporous materials with significant potential for adsorption and catalytic applications. With the pillarization of clay minerals, preservation improves, thermal stability and surface acidity increases, catalytic properties improve. Metal loading into the structure of pillared clays by using them as catalyst support improves their catalytic activity. Hydrogen is a promising energy carrier to use in the near future due to the decreasing of fossil fuels and their effect on environmental pollution. The most important problem that must be overcome in order for hydrogen to be used in practical applications is the need to develop an efficient and safe system for hydrogen storage. Among hydrogen storage materials, chemical boron hydrides, which have high capacity of hydrogen storage in terms of efficiencies both in gravimetrically and volumetrically and provide hydrogen at room temperature, are the most important chemical storage materials. Ethylenediamine bisborane (EDAB), one of the chemical hydrogen storage materials, is a promising hydrogen provider, and studies on its dehydrogenation have recently gained importance. In this study, Al-pillared clay (Al-PILC) with a base (OH)/metal ratio (Al) of 2.0 and calcined at 400°C was synthesized using HB bentonite clay. Cobalt, nickel and copper metals were loaded into the Al-PILC structure in single, double and triple combinations by wet impregnation method with different metal mass %/g Al-PILC. The synthesized catalysts were characterized by XRD, XPS, TEM, N₂ adsorption/desorption, FTIR and TGA analyses, and their catalytic activities were examined in the hydrolysis of EDAB. From XPS and XRD analyses, it was determined that the metals were precipitated in the Al-PILC structure and were in oxide form. By loading metal into the Al-PILC, it was seen that the distance between the clay layers was close to each other and the general structure of the pillared clay was preserved. With the metal loading into the structure of Al-PILC, micropore volume and BET surface area values decreased, but no significant change was obtained in the average pore diameters. FTIR analysis showed the presence of Bronsted and Lewis acidities in samples adsorbed to pyridine at room temperature. No significant decrease in the Bronsted acidity peaks was observed with increasing temperature due to pyridine desorption, a decrease was observed in the peaks belonging to the Bronsted-Lewis and Lewis regions. By TGA analysis, it was determined that metal loading into the Al-PILC structure increased thermal stability. It was observed that the addition of copper by catalytic hydrolysis of EDAB increased the amount of hydrogen production. The best results were obtained in catalyst containing Cu-Ni.

Science Code : 91209

Key Words : Pillared clay, copper/cobalt/nickel impregnated aluminum-pillared clay, characterization, catalytic hydrolysis, ethylenediamine bisborane

Page Number : 100

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, deneyimleriyle beni yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU'na ve deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Hatice Begüm MURATHAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kil Mineralleri.....	3
2.2. Sütunlu Killer.....	4
2.3. Hidrojen Enerjisi	6
2.4. Hidrojen Depolama	7
2.5. Etilendiamin Bisboran	8
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
4. DENEYSEL YÖNTEM	15
4.1. Sentez Çalışmaları.....	15
4.1.1. Kil minerallerinin hazırlanması.....	15
4.1.2. Alüminyum sütunlu kil sentezi	16
4.1.3. Metal (Cu, Co, Ni) yüklemeli Al-sütunlu kil katalizörlerin sentezi.....	16
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	19
4.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	19
4.2.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	19

	Sayfa
4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	19
4.2.4. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	20
4.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	20
4.2.6. Fourier dönüşüm infrared spektrumları (FTIR)	20
4.3. Katalitik Hidroliz Deneyleri.....	21
4.3.1. Etilendiamin bisboran sentezi	21
4.3.2. Etilendiamin bisboranın katalitik hidrolizi.....	22
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
5.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)	25
5.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	28
5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	32
5.4. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	37
5.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	51
5.6. Fourier Dönüşüm İnfrared Spektrumları (FTIR)	53
5.7. Etilendiamin Bisboranın Katalitik Hidrolizi	61
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	69
EKLER.....	75
EK-1. Katalizör sentezinde kullanılan malzemelerin hazırlanması	76
EK-2. Katalitik hidroliz deneylerinde üretilen hidrojen miktarının hesaplanması.....	79
EK-3. XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi	80
EK-4. XPS analizi sonuçları	86
EK-5. TEM görüntüleri.....	87
EK-6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	90
EK-7. FTIR grafikleri	99
ÖZGEÇMİŞ	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri	7
Çizelge 2.2. Hidrojen depolama yöntemleri	8
Çizelge 3.1. HB kil örneğinin özellikleri	10
Çizelge 3.2. Etilendiamin bisboranın hidroliz çalışmaları	12
Çizelge 4.1. Sentezlenen katalizörler ve Al-SK yapısındaki oranları	17
Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerle yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	21
Çizelge 5.1. Sentezlenen Al-sütunlu killerin d_{001} değerleri	27
Çizelge 5.2. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin orbital bağlanma enerjileriyle yüzde (%) atom miktarları	30
Çizelge 5.3. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oksijensiz, karbonsuz orbital bağlanma enerjileriyle yüzde (%) atom miktarları	31
Çizelge 5.4. Al-SK örneklerin yüzey alanı değerleri	39
Çizelge 5.5. Al-SK örneklerin gözenek hacim değerleri	41
Çizelge 5.6. Al-SK örneklerin gözenek çap değerleri	42
Çizelge 5.7. Al-SK numunelerinin farklı dalga sayılarında elde edilen pikleri.....	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Montmorillonit kilinin yapısı.....	4
Şekil 2.2. Sütunlu kil üretimi mekanizması	5
Şekil 2.3. Alüminyum sütunlu kil yapısı	5
Şekil 2.4. Hidrojen üretimi ve kullanım alanları.....	6
Şekil 4.1. Al-sütunlu kil katalizör üretiminin deneysel akım şeması	18
Şekil 4.2. EDAB sentezi deney düzeneği	22
Şekil 4.3. Katalitik hidroliz deney düzeneği	23
Şekil 5.1. Sentezlenen Al-sütunlu kil numunelerinin 1,5-80° aralığında X-ışını kırınım desenleri	26
Şekil 5.2. Sentezlenen Al-sütunlu kil numunelerinin 1,5-10° aralığında X-ışını kırınım desenleri	27
Şekil 5.3. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin XPS grafikleri.....	29
Şekil 5.4. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için EDS spektrumları	36
Şekil 5.5. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu ₂ Co ₁ -Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	43
Şekil 5.6. Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	44
Şekil 5.7. Al-SK, CoNi-Al-SK, CoNi(%3)-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	45
Şekil 5.8. Al-SK örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	46
Şekil 5.9. Al-SK örneklerin V-t grafikleri	47
Şekil 5.10. Al-SK numunesinin HK (adsorpsiyon) (P/P ₀ <0,30)-BJH (desorpsiyon) (0,30<P/P ₀ <0,96) metotları gözenek boyutu dağılım grafiği.....	47
Şekil 5.11. Co-Al-SK (a), CuCo-Al-SK (b) ve Cu ₂ Co ₁ -Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) (P/P ₀ <0,30)-BJH (desorpsiyon) (0,30<P/P ₀ <0,96) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri.....	48

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Ni-Al-SK (a), CuNi-Al-SK (b) ve Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri.....	49
Şekil 5.13. CoNi-Al-SK (a), CoNi(%3)-Al-SK (b) ve CuCoNi-Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri	50
Şekil 5.14. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için TGA grafikleri	52
Şekil 5.15. Al-SK, Co(%3)-Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu ₂ Co ₁ -Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri.....	56
Şekil 5.16. Al-SK, Ni(%3)-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri.....	57
Şekil 5.17. Al-SK, CoNi(%3)-Al-SK, CoNi-Al-SK, Co ₂ Ni ₁ -Al-SK, Ni ₂ Co ₁ -Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri	58
Şekil 5.18. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu ₂ Co ₁ -Al-SK numunelerinin oda sıcaklığındaki piridin adsorpsiyonu ve 150-450°C aralığındaki piridin desorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları	59
Şekil 5.19. Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK, Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığındaki piridin adsorpsiyonu ve 150-450°C aralığındaki piridin desorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları	60
Şekil 5.20. Cu ₂ Co ₁ -Al-SK, Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin 60°C’de hidrolizi	61
Şekil 5.21. Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin 60°C ve 80°C’de hidrolizi	62
Şekil 5.22. Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK katalizörünün 80°C’de 0,05 g ve 0,08 g katalizör miktarıyla hidrolizi.....	63
Şekil 5.23. Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK katalizörünün 80°C’de 0,01 g ve 0,015 g EDAB kullanımıyla hidrolizi.....	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Co-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri.....	33
Resim 5.2. CuCo-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri.....	33
Resim 5.3. Ni-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri.....	34
Resim 5.4. CuNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri	34
Resim 5.5. CuCoNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri.....	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angstrom
Al	Alüminyum
Co	Kobalt
Cu	Bakır
d ₀₀₁	Katmanlar arası mesafe
E _a	Aktivasyon Enerjisi
eV	Elektron Volt
hkl	Miller indisi
K	Kelvin
M _A	Mol ağırlığı
mM	Milimolar
Ni	Nikel
P/P ₀	Kısmi basınç
rpm	Devir/dakika
S	Yüzey alanı
Si	Silisyum
T	Sıcaklık
θ	Bragg kırınım açısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

Al-SK	Alüminyum sütunlu kil
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller
BET	Branauer, Emmett, Teller

Kısaltmalar**Açıklamalar**

BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DRIFT	Diffüz Yansıtıcılı Kızılötesi Fourier Dönüşümü
EDAB	Etilendiamin bisboran
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HB	Hançılı Beyaz Bentonit
HK	Hovarth-Kawazoe
PILC	Pillared Intercalated Layered Clay
SEM	Scanning Electron Microscopy
SF	Saito-Foley
SK	Sütunlu Kil
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Devir Frekansı
TPD	Sıcaklık Programlı Desorpsiyon
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi ve enerji ihtiyacının artmasıyla katalizörlere olan gereksinim sonucu doğal malzemelerin gözeneklerini ve katalitik özelliklerini iyileştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Kil mineralleri doğal olarak bulunabilmesi, düşük maliyetli olmaları, yüksek kation değişim kapasitesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları ve tekrar kullanılabilir olmalarından dolayı çeşitli proseslerde kullanılmakta ve gelişen teknolojiyle yeni kullanım alanları keşfedilmektedir. Killerin çeşitli avantajlarının yanında homojen olmayan gözenek dağılımları, safsızlıklar içermesi, katalitik özelliğinin yeterli olmaması ve düşük termal kararlılığından dolayı katalizör ve katalizör desteği olarak kullanımında bazı kısıtlamalar vardır. Kil mineralleri kullanılarak gözenek yapısı ve katalitik özellikleri iyileştirilmiş malzeme üretimi ve katalitik uygulama alanlarının araştırılması önem kazanmıştır. Kil minerallerine çeşitli modifikasyon teknikleri ile düzenli gözenek boyutuna sahip, yüksek saflıkta, fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilmiş yeni kil ürünleri üretilmektedir. Killerin sütunlandırma, iyon yükleme ve asit ile aktifleştirme yöntemleri ile modifikasyonları yapılabilmektedir. Sütunlandırma yöntemiyle kil minerallerinin kimyasal özellikleri ve kristal yapısı korunabildiği için diğer yöntemlere göre sütunlandırma tercih edilmektedir. Sütunlandırma işleminde iyon değişimiyle kil katmanları arasına hacimli sütun elemanı yerleştirilir ve ısı etkisiyle yapıya bağlanması sağlanarak sütunlu kil elde edilir. Sütunlu killerin yapısına metal kaynaklarının yüklenmesiyle katalitik özellikleri geliştirilebilmektedir [1, 2].

Hidrojen, fosil yakıtların tükenmesi ve çevre kirliliğine sebep olmasından dolayı yakın gelecekte kullanımı için umut verici bir enerji taşıyıcıdır. Hidrojen üretiminde çeşitli kaynaklar ve teknolojiler kullanılmaktadır. Hidrojen düşük yoğunluklu olması ve birim enerji başına hacminin yüksek olmasından dolayı depolanmasında sıkıntılar olmaktadır. Hidrojenin pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için hidrojen depolama sisteminin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen depolama malzemeleri arasında gravimetrik ve hacimsel verimlilikler açısından hidrojen depolama kapasitesi yüksek, oda sıcaklığında hidrojen sağlayan kimyasal bor hidrürler en önemli kimyasal depolama malzemeleridir. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olan etilendiamin bisboran (EDAB) kütlece %11,4 hidrojen içeriğiyle umut verici bir hidrojen sağlayıcıdır [3].

Bu çalışmada katalizör, katalizör desteği ve adsorbent olarak kullanılabilecek Al-sütunlu kil üretimi gerçekleştirilmiş, elde edilen Al-sütunlu kil katalizör destek malzemesi olarak kullanılarak yapısına bakır, kobalt ve nikel kaynaklarının farklı kombinasyonlarda yüklenmesi ile katalitik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin XRD, XPS, TEM, Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, TGA ve FTIR analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve etilendiamin bisboranın hidrolizinde katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Sıcaklık, EDAB konsantrasyonu ve katalizör miktarının hidrojen üretimine etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

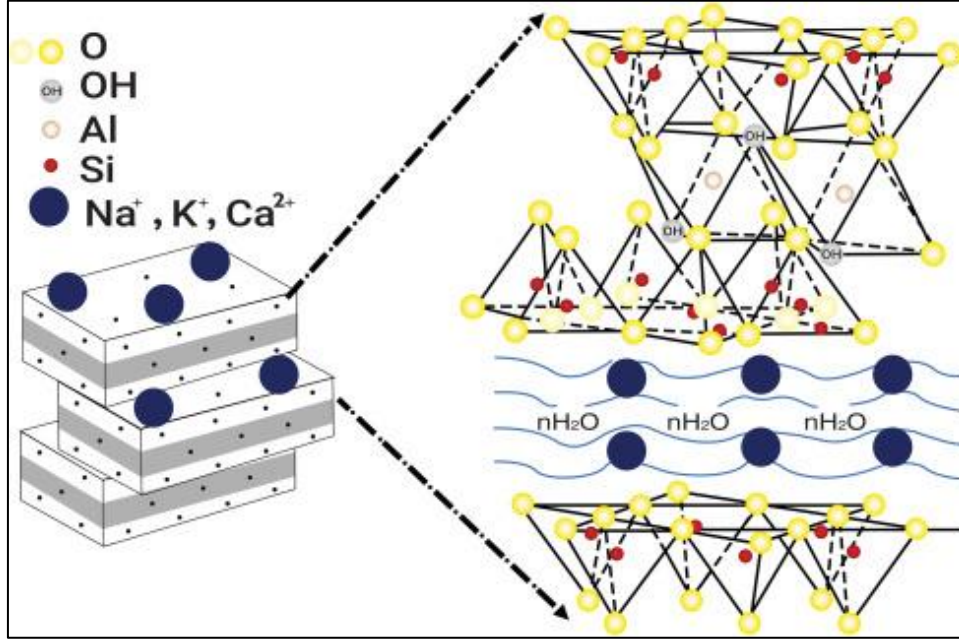
2.1. Kil Mineralleri

Kil mineralleri yapısında çoğunlukla silisyum, alüminyum, magnezyum, demir metallerini içeren, katmanlı yapıya sahip alümina silikat minerallerinden oluşan 0,02 mm'den küçük tane boyutlarında olan malzemelerdir [2]. Killerin gelişen teknolojiyle birlikte yeni kullanım alanları keşfedilmektedir. Killer adsorbent, katalizör destek malzemesi ve katalizör olarak son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil minerallerinin doğada rezervlerinin fazla olması, ucuz olmaları, yenilebilir olmaları, korozyon olmalarını, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmalarından dolayı katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılma avantajına sahiptir. Kil minerallerinin yüksek sıcaklıklara dayanıklı alümina silika yapısına sahip olmalarından ve yapısında asit merkezleri bulundurduklarından katalizör olarak tercih edilmektedir. Killer gözeneklilik, yüzeyde su emicilik, katyon değiştirme özelliğine sahip olmaları ve asit katalizör olarak kullanımından dolayı zeolitlere benzerlik göstermektedir [2, 4].

Kil mineralleri, dört oksijen atomunu ile merkezdeki silisyum (Si) atomunun düzgün dörtyüzlü yapıyı tetrahedral tabakasından (T) ve dört ya da altı oksijen atomu ile merkezdeki alüminyum (Al) atomunun düzgün sekizyüzlü yapıyı oktahedral (O) tabakalarından oluşur. Kristal yapıya sahip killer, 1:1 (T-O) iki katlı tabakalı ve 2:1 (T-O-T) üç katlı tabakalı olarak sınıflandırılırlar. Montmorillonit killer genişleyen yapıya sahip, üç katlı kristal yapıda olan simektit grubu kil minerallerindendir [5, 6]. Montmorillonit killerin tabakalarında Si-Al-Si şeklinde iki silika katmanı arasında bir alümina katmanı bulunur. Simektit grubu killerde katmanlar zayıf elektrostatik etkileşimle, hidrojen ve Van der Waals bağlarıyla birlikte bulunmasından dolayı montmorillonit killer şişme özelliğindedir. Montmorillonit killer negatif yüklü tabakalıdır ve tabakalardaki yük dengesinin sağlanması için K^+ , Ca^{+2} , Na^+ gibi küçük değişebilir katyonlar kil katmanlarının arasında bulunur. Değişebilir katyon Ca^{+2} olduğunda katmanlar arası uzaklık daha yüksek olmaktadır [1, 7]. Şekil 2.1'de montmorillonit kil minerallerinin yapısı görülmektedir.

Kil minerallerinin homojen olmayan gözenek dağılımları, sürekli gözenekliliğe sahip olmalarını, termal kararlılığın düşük olması ve katalitik özelliklerin yeterli olmaması gibi dezavantajları vardır. Killerin dezavantajlarının giderilmesi ve katalitik aktivitelerinin

artırılması için sütunlandırma, iyon yükleme ve asit ile aktifleştirme yöntemleri kullanılarak modifikasyonları yapılabilmektedir. Kil minerallerinin kristal yapısı ve kimyasal özellikleri sütunlandırma işlemi ile korunabildiği için diğer yöntemlere göre sütunlandırma tercih edilmektedir [1].

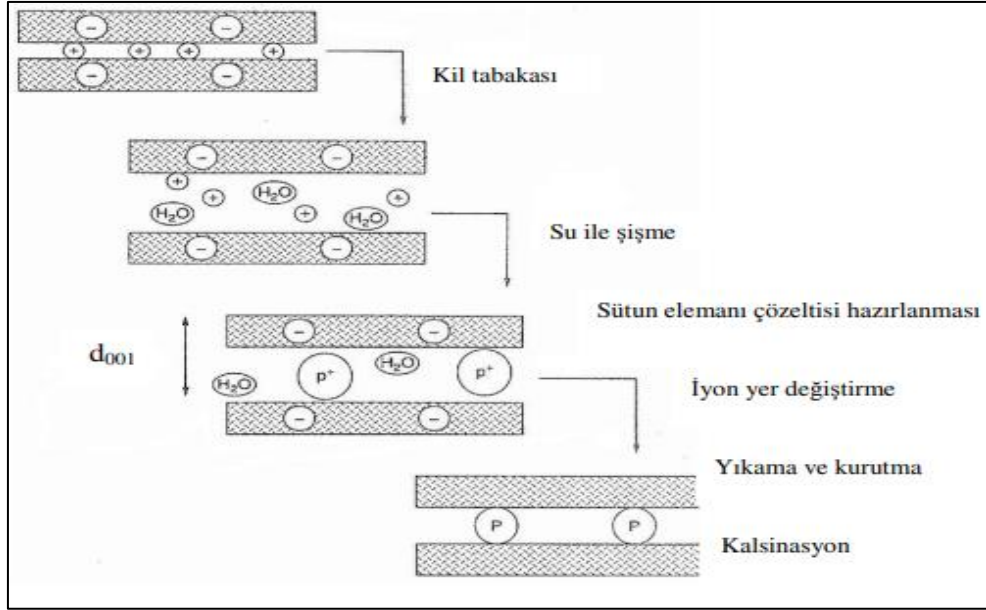


Şekil 2.1. Montmorillonit kilinin yapısı [8]

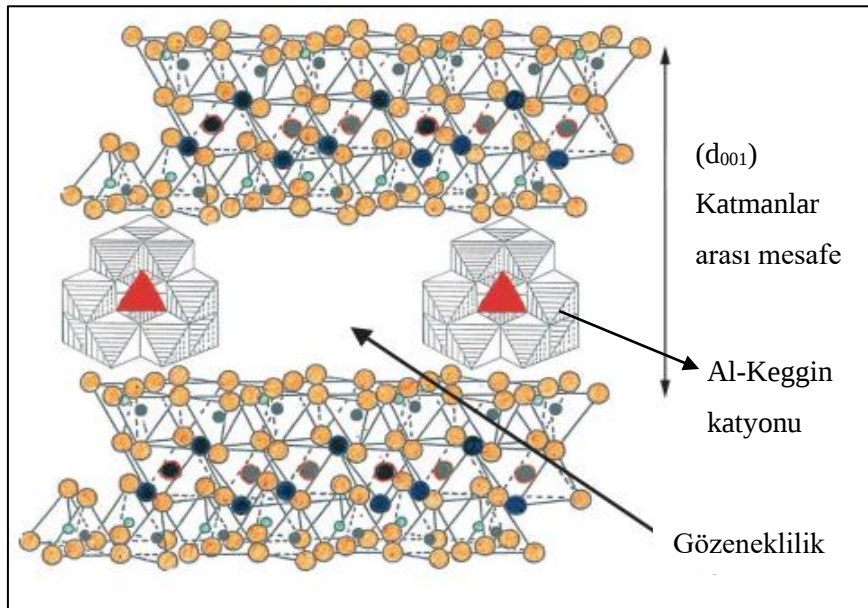
2.2. Sütunlu Killer

Sütunlandırma işlemiyle kilin gözenekli yapısı iyileştirilir, yapısal ve termal kararlılık artar ve katalitik özellikler gelişir. Sütunlu killer, montmorillonit gibi genişleyebilen yapıdaki kil minerallerinin su ile şişirilmesiyle ve katmanlar arasındaki değişebilir katyonlar ile daha büyük hacimli sütun elemanının yer değiştirmesiyle elde edilen kil malzemeleridir [1]. Sütunlu kil üretiminin ilk aşaması şişme özelliğine sahip uygun kil mineralinin seçilmesiyle katmanlar arasına su molekülleri yerleştirilerek tabakaların arasının açılmasıdır. Sonraki aşama sütun elemanlarının kil katmanları arasında bulunan Na^+ , Ca^{2+} gibi yer değiştirebilir katyonlar ile iyon değişiminin sağlanarak kil katmanları arasına sütun elemanının yerleşmesidir. Son aşama katmanlar arasındaki sütun elemanının ısı işlemiyle yapıya sabitlenmesidir (Şekil 2.2). Sütunlandırılmış kilin özellikleri seçilen kil tipi ve safsızlığı, sütunlandırma elemanı ve prosedürü, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler ile değişim göstermektedir. Sütun elemanı yapısının oluşumunda pH, baz/metal oranı, baz ekleme hızı, olgunlaştırma sıcaklığı ve süresi gibi parametreler etkilidir [9, 10].

Sütunlandırma işleminde Al, Fe, Ni, Cr, Cu, Ti, Zr, Mo, Mg, Si, B gibi polioksi katyonlar sütun elemanı olarak tercih edilmektedir [1]. Alüminyum katalitik olarak aktif ve termal olarak kararlı bir sütun elemanıdır. Kil katmanları arasına Alüminyum Keggin katyonu olarak yerleşir. Kalsinasyon işlemiyle Al-Keggin katyonu dehidrasyon ve dehidroksilasyona uğrayarak metal oksit formuna dönüşür ve sütun elemanı görevi görür (Şekil 2.3) [1, 10].



Şekil 2.2. Sütunlu kil üretimi mekanizması [11]

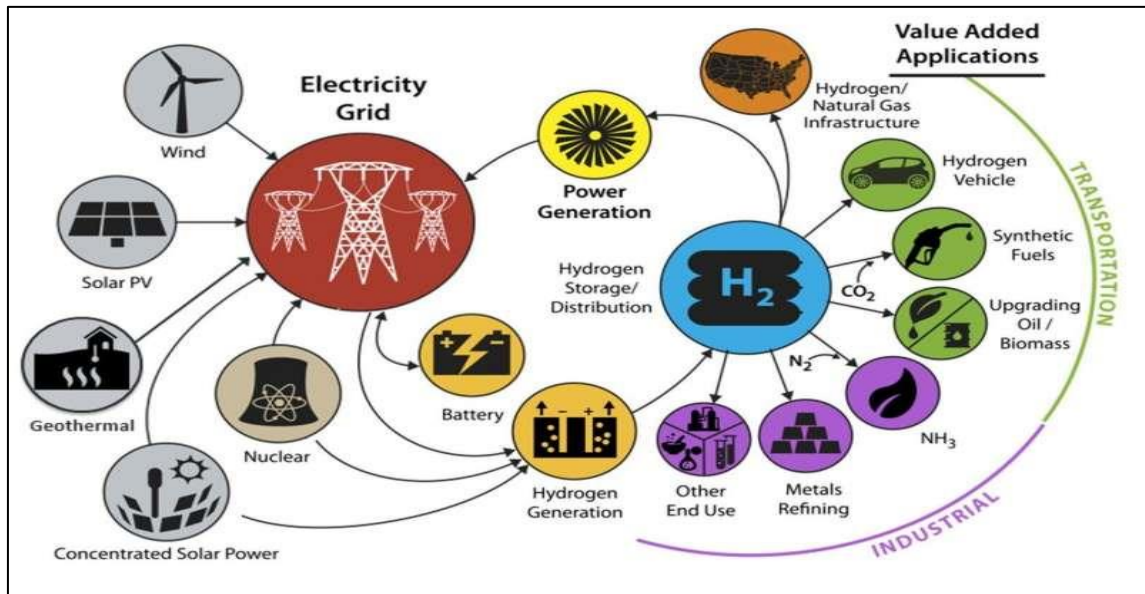


Şekil 2.3. Alüminyum sütunlu kil yapısı [1]

Sütunlu killerin katalitik özelliklerini geliştirmek için sütunlu kil yapısına metal emdirmesi yapılabilmektedir. Sütunlu kilin yapısına emdirme yöntemi ve ıslak emdirme yöntemi ile metaller gözeneklere yüklenebilirler. Islak emdirme yönteminde katalizör desteği üzerine belirli konsantrasyonlarda çözelti damlatılır ve sonra kurutulur. Bu yöntemle yıkama yapılmamaktadır ve bu metalin tamamen yüklenmesini sağlar [12].

2.3. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, renksiz, kokusuz, zehirsiz, yanıcı ve havadan daha hafif olarak doğada bileşikler halinde farklı formlarda bulunmaktadır. Hidrojen, oksidasyonu ile enerji veren yakıtların içinde kütlece en yüksek enerjiye sahip maddedir (alt ısı değer 120,7 MJ/kg, üst ısı değer 140,9 MJ/kg) [13]. Yüksek enerji içeriği ile hidrojen, yenilenebilir, yandığında sadece su açığa çıkaran, çevre dostu olmasından dolayı enerji taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin çeşitli üretim yöntemleri ve kullanım alanları vardır (Şekil 2.4). Hidrojenin üretilmesinde farklı kaynaklar ve teknolojik yöntemler bulunmaktadır (Çizelge 2.1). Hidrojen kömür, doğal gaz, petrol, biyokütle ve metanolden ısı ile; elektroliz ve güneş enerjisi ile suyun parçalanmasıyla; bakteri ve alglerden fotosentez yoluyla; borhidrürlerden hidroliz, alkoliz ve termoliz ile üretilebilmektedir. Hidrojen günümüzde en çok fosil yakıtlardan (petrol, doğal gaz ve kömür gibi) üretilmektedir. Fosil yakıtlarla hidrojen üretimi buhar reforming, gazlaştırma ve kısmi oksidasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir [13, 14].



Şekil 2.4. Hidrojen üretimi ve kullanım alanları [15]

Çizelge 2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri [16, 17]

Kaynak	Üretim Yöntemleri
Kömür	Gazlaştırma
Petrol ve Doğal Gaz	Buhar Metan Reforming Kısmi Oksidasyon Otothermal Reforming
Biyokütle	Piroliz
Su	Elektroliz
Biyolojik Süreçler	Direkt Biyofotoliz Dolaylı Biyofotoliz Sudan Gaza Çevrim Fotofermantasyon Karanlıkta Fermantasyon
Güneş Enerjisi	Fotovoltaik Fotoelektrokimyasal Fotobiyolojiksel Güneş Termal Enerji
Etanol-Metanol	Buhar Reforming
Borhidrürler	Hidroliz Alkoliz Termoliz
Atık Gaz Akımları	Kriyojenik Distilasyon Absorbsiyon-Adsorbsiyon Membran Separasyon

2.4. Hidrojen Depolama

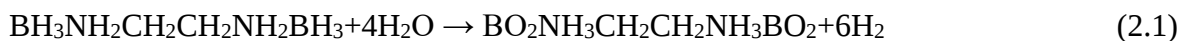
Hidrojenin üretilmesi gibi depolanmasına da gerek duyulmaktadır. Depolama uygulamasına bağlı olarak çeşitli hidrojen depolama sistemleri bulunmaktadır. Hidrojen düşük yoğunluklu olması ve birim enerji başına hacminin yüksek olmasından dolayı sıvılaştırılmış veya gaz olarak taşınmasında sorunlar olmaktadır. Hidrojenin gaz ve sıvı olarak tanklarda, fiziksel olarak karbon nanotüplerde ve kimyasal olarak metal hidrürler ve bor bazlı bileşiklerde depolanabilmesi gibi çeşitli depolama yöntemleri vardır (Çizelge 2.2) [18]. Sodyum borhidrür (NaBH_4), amonyak boran (NH_3BH_3), hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) ve etilendiamin bisboran ($(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$) gibi malzemeler içerdikleri yüksek hidrojen yüzdeleri ile önemli bor içerikli kimyasal depolama malzemeleridir [19].

Çizelge 2.2. Hidrojen depolama yöntemleri [14, 16]

Fiziksel Yöntemler	Kimyasal Yöntemler	Yer Altında Depolama
Sıvılaştırılmış Hidrojen Sıkıştırılmış Gaz Hidrojen Kriyojenik Sıkıştırılmış Hidrojen	Katı Halde Depolama; Metal Hidritler (LaNi_5H_6 , FeTiH_2 , MgH_2) Kompleks Hidritler (LiAlH_4 , NaAlH_4) Sorbentler (MOF, Karbon nanotüpler) Kimyasal Depolama; Metal Hidrürler (AlH_3) Bor Bazlı Bileşikler (NaBH_4 , NH_3BH_3 , $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2$) ₂) Sıvı Organik Taşıyıcılar (C_6H_6 , C_6H_{12}) Organik Yakıtlar; Metanol, Etanol, Amonyak	Gözenekli Rezervuarlar Mağaralar

2.5. Etilendiamin Bisboran

Etilendiamin bisboran (EDAB, $(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$) kütlece %16 hidrojen içeriği olan amin boran bileşiğidir. Termal olarak karardır ve atmosferde kararl bir yapıya sahiptir. Ağırlıkça %11,4 hidrojen verimiyle kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biridir. C-N ve C-C bağlarının varlığı nedeniyle daha güçlü bir B-H bağına ve daha termal kararl bir B-N bağına sahip bir kimyasal yapısı vardır [20]. Amonyak boranın bir karbon türevi olan etilendiamin bisboran, kütlece %19,6 hidrojen depolama kapasitesine sahip olan amonyak borandan daha hızlı hidrojen salınım hızına ve daha düşük ekzotermik entalpiye sahip olmasından amonyak borana göre umut verici bir alternatiftir [21]. Yapısında bulunan hidrojeni yüksek sıcaklıklarda termoliz ve sulu ortamda hidroliz ile serbest bırakabilir. Dehidrojenasyonu sonunda borazın veya amonyak gibi istenmeyen ve zehirli gazlar bulunmaz. EDAB'ın hidroliz reaksiyonuna göre 1 mol EDAB başına 6 mol hidrojen açığa çıkmaktadır (Eş. 2.1). EDAB'ın hidroliz, termoliz ve solvoniz ile dehidrojenasyonu literatürde yapılan çalışmalarda gerçekleştirilmiştir [3, 22, 23].



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kil minerallerinin gözenek yapılarının iyileştirilmesi için sütunlandırılma yöntemiyle modifikasyonunu ilk kez 1955’de Barrer ve Macleod yapmıştır. Kilin katmanları arasına çeşitli iyonların yerleştirilmesiyle katman aralığı artırılarak geçici gözeneklilik sağlanmıştır. Elde edilen bu yapının ısıl dayanıklılığının olmamasıyla 300°C’de bozulmaya başlamıştır [24]. Daha sonra sütunlandırılmış killerde kararsız yapının giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Polioksi katyonlar, üzerinde en fazla olumlu sonuçlar elde edilen sütun elemanlarıdır. Alüminyum, literatürde sıkça çalışılan bir sütun elemanıdır.

Katalitik uygulamalarda sütunlu killer yaygın bir kullanıma sahiptir. Sütunlu killerin yapısına metal kaynaklarının yerleştirilmesi ile katalitik özellikleri geliştirilmektedir. Literatürde katalitik aktif bileşen olarak Cu, Ag, Cr, Fe, Co, Pd, V gibi geçiş metalleri kullanılabilmektedir. Sütunlu kil sentezinde sütun elemanının, baz/metal oranının, kurutmanın, kalsinasyon işleminin ve yapıya yüklenen metalin malzemenin yapısal ve katalitik özelliklerine olan etkileri literatürde çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir.

Sütunlu killer üzerine yapılan bazı çalışmalar incelenmiş ve literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Baçoğlu tarafından yapılan çalışmada, Hançılı beyaz bentonit (HB) kil kullanılarak Al-sütunlu kil, baz/metal (B/M) oranı 2,0 ve 2,5 olacak şekilde sentezlenmiştir. Bakır, gümüş emdirme işlemiyle Cu-Al- ve Ag-Al-sütunlu kil örnekleri kalsinasyon sıcaklığı 300°C ve 500°C’de elde edilmiştir. Al-sütunlu kile bakır veya gümüş emdirilmesiyle yüzey alanı değerinde azalma, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanı ve mikrogözenek hacim değerlerinde azalma gözlenmiştir. Baz/metal oranı 2,0’dan 2,5 olduğunda XRD analizi ile katmanlar arası mesafenin arttığı ve mikrogözeneklilikte azalma görülmüştür. FTIR analizi ile kalsinasyon sıcaklığının artışı ve metal emdirme işlemi kimyasal ve fiziksel asit bölgelerine ait piklerin pozisyonlarının değişmediği görülmüştür. 150°C desorpsiyon sonrası kimyasal asit bölgelerine ait piklerin değişmediği, fiziksel asit bölgelerine ait piklerin şiddetlerinde azalma görülmüştür. SEM analizi ile kalsiyum ön doyurma işleminin sütunlu yapıdaki dağılımın homojenliğinin sağladığı gözlenmiştir.

Başıoğlu tarafından HB kil örneğinin yapılan analizler sonucu yapısal, kimyasal özellikleri belirlenmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. HB kil örneğinin özellikleri [25]

Metal oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Tek nokta BET yüzey alanı (m ² /g) 300°C	d ₀₀₁ (nm) oda sıcaklığı	d ₀₀₁ (nm) 300°C
% Ağırlık	74,08	17,46	2,64	2,09	0,36	0,29	3,08	71,49	1,25	0,94

Başıoğlu ve Balcı tarafından yapılan çalışmada, Hançılı beyaz bentonit kil minerali kullanılarak emdirme yöntemiyle bakır ve gümüş içerikli Al-sütunlu kil sentezi yapılmıştır. Katalizörler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 300°C’de 3 saat kalsinasyon yapılmıştır. Al-sütunlu kile metal yüklenmesi bazal aralığı, spesifik yüzey alanını, mikro gözenek hacmini ve ortalama mikro gözenek boyutunu azalttığı görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının artırılmasıyla sütunlu killerin mikrogözenek yapısının mezogözenekli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Cu@AlSK ve Ag@AlSK katalizörleri için sırasıyla bazal boşluk değerleri 1,43 nm ve 1,53 nm, yüzel alanları 174 m²/g ve 171 m²/g bulunmuştur [9].

Tomul tarafından yapılan çalışmada, Al- ve Al/Cr-karışık sütunlandırılmış kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum ön doyurma işlemi yapılmış Hançılı beyaz kil kullanılarak elde edilmiş baz/metal oranı 2,0 olan Al-SK örneğinin 300°C, 500°C ve 700°C’de kalsine edilmiş bazal boşluk değerleri sırasıyla 18,30, 18,13 ve 17,21 Å olarak elde edilmiştir. Baz/metal oranı 2,5 olan Al-SK örneğinin 300°C, 500°C ve 700°C’de bazal boşluk değerleri 18,98, 17,92 ve 16,94 Å olarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı değerleri baz/metal oranı 2,0 olan Al-SK örneğinin 300°C ve 500°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırasıyla 227 ve 191 m²/g olarak, baz/metal oranı 2,5 olan Al-SK örneğinin 300°C ve 500°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırasıyla 259 ve 231 m²/g olarak bulunmuştur [26].

Tomul ve Balcı tarafından yapılan çalışmada, Hançılı beyaz ve yeşil bentonitler kullanılarak sentezlenen Al-sütunlu killerin 1,0-2,5 aralıklarındaki baz/metal oranının fiziko-kimyasal

özelliklerine etkisi ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Sütun elemanı, 0,4 M NaOH ve $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen ürünler 300°C, 500°C ve 700°C’de kalsine edilmiştir. XRD, XRF, FTIR ve N_2 -adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 300°C’de kalsine edilen örneklerde baz/metal oranı arttıkça yüzey alanı ve bazal boşluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Yüzey alanı ve bazal boşluk değerinin 300°C kalsinasyon sıcaklığında HWB (Hançılı Beyaz Bentonit) kullanılarak sentezlemiş örneklerde yüksek olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı ve bazal boşluk değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bronsted asit bölgesine karşılık gelen 1550 cm^{-1} ’deki ve Lewis asit bölgesine karşılık gelen 1450 cm^{-1} ’deki piklerin varlığı, sentezlenen örneklerde fiziksel ve kimyasal asit bölgelerinin varlığını doğrulamıştır [27].

Tomul ve Balcı tarafından yapılan çalışmada, kalsiyum doyurulmuş bentonit kullanılarak Cr-, Al- ve Cr/Al-sütunlu kil sentezlenmiştir. NaOH 0,4 M ve $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M çözeltileri kullanılarak, Al-sütunlandırma çözeltisinin baz/metal (B/M) oranı 2,4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Cr/Al oranı 0,33, 1,0 ve 3,0 alınarak Cr/Al sütunlandırma çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan ürünler 300°C ve 500°C’de kalsine edilmiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda tüm örneklerde kalsinasyon sıcaklığında artışın bazal boşluk (d_{001}) değerlerini azalttığı görülmüştür. En yüksek d_{001} değerinin 1,80 nm olarak Cr/Al-SK(0,33) örneğinde, en düşük d_{001} değerin 1,61 nm olarak Cr/Al-SK(3,0) örneğinde olduğu belirlenmiştir. FTIR analiziyle yüksek Cr konsantrasyonunda Bronsted asit merkezlerinin, düşük Cr konsantrasyonunda Lewis asit merkezlerinin arttığı belirlenmiştir. Al-sütunlandırma çözeltisindeki Cr konsantrasyonunun spesifik yüzey alanı değerini arttırdığı ve Cr konsantrasyonunun değerinin artmasıyla spesifik yüzey alanı değerinin azaldığı görülmüştür. Yapılan CO oksidasyon reaksiyonlarında en yüksek katalitik aktivite Cr/Al-SK(0,33) örneğinde görülmüştür [28].

Marcos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Al-sütunlu kil örneğine ağırlıkça %10 Cu ve %5 Co veya Fe metal yüklemeli CuCo ve CuFe-Al-sütunlu kil örnekleri sentezlenmiştir. Metaller ıslak emdirme yöntemiyle sütunlu kile yüklenmiş, 500°C’de kalsine edilmiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda CuCo/Al-PILC ve CuFe/Al-PILC katalizörlerinin spesifik metalik alanları sırasıyla $55\text{ m}^2/\text{g}$ ve $31\text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. CuCo/Al-PILC katalizörü, CuFe/Al-PILC katalizörüyle karşılaştırıldığında daha büyük spesifik yüzey alanına ve mikrogözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir.

Sütunlu kile yüklenen bimetalik kombinasyonların spesifik yüzey ve metalik alanını artırdığı görülmüştür [29].

Rao ve Mishra tarafından yapılan çalışmada, Al-sütunlu kil örneğine toplam ağırlıkça %5 Pd ve Cu metalleri yüklenerek PdCu/Al-PM katalizörü sentezlenmiştir. Metaller ıslak emdirme yöntemiyle sütunlu kile yüklenmiş, 500°C’de kalsine edilmiştir. Al sütunlu kil destekli PdCu katalizörlerinin sulu fazda ve hidrojen atmosferi altında nitrat indirgemesi için aktif olduğu gözlenmiştir. Cu katkılı Pd parçacıkları, tek başına Pd ile karşılaştırıldığında nitrojen oluşumuna karşı daha aktif ve seçici olduğu görülmüştür [30].

Bu çalışmada üretilen sütunlandırılmış kil örneklerinin katalitik uygulaması etilendiamin bisboranın hidrolizinde incelenmiştir. EDAB’ın solvoliz, termoliz ve hidroliz gibi yöntemlerle dehidrojenasyonu yapılabilmektedir. Literatürde genelde EDAB’ın termolizi ile dehidrojenasyonu üzerine durulmuştur. Son yıllarda katalitik hidroliz çalışmaları önem kazanmıştır. EDAB’ın katalitik hidrolizi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Etilendiamin bisboranın hidroliz çalışmaları

Referans	Reaksiyon Şartları	Katalizör	Sonuçlar
Engin ve Ozay (2018) [31]	20 mM (50 ml) EDAB, 200 mg katalizör Sıcaklık: 30°C	Hidrojel-Cu	Ea(kJ/mol)=39,42; 44,77; 47,48 TOF(mol H ₂ /min.mol katalizör)=0,357; 0,191; 0,176 Cu metali Ni ve Co metallerine göre daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.
		Hidrojel-Co	
		Hidrojel-Ni	
Onder ve Ozay (2020) [32]	20 mM (50 ml) EDAB, Sıcaklık: 30, 40, 50 ve 60°C	FA-Cu	Ea(kJ/mol)=50,82; 34,84; 58,35 FA-Cu katalizörü diğer katalizörlere göre daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. 30°C, 1000 mg katalizör miktarı için FA-Cu katalizörünün hidrojen üretim hızı 0,87(mmol H ₂)(min) ⁻¹ olarak bulunmuştur.
		FA-Co	
		FA-Ni	
Ozay ve Arkadaşları (2020) [33]	20 mM EDAB, Sıcaklık: 30, 40, 50 ve 60°C	Pd@p(SPA)	Ea(kJ/mol)=67,79 TOF(mol H ₂ .molPd(0) ⁻¹ .h ⁻¹)=354

Çizelge 3.2 (devam). Etilendiamin bisboranın hidroliz çalışmaları

Referans	Reaksiyon Şartları	Katalizör	Sonuçlar
Ozay ve Arkadaşları (2020) [34]	20 mM (50 ml) EDAB, 150 mg katalizör (9,18 mg Ru(0)), Sıcaklık: 30, 40, 50 ve 60°C	Ru@HES-p(AMPS) IPN	Ea (kJ/mol)=38,92 TOF (mol H ₂ (mol Ru(0) min) ⁻¹)=2,253
Angı ve Arkadaşları (2022) [22]	0,015 g (6 ml) EDAB, 0,05 g katalizör Sıcaklık: 40, 60 ve 80°C	Pd/TiO ₂	Ea(kJ/mol)=33,61 TOF(molH ₂ .molPd(0) ⁻¹ .h ⁻¹)=342(40°C), 781,1(60°C), 1551,8(80°C) 4wt%Pd/TiO ₂ ile 80°C'de 105 saniyede 4,97 eşdeğer mol hidrojen üretilmiştir.
Murathan ve Arkadaşları (2023) [35]	23 mM (8 ml) EDAB, 0,05 g katalizör Sıcaklık: 25, 40 ve 55°C	Ni/Ni _x B _y -Zr Pd-Ni/Ni _x B _y -Zr	Ea(kJ/mol)=53,81; 27,04 Hidrojen üretim hızları(ml.min ⁻¹ g ⁻¹)= 14,85; 115,58

4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada katalizör, katalizör desteği ve adsorbent olarak kullanılabilecek Al-sütunlu kil üretimi gerçekleştirilmiş, elde edilen Al-sütunlu kil katalizör destek malzemesi olarak kullanılarak yapısına bakır, kobalt ve nikel kaynaklarının farklı kombinasyonlarda yüklenmesi ile katalitik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve etilendiamin bisboranın hidrolizinde katalitik aktiviteleri test edilmiştir.

4.1. Sentez Çalışmaları

Al-sütunlu kil sentezi Tomul [26] ve Başoğlu [25] tarafından kullanılan üretim yöntemlerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Al-sütunlu kil sentezinde, genişleyebilen kafes yapılı ve yüksek katyon yer değiştirme kapasitesi özelliklerine sahip olan montmorillonit kil minerali içeriği yüksek Hançılı (Çankırı) yöresinden sağlanan, bentonit kil çeşidi Hançılı Beyaz (HB) kili kullanılmıştır. Sütunlandırma öncesinde kil minerallerinin ön doyurma işlemi yapılmıştır. Sütunlandırma elemanı olarak alüminyum kompleksi kullanılmıştır. Katalizör üretiminde metal kaynakların Al-sütunlu kil destek malzemesine yüklenmesi ıslak emdirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, metal içerikleri ve destek malzemesine yüklenme oranları değiştirilerek aynı üretim parametreleriyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler ve Al-SK yapısındaki oranları Çizelge 4.1’de verilmiş, deneysel akım şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

4.1.1. Kil minerallerinin hazırlanması

Kil katmanları arasında bulunan iyonlarla yer değiştirerek katyon yer değişim kapasitesinin artırılmasıyla yapıya girecek sütun elemanı miktarını artırmak ve homojen dağılımın sağlanması için, kil örneğinin Ca^{2+} ve Na^+ katyonlarına doyurulması önemlidir. Sütunlu kil üretim öncesi kil örneği Ca^{2+} katyonuna doyurulmuştur. 1 M CaCl_2 çözeltisinin kullanılmasıyla gram kil/ml çözelti oranı 1/11 alınarak, doyurma işlemi oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Santrifüjlenerek tuz çözeltisinden ayrıştırılan numuneler, klorür iyonu fazlalıklarının giderilmesi için yıkanmıştır ve ortam sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Çözelti içindeki klor varlığını anlamak için gümüş nitrat testi yapılmaktadır (EK-1).

4.1.2. Alüminyum sütunlu kil sentezi

Sütunlu kil üretiminde ilk aşama katman ayırıcı (sütun elemanı) çözeltisinin hazırlanması ve olgunlaştırılarak katman ayırıcı metal kompleksinin oluşturulmasıdır. AlCl_3 çözeltisinin NaOH ile nötralizasyonu sonunda oluşan katman ayırıcı çözelti içinde Al-Keggin iyonları $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ bulunmaktadır. Katman ayırıcı çözeltisi, baz/metal (OH/Al) oranı 2,0 alınarak karıştırılan 0,4 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine, 0,5 ml/dk akış hızıyla 0,4 M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin 65°C su banyosu içinde 18 saat bekletilmesiyle Al-Keggin yapının oluşması için olgunlaştırılması sağlanmıştır.

Kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kil numunesinden deiyonize su ile hazırlanan kütleece %2'lik kil süspansiyonu 1 gece bekletilip şişmesi sağlanmış ve NaOH kullanılarak pH'ı 9,1'e ayarlanmıştır. Alüminyum katman ayırıcı çözeltisi, 10 mmol Al/gram kil (1 g kile 25 ml katman ayırıcı çözeltisi) olacak şekilde 125 ml/saat akış hızında damla damla manyetik karıştırıcı ile karışan kil süspansiyonunun üzerine ilave edilmiştir (8 g kil içeren 400 ml kil süspansiyonu için 200 ml katman ayırıcı çözelti). Kil katmanlarının arasındaki değişebilir katyonlar ile katman ayırıcıdaki alüminyum kompleksinin yer değiştirmesi için 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, 1 gece bekletilmiştir. Çözelti klorlarından uzaklaştırılana kadar santrifüjlenerek yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra numuneler oda sıcaklığında 5 gün kurutulmuştur. Kuruyan numuneler öğütülerek kül fırınında 400°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyonla alüminyum kompleksinin yapıya bağlanması sağlanmıştır. Kalsinasyon ardından Al-sütunlu kil (Al-SK) üretimi gerçekleşmiştir.

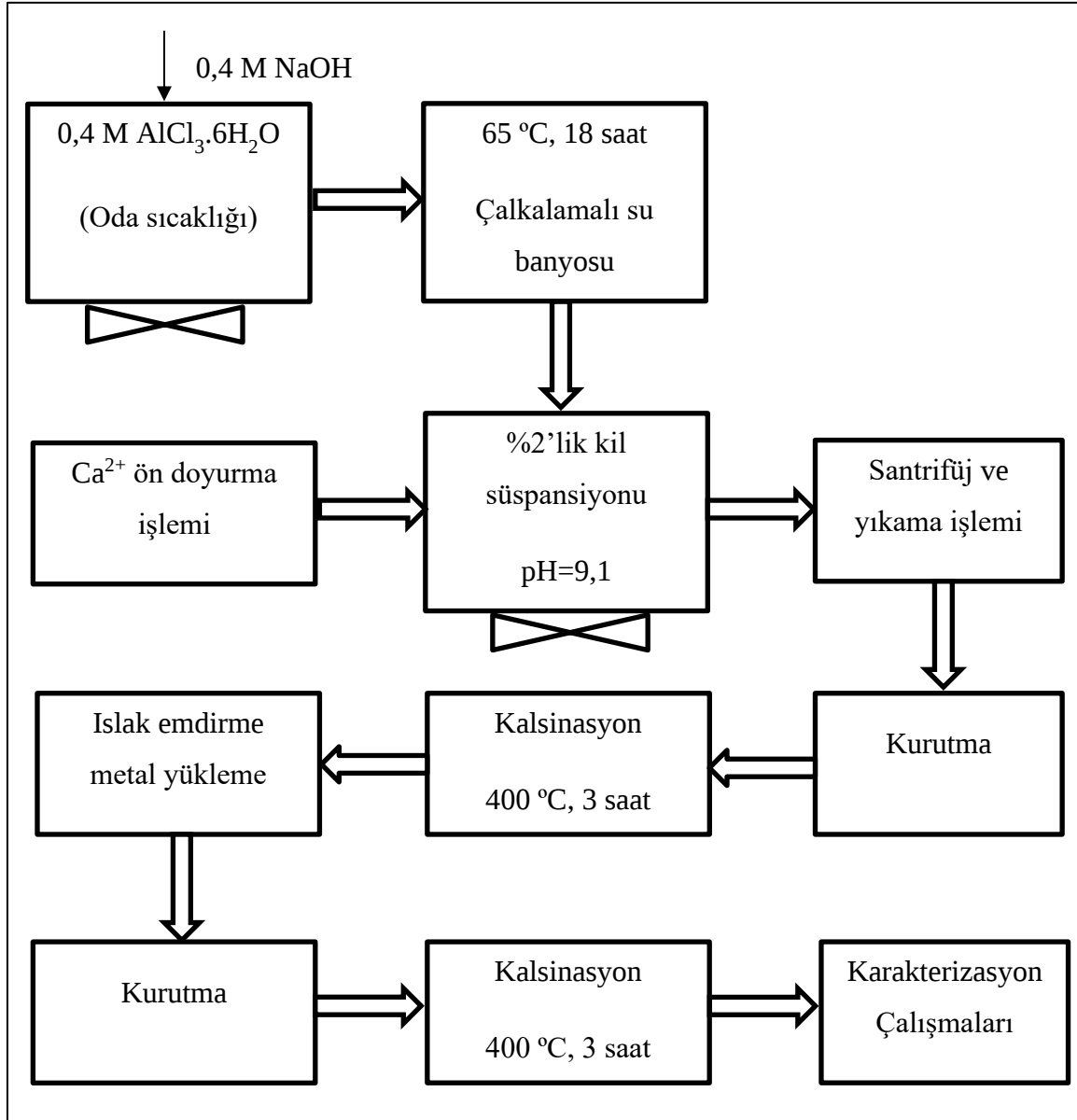
4.1.3. Metal (Cu, Co, Ni) yüklemeli Al-sütunlu kil katalizörlerin sentezi

Al-sütunlu kil yapısına bakır, kobalt ve nikel metalleri, tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlarda ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Bakır kaynağı olarak bakır(II) nitrat trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 102753), kobalt kaynağı olarak kobalt(II) nitrat heksahidrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 102536), nikel kaynağı olarak nikel(II) nitrat heksahidrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 106721) kullanılmıştır. %5 veya %3 metal/gr Al-SK olacak şekilde metal kaynaklarının 2 ml sulu çözeltisi hazırlanarak 1 g Al-SK üzerine damla damla örneğin tamamı ıslanincaya kadar damlatılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında 5 gün kurutulmuş ve

400°C’de 3 saat kalsine edilmiştir. Al-sütunlu kil katalizörleri sentezi için kimyasalların hazırlanması EK-1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen katalizörler ve Al-SK yapısındaki oranları

Numune	%Metal/1 g Al-SK
Al-SK	-
Co-Al-SK	%5Co
CuCo-Al-SK	%5Co, Cu/Co (mol)=1
Cu ₂ Co ₁ -Al-SK	%5Co, Cu/Co (mol)=2
Ni-Al-SK	%5Ni
CuNi-Al-SK	%5Co, Cu/Ni (mol)=1
Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK	%5Co, Cu/Co (mol)=2
CoNi-Al-SK	%5Co, %5Ni
CuCoNi-Al-SK	%5Cu, %5Co, %5Ni
Co(%3)-Al-SK	%3Co
Ni(%3)-Al-SK	%3Ni
CoNi(%3)-Al-SK	%3Co, %3Ni
Co ₂ Ni ₁ -Al-SK	%3Ni, Co/Ni (mol)=2
Ni ₂ Co ₁ -Al-SK	%3Co Ni/Co (mol)=2



Şekil 4.1. Al-sütunlu kil katalizör üretiminin deneysel akım şeması

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen numunelerin yapısal, termal, kimyasal ve katalitik özelliklerinin incelenmesi için XRD (X-ışını kırınım desenleri), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, TGA (Termal gravimetrik analiz) ve FTIR (Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi) gibi çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen numunelerle yapılan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

4.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Sentezlenen sütunlu kil örneklerinin yapıları ve katmanları arasındaki mesafe hakkında bilgi edinmek amacıyla X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. “CuK α ışın kaynaklı Rigaku Ultima-IV X-İşını Kırınımı” cihazı kullanılarak 2θ (yansıma açısı)=1,5-80° aralığında kırınım desenleri alınmıştır. XRD verileri kullanılarak Bragg yasası ile 001 hkl düzleminde katmanlar arası mesafe değerleri (d_{001}) hesaplanarak bulunmuştur (EK-3).

4.2.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen numunelerin yapısının yüzey kimyasal analizi ve bileşenlerin yapıda bulunma şekilleri hakkında bilgi edinmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisinden faydalanılmıştır. Analizler “PHI 5000 VersaProbe X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi” cihazı kullanılarak yapılmıştır.

4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Sentezlenen numunelerde sütunlu kilin yapısı, metallerin yapıya dağılımlarının gözlenmesi için TEM görüntülerinden yararlanılmıştır. JEOL marka JEM 2100F model 80-200 kV hızlandırıcı voltaj altında çalışan TEM cihazı ile görüntüler elde edilmiştir. Görüntüler 10, 20, 200 ve 500 nm olarak farklı büyütmelerde çekilmiştir.

4.2.4. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile sentezlenen sütunlu kil örneklerinin gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları belirlenmiştir. “Quantachrome Corporation, Autosorb-1 C” cihazıyla izotermi elde edilmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanılarak $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığı dikkate alınarak çok nokta BET yüzey alanı, $P/P_0 > 0,35$ aralığında BJH yüzey alanı, adsorplanan hacim değerleri ile belirlenmiştir. Dış ve mikrogözenek yüzey alanları ise adsorplanan gaz hacmine (V) karşı tabaka kalınlığı (t) grafiğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Mezogözenek ve mikrogözenek hacim değerleri BJH-desorpsiyon, HK metot, SF metot ve t-metot kullanılarak belirlenmiştir. Mezogözenek çap dağılımları $0,35 < P/P_0 < 0,97$ bölgesinde BJH metodu kullanılarak, mikrogözenek çap dağılımları $P/P_0 < 0,30$ bölgesinde HK ve SF metotları kullanılarak belirlenmiştir.

4.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen sütunlu kil örneklerinde sıcaklığın artışıyla meydana gelen kütle kayıpları termal gravimetrik analiz ile belirlenmiştir. Ölçümler “Perkin Elmer STA 6000 TGA” cihazında, kütle kaybı analizleri azot ortamında $30-750^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile ölçülmüştür.

4.2.6. Fourier dönüşüm infrared spektrumları (FTIR)

Sentezlenen sütunlu kil örneklerinde yüzey fonksiyonel gruplarının ve yüzey asitliklerinin belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. “Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre” cihazı ile numunelerin ATR (Attenuated Total Reflectance) ve DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) ile spektrumları, $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında alınmıştır. Numuneler ölçüm öncesinde neminin giderilmesi için 1 gece 100°C etüvde bekletilmiş ve toz numuneler $1/100$ (g numune/mg KBr) olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerin piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sonrasındaki spektrumları ile Bronsted ve Lewis asit merkezleri belirlenmiştir. Piridin adsorpsiyonu için numuneler vakumlu desikatör içinde piridin ortamında oda sıcaklığında yedi gün boyunca bekletilmiş ve sonrasında oda sıcaklığı ve $150-450^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 100°C ’lik aralıklarla piridin desorplanmış örneklerin FTIR spektrumları alınmıştır.

Çizelge 4.2. Sentezlenen numunelerle yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune	XRD	XPS	TEM	N ₂ ads/des	TGA	FTIR
Al-SK	✓			✓	✓	✓
Co-Al-SK	✓		✓	✓	✓	✓
CuCo-Al-SK	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cu ₂ Co ₁ -Al-SK	✓			✓		✓
Ni-Al-SK	✓		✓	✓	✓	✓
CuNi-Al-SK	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK	✓			✓		✓
CoNi-Al-SK	✓			✓		✓
CuCoNi-Al-SK	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Co(%3)-Al-SK						✓
Ni(%3)-Al-SK						✓
CoNi(%3)-Al-SK				✓		✓
Co ₂ Ni ₁ -Al-SK						✓
Ni ₂ Co ₁ -Al-SK						✓

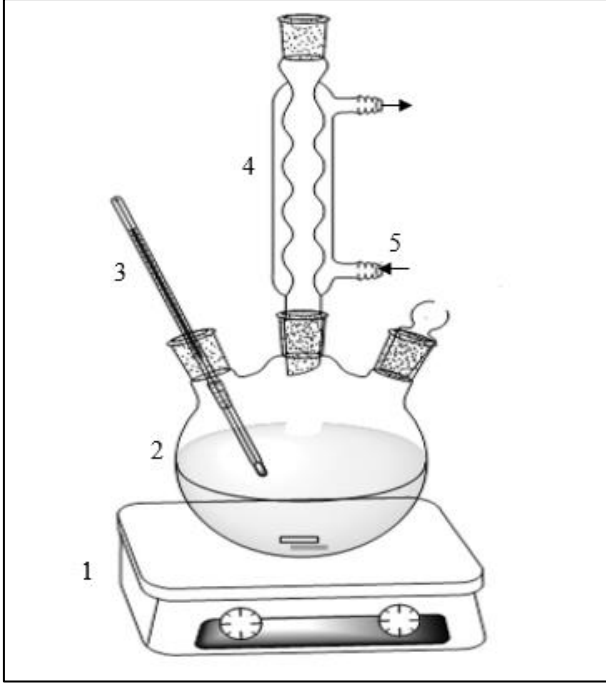
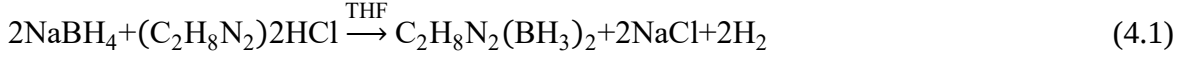
4.3. Katalitik Hidroliz Deneyleri

Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerinin test edilmesi kapsamında ilk olarak EDAB'ın sentezlenmesi ardından EDAB'ın katalitik hidrolizi deneyleri yapılmıştır.

4.3.1. Etilendiamin bisboran sentezi

EDAB sentezi literatürde verilen bilgilerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. EDAB sentezi deney düzeneği Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Sentezde sodyum borhidrür, NaBH₄ (Fluka, 71321), etilen diamin diklorür tuzu (Sigma-Aldrich, 195804), tetrahydrofuran (THF) (Sigma-Aldrich, 87368) ve deiyonize su kullanılmıştır. Sentez yapılırken 1 g EDAB üretilmek için reaksiyona giren miktarları stokiometrik olarak belirlenmiştir (Eş. 4.1). 22,78 mmol sodyum borhidrür, 11,39 mmol etilendiamin diklorür tuzu ve 95 ml THF birlikte çift boyunlu balona koyulmuştur. Deney geri soğutuculu balon reaktörde, oda sıcaklığında,

kariştırma hızı 500 rpm'de 4 saatte gerçekleştirilmiş ve deney sonunda kariştımın süzülmesinden sonra süzüntü kısım kurumaya bırakılmış ve çözücü ortamdan uzaklaşınca EDAB elde edilmiştir.



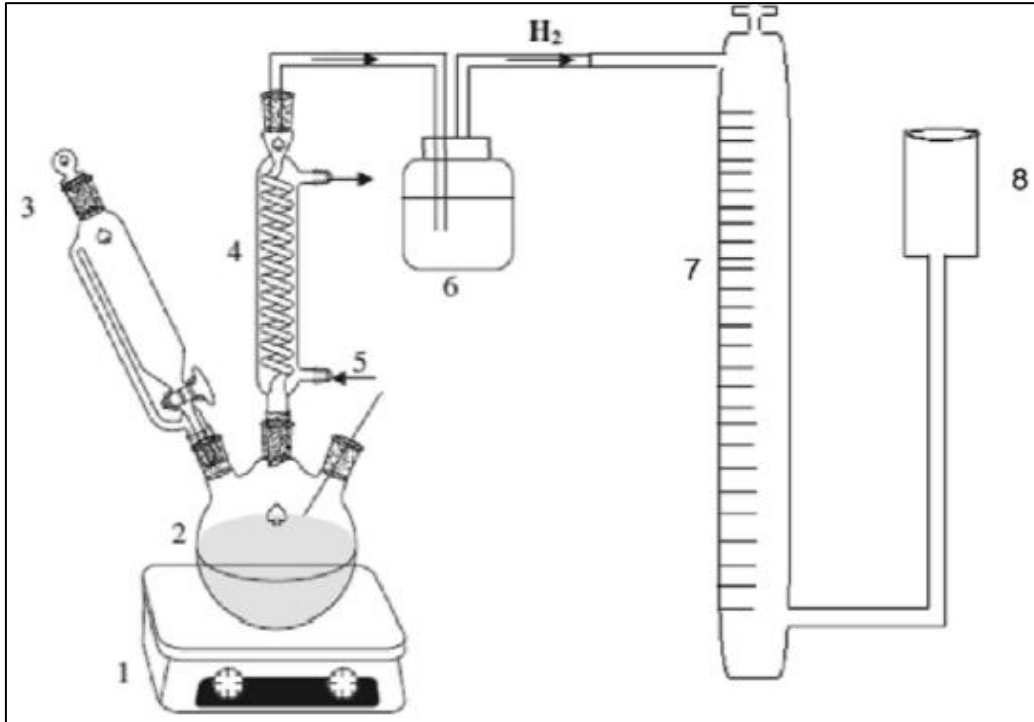
şekil 4.2. EDAB sentezi deney düzeneği (1: ısıtıcılı manyetik kariştırıcı, 2: balon reaktör, 3: termometre, 4: geri soğutucu, 5: soğutma suyu girişi-ıkışı)

4.3.2. Etilendiamin bisboranın katalitik hidrolizi

Katalitik hidroliz deneyleri şekil 4.3'de verilen kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. 25 ml'lik iki boyunlu balon reaktör manyetik kariştırıcılı ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilen su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün bir boynu besleme yapmak için basınç dengeleyici sıvı besleme aparatına, diğer boynu geri soğutucu ve yıkama şişesi üzerinden gaz büret sistemine bağlanmıştır. Reaksiyon sonucu çıkan gaz içerisindeki su buharının yoğuşması için geri soğutucudan, sonra yan ürünlerin tutulması amacıyla yıkama şişesinden geçirilerek oluşan hidrojenin ölçülmesi amacıyla gaz büret sistemine aktarılmıştır.

EDAB'ın katalitik hidrolizi Cu₂Co₁-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörleri ile 60°C'de aynı 19 mM EDAB (0,01 g, 6 ml deiyonize su) konsantrasyonu

ile gerçekleştirilmiştir. Deneyde 0,01 g EDAB ve 4 ml deiyonize su behere alınarak çözüldü ve çözelti reaktör besleme aparatına koyuldu. 0,05 g katalizör ve 2 ml deiyonize su iki boyunlu reaktöre alınmıştır. Besleme aparatı ve geri soğutucu reaktöre bağlandı. Manyetik karıştırıcı çalıştırıldı ve ısıtıcı sıcaklığı ayarlandı. Reaktörün istenilen sıcaklığa gelmesi beklendi. Sistemdeki kaçak kontrolü yapıldı ve reaksiyonun başlaması için besleme aparatındaki çözelti reaktöre aktarıldı. Gaz büret sistemindeki su seviyesi değişikliğine karşılık gelen süre kaydedilerek zamana karşı üretilen hidrojen miktarı belirlenmiş, su seviyesinin sabitlenmesiyle deney tamamlanmıştır. Sıcaklığın, katalizör miktarının ve EDAB konsantrasyonunun hidrojen üretimine olan etkileri belirlemek için 80°C sıcaklık, 0,08 g katalizör, 28,5 mM EDAB konsantrasyonu (0,015 g EDAB, 6 ml deiyonize su) ile deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.3. Katalitik hidroliz deney düzeneği [36] (1: ısıtıcı plaka, 2: su banyosu, 3: sıvı besleme aparatı, 4: geri soğutucu, 5: soğutma suyu girişi-çıkışı, 6: yıkama şişesi, 7: gaz-büret sistemi, 8: damlatma hunisi)

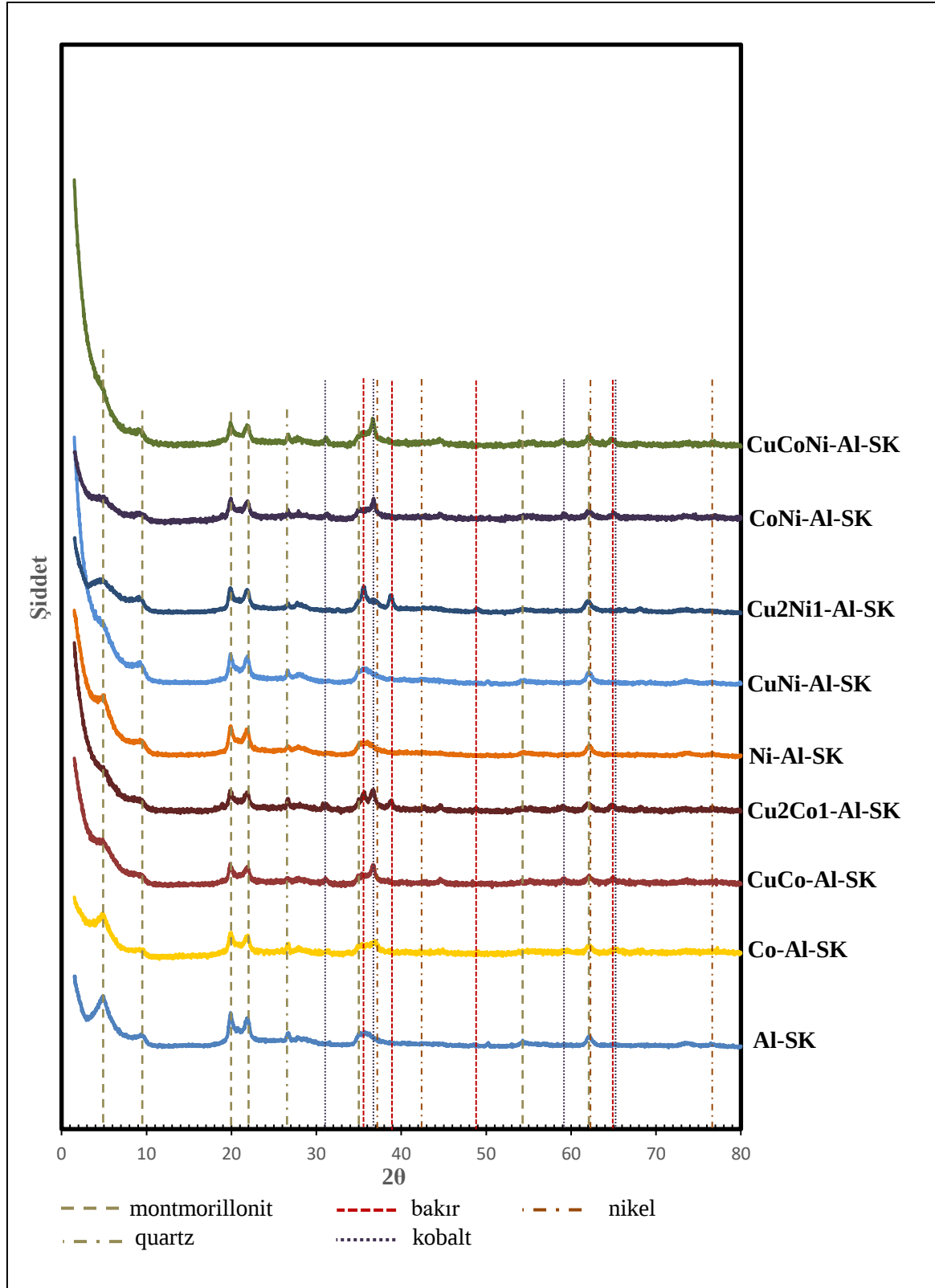
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada HB kil minerali ve sütun elemanı olarak alüminyum kompleksi kullanımıyla Al-sütunlu kil üretilmiştir. Al-sütunlu kil destek malzemesi olarak kullanılarak yapısına Cu, Co ve Ni metallerinin tekli/ikili/üçlü kombinasyonlarda yüklenmesiyle katalitik özellikleri gelişmiş katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yapıya yüklenen metallerin sentezlenen numunelerin yapısal, kimyasal, termal ve katalitik özelliklerine olan etkisi çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XRD, XPS, TEM, Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, TGA ve FTIR teknikleriyle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin aktiviteleri etilendiamin bisboranın hidrolizinde incelenmiştir.

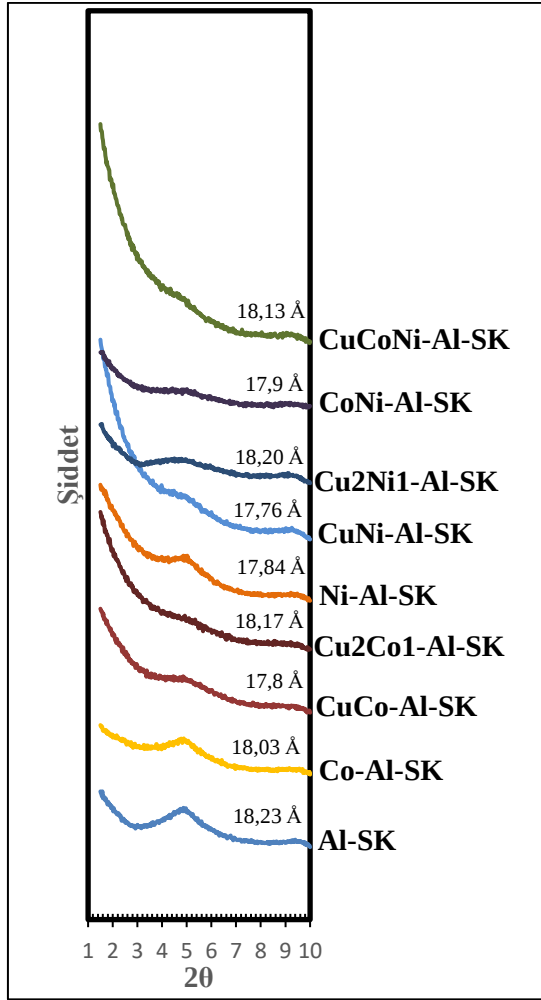
5.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Al-sütunlu killerin kristal yapı bilgisi, yapıya metal yerleşimi, kil katmanlarının arasındaki mesafe değerleri hakkında bilgi edinebilmek için XRD analizi yapılmıştır. Sentezlenen Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK, Cu₂Co₁-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerine ait X-ışını kırınım desenlerinin 1,5-80° arasındaki yansıma açısında (2θ) alınanları Şekil 5.1’de ve 1,5-10° arasındaki yansıma açısında (2θ) alınanları Şekil 5.2’de verilmiştir. Bragg yasası kullanılarak hesaplanan numunelere ait bazal aralık (d_{001}) değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Al-SK örneklerinin (2θ) 5,5°, 20°, 22°, 27°, 36°, 53°, 62° yansıma açılarında montmorillonite ait karakteristik pikler görülmektedir. (2θ) 26,5° açısında ise quartz için karakteristik pik gözlenmiştir. Sütunlu kil örneklerinde görülen karakteristik piklerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [9, 37]. Bakır yüklü sütunlu killerde 35,5°, 38,9°, 48,8°, 65° yansıma açılarında CuO bileşiğine ait pikler gözlenmiştir. Kobalt yüklü sütunlu killerde 31,2°, 36,9°, 59,2°, 65,1° yansıma açılarında CoO, Co₃O₄, Co₂O₃ bileşiklerine ait pikler gözlenmiştir. Nikel yüklü sütunlu killerde 37,1°, 42,5°, 62,1°, 76,5° yansıma açılarında NiO bileşiğine ait pikler gözlenmiştir (EK-3). Bakır, kobalt, nikel içerikli numunelerin verdiği pikler literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [9, 29, 38-42]. XRD analizinde görülen pikler emdirme ile metallerin sütunlu kil yapısına yerleştirilmiş ve oksit formda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1. Sentezlenen Al-sütunlu kil numunelerinin 1,5-80° aralığında X-ışını kırınım desenleri



Şekil 5.2. Sentezlenen Al-sütunlu kil numunelerinin 1,5-10° aralığında X-ışını kırınım desenleri

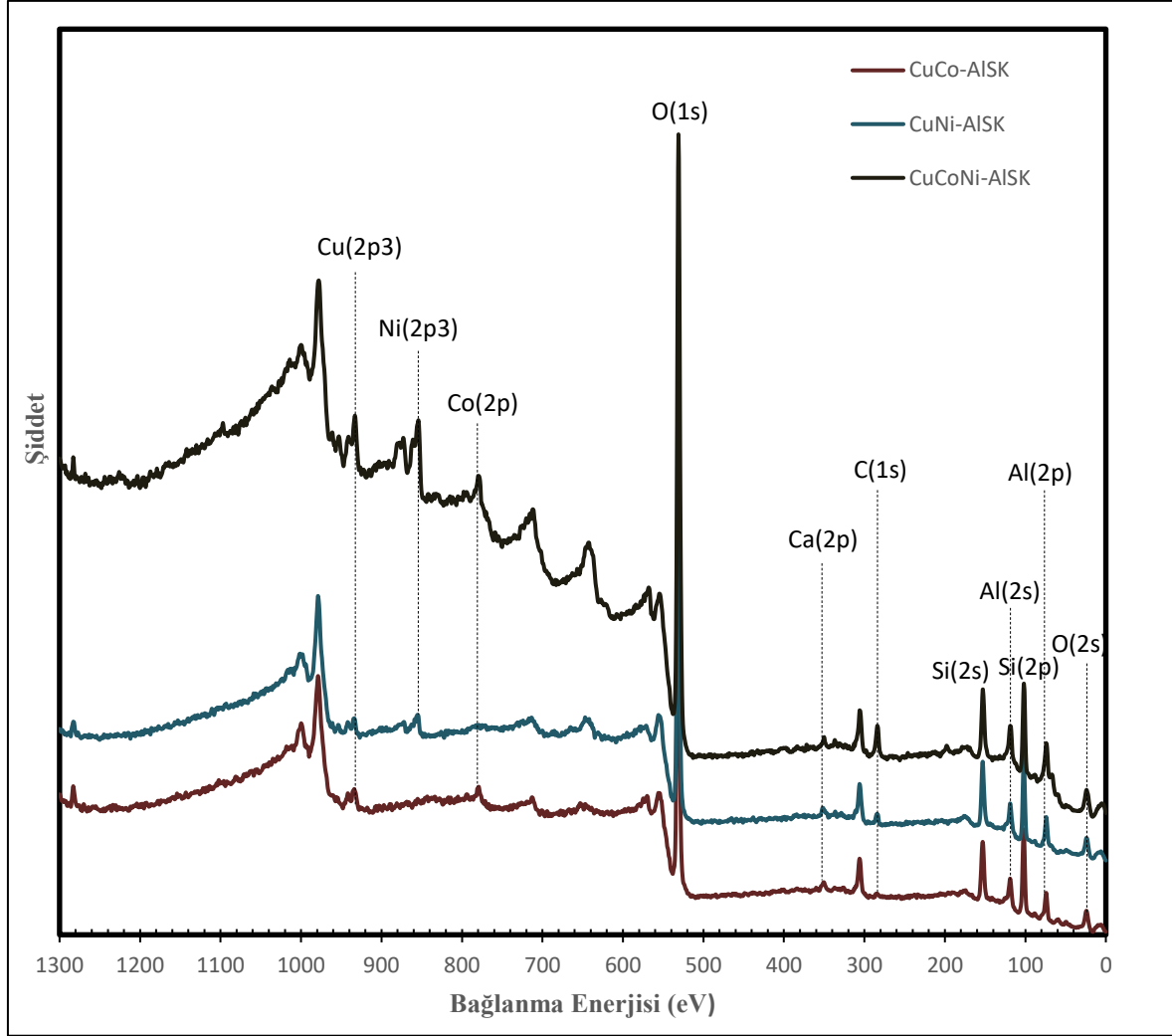
Çizelge 5.1. Sentezlenen Al-sütunlu killerin d_{001} değerleri

Numune	2θ (°)	d_{001} (Å)	d_{001} (nm)
Al-SK	4,84	18,23	1,823
Co-Al-SK	4,90	18,03	1,803
CuCo-Al-SK	4,96	17,8	1,78
Cu2Co1-Al-SK	4,86	18,17	1,817
Ni-Al-SK	4,95	17,84	1,784
CuNi-Al-SK	4,97	17,76	1,776
Cu2Ni1-Al-SK	4,85	18,20	1,820
CoNi-Al-SK	4,94	17,9	1,79
CuCoNi-Al-SK	4,87	18,13	1,813

Al-sütunlu kil örneğinin XRD grafiğinden 001 düzleminin yansıma açısı (2θ) 4,84 olarak belirlenerek Bragg yasasıyla bazal aralık (d_{001}) 18,23 Å (1,823 nm) olarak hesaplanmıştır. Ham kilin katmanlarının arasının açılması ile oluşan Al-sütunlu killerde yansıma açısının azalması ile bazal aralığın artması beklenmektedir. Al-sütunlu kilin yapısına emdirme ile yüklenen metaller kildeki gözenek duvarlarına yerleşerek katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değerinin azalmasını sağlamıştır. Al-SK örneği ile elde edilen sonucun literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür [25-27]. Al-sütunlu kile kobalt ve nikel yüklenmesi ile katmanlar arası mesafenin sırasıyla 18,03 ve 17,84 Å değerlerine düştüğü görülmüştür. Nikel yüklemenin kobalt yüklemeye göre katmanlar arası mesafenin daralmasına daha fazla etki ettiği gözlenmiştir. Bakır yüklemeli CuCo-Al-SK ve CuNi-Al-SK örneklerinde d_{001} sırasıyla 17,8 ve 17,76 Å değerlerine düştüğü ve 0,043 ve 0,047 nm daralmaya neden olduğu, bakır miktarı artırılmış Cu₂Co1-Al-SK ve Cu₂Ni1-Al-SK örneklerinde d_{001} sırasıyla 18,17 ve 18,20 Å değerlerine düştüğü, 0,006 ve 0,003 nm daralmaya neden olduğu görülmüştür. CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK örneklerinde ise d_{001} sırasıyla 17,9 ve 18,13 Å değerlerine düştüğü, 0,033 ve 0,01 nm daralmaya neden olduğu görülmüştür. Sütunlu kil yapısının en fazla daralmasına nikel metalinin en az bakır metalinin neden olduğu gözlenmiştir. Al-sütunlu kile Cu₂Co1-Al-SK, Cu₂Ni1-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK örneklerindeki gibi metal yükleme miktarının artması pik şiddetinde azalmaya neden olmuştur. Al-sütunlu kile metal yüklemesiyle örneklerin d_{001} değerlerinin birbirine yakın olduğu ve sütunlu kilin genel yapısının korunduğu gözlenmiştir.

5.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen numunelerin kimyasal analizinde, X-ışını foto elektron spektroskopilerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için XPS analiz grafiği Şekil 5.3’de verilmiştir. Numunelerin orbital bağlanma enerjileriyle yüzde (%) atom miktarları (Çizelge 5.2) ve oksijensiz-karbonsuz yapılan hesaplamaların sonuçları (Çizelge 5.3) elde edilmiştir.



Şekil 5.3. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin XPS grafikleri

Sütunlu kil numunelerinde alüminyum, silisyum, oksijen, bakır, kobalt ve nikel elementleri farklı bağlanma enerjileriyle sütunlu kil yapısında bulunabilirler, yapıda en fazla bulundukları formlar Şekil 5.3 ve Çizelge 5.2’de belirtilmiştir. Oksijen 1s ve 2s orbitallerinde, Alüminyum 2p ve 2s orbitalinde Al_2O_3 formunda, silisyum 2p ve 2s orbitalinde SiO_2 formunda yapıda bulunmaktadır. Kil mineralinin yapısında ön doyurmadan kaynaklı bulunan kalsiyumun 2s ve 2p orbitallerinde yapıda bulunduğu görülmüştür. Numunelerde yüksek karbon varlığından dolayı yapıda görülen C1s pikinin ölçüm ortamında yüzeye tutunan karbondioksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen örneklerde literatürle uyumlu olarak kilden ve Al-Keggin yapısından kaynaklanan Al2p ve Al2s orbitallerinde pikler sırasıyla ortalama 75 ve 119 eV’da, Si2p ve Si2s orbitallerinde pikler sırasıyla ortalama 104 ve 154 eV’da, O1s ve O2s orbitallerinde pikler sırasıyla ortalama 532 ve 25 eV’da görülmüştür.

Bakırın yapıya bağlanma enerjisi ortalama 935 eV olup Cu2p3 orbitalinde, kobaltın yapıya bağlanma enerjisi ortalama 780 eV olup Co2p orbitalinde, nikelin bağlanma enerjisi ise ortalama 855 eV olup Ni2p3 orbitalinde bulunmaktadır. Bakır, kobalt, nikel farklı orbitallerde ve bağlanma enerjilerinde yapıda bulunmuşlardır (EK-4). Bakır, kobalt ve nikel yüklemeli sütunlu kil numunelerinin orbitallere bağlanma enerjileri literatür ile benzerlik göstermiştir. Sütunlu kil yapısında çoğunlukla bakır CuO formunda, kobalt CoO, Co(OH)₃, Co₃O₄ formunda, nikel NiO formunda bulunmaktadır [29, 41-46].

Çizelge 5.2. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin orbital bağlanma enerjileriyle yüzde (%) atom miktarları

Numune	CuCo-Al-SK		CuNi-Al-SK		CuCoNi-Al-SK	
	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)
Si (2p)	19,1	104	16,1	104	14,4	104
Al (2p)	11,1	76	8,0	76	-	76
O (1s)	65,7	532	69,7	532	68,2	532
C (1s)	0,9	285	3,5	285	9,9	285
Co (2p)	1,8	780	-	-	3,8	780
Ni (2p3)	-	-	1,4	855	2,0	855
Cu (2p3)	0,8	935	0,6	935	1,2	935

Çizelge 5.3. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oksijensiz-karbonsuz orbital bağlanma enerjileriyle yüzde (%) atom miktarları

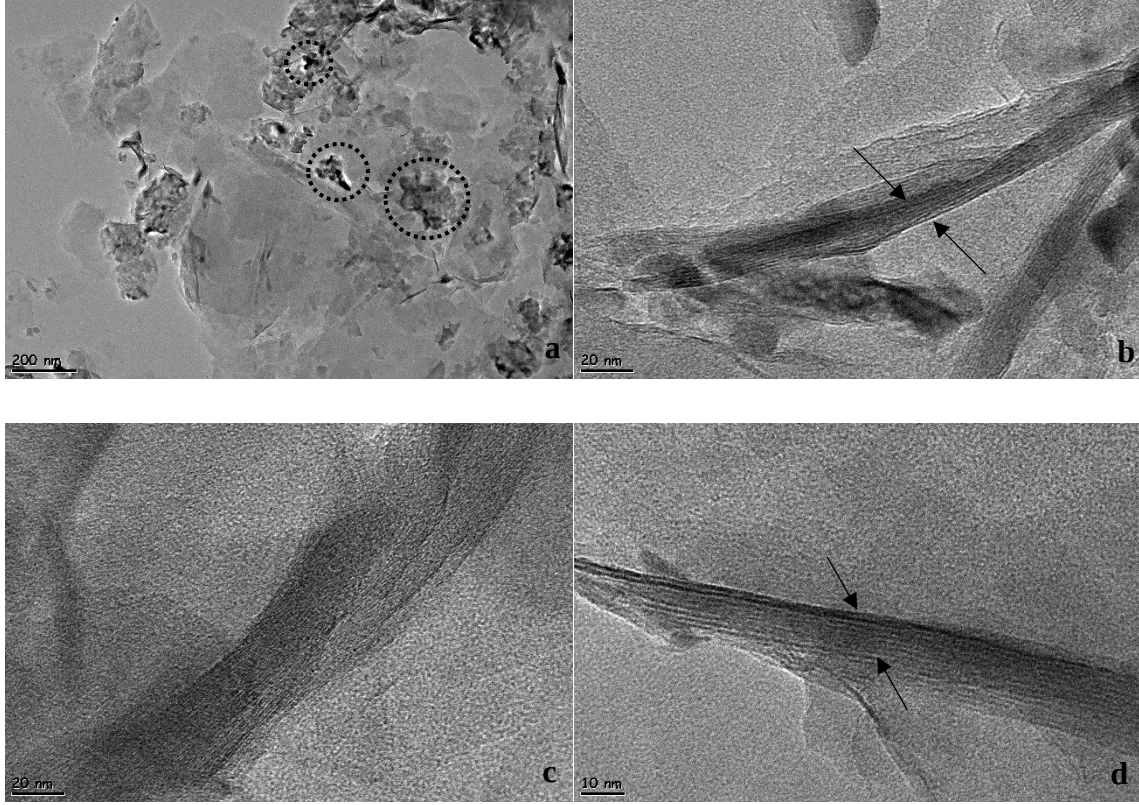
Numune	CuCo-Al-SK		CuNi-Al-SK		CuCoNi-Al-SK	
	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)	Atom %	Bağlanma Enerjisi (eV)
Si (2p)	58,23	104	61,69	104	67,29	104
Al (2p)	33,84	76	30,65	76	-	76
Co (2p)	5,49	780	-	-	17,75	780
Ni (2p3)	-	-	5,36	855	9,35	855
Cu (2p3)	2,44	935	2,30	935	5,61	935

Numunelerde gözlenen yüksek oksijen varlığından dolayı yapıda metallerin oksit formda olduğu gözlenmiştir. Kilin yapısında bulunan demir ve sodyum atomlarına ait pikler çok düşük enerji seviyelerinde kalmaları nedeniyle elementel bileşime yansımamıştır. Numunelerde oksijenin en çok CuNi-Al-SK örneğinde olduğu görülmüştür. Sütunlu kil yüzeylerinde bakır en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde bulunmuştur. Oksijen ve karbon atomlarının ihmal edilmesiyle yapılan hesaplamalarda silisyumun en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde, en az CuCo-Al-SK örneğinde bulunduğu gözlenmiştir. Bakır, kobalt ve nikelin yapıya en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde yerleştikleri görülmüştür.

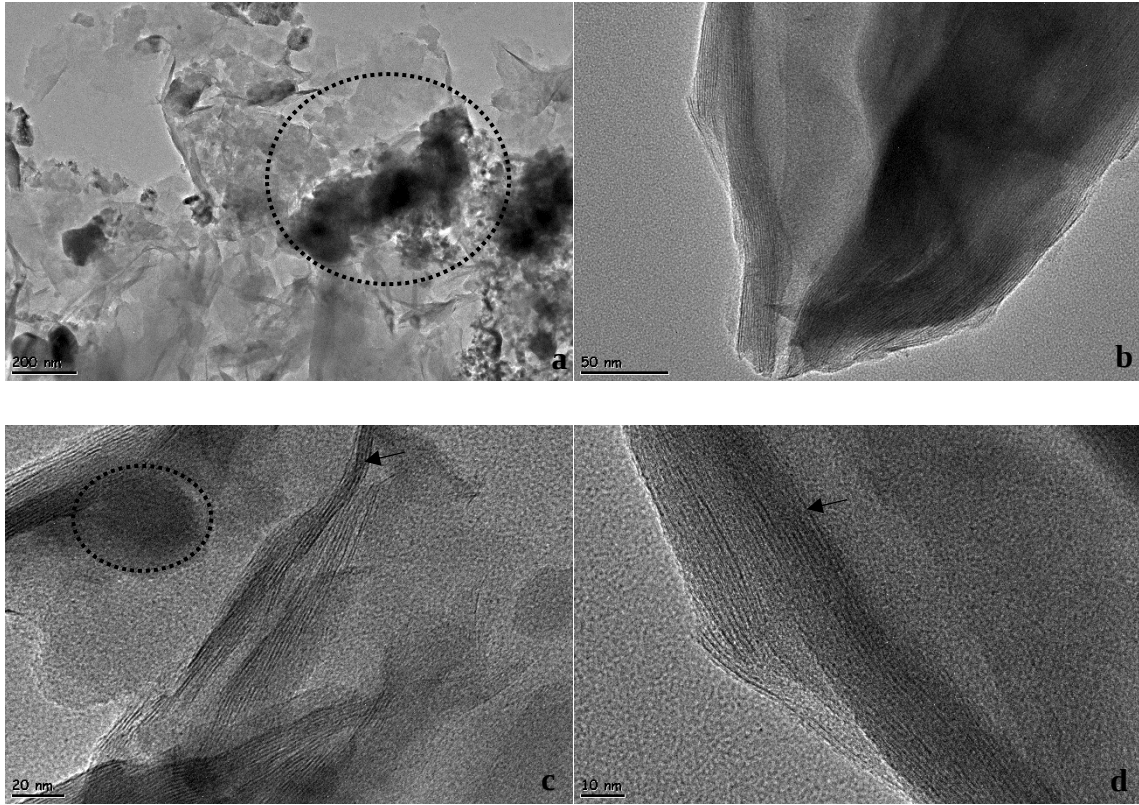
5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Sentezlenen numunelerde sütunlu kilin katmanlı yapısının ve metallerin yapıya dağılımlarının incelenmesi için TEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Co-Al-SK (Resim 5.1), CuCo-Al-SK (Resim 5.2), Ni-Al-SK (Resim 5.3), CuNi-Al-SK (Resim 5.4), ve CuCoNi-Al-SK (Resim 5.5) numunelerinin 10, 20, 200 ve 500 nm büyütme oranlarında TEM görüntüleri incelenmiştir. Numunelerin 20 ve 500 nm büyütme oranlarındaki diğer TEM görüntüleri EK-5'te bulunmaktadır.

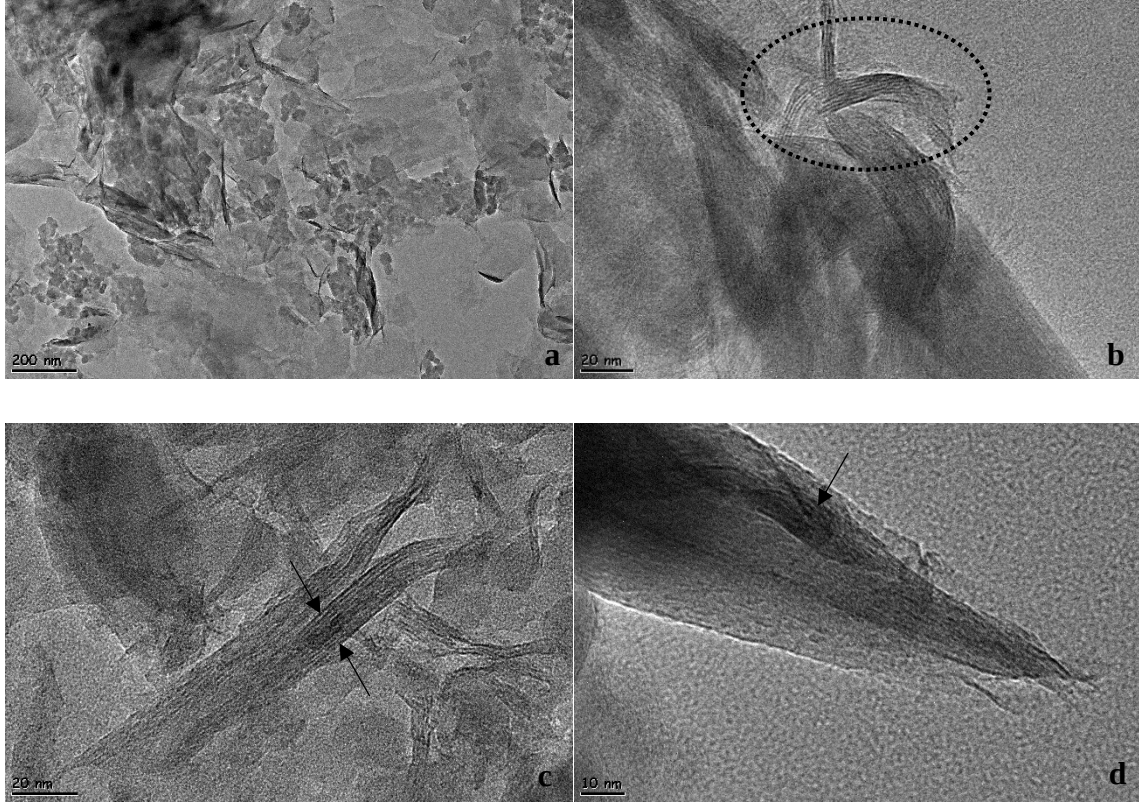
Sütunlu kil yapısına katmanların karışık (delaminated) ve karşılıklı (face to face) sütunlar olarak dizildikleri bilinmektedir [47]. Örneklerin 10 nm'deki görüntülerinde katmanların karşılıklı (face to face) sütunlar halinde dizildikleri görülmektedir (Resim 5.1 (d), Resim 5.2 (d), Resim 5.3 (d), Resim 5.4 (d), Resim 5.5 (d)). Literatürde koyu renk görüntülerin metal bileşiklerini, açık renk görüntülerin gözenekleri temsil ettikleri belirtilmiştir [48, 49]. TEM görüntülerinde kilin bazı bölümlerinde bulunan siyah görünüm alüminyum kompleksini ve yapıya metal partiküllerin yerleştiğini göstermektedir. Kil katmanları arasına giremeyecek kadar büyük partiküller kilin yüzeyine tutunmuşlardır. Resim 5.1 (b)-(d)'de görüldüğü gibi kobalt partiküllerin sütunlu kil katmanlarına yerleştiği görülmüştür. Resim 5.2 (a)'da görülen siyah görüntüler bakır ve kobalt partiküllerinin yapıya yerleştiğini göstermektedir. Resim 5.5 (a)'da metal oranının en fazla olduğu örnek görüntülerdeki siyah noktaların fazlalığından anlaşılmaktadır. TEM görüntülerinden metal partiküllerin genel olarak Al-sütunlu kil katmanına yerleştikleri, bazı metal partiküllerin ise kilin yüzeyine yerleştikleri görülmüştür.



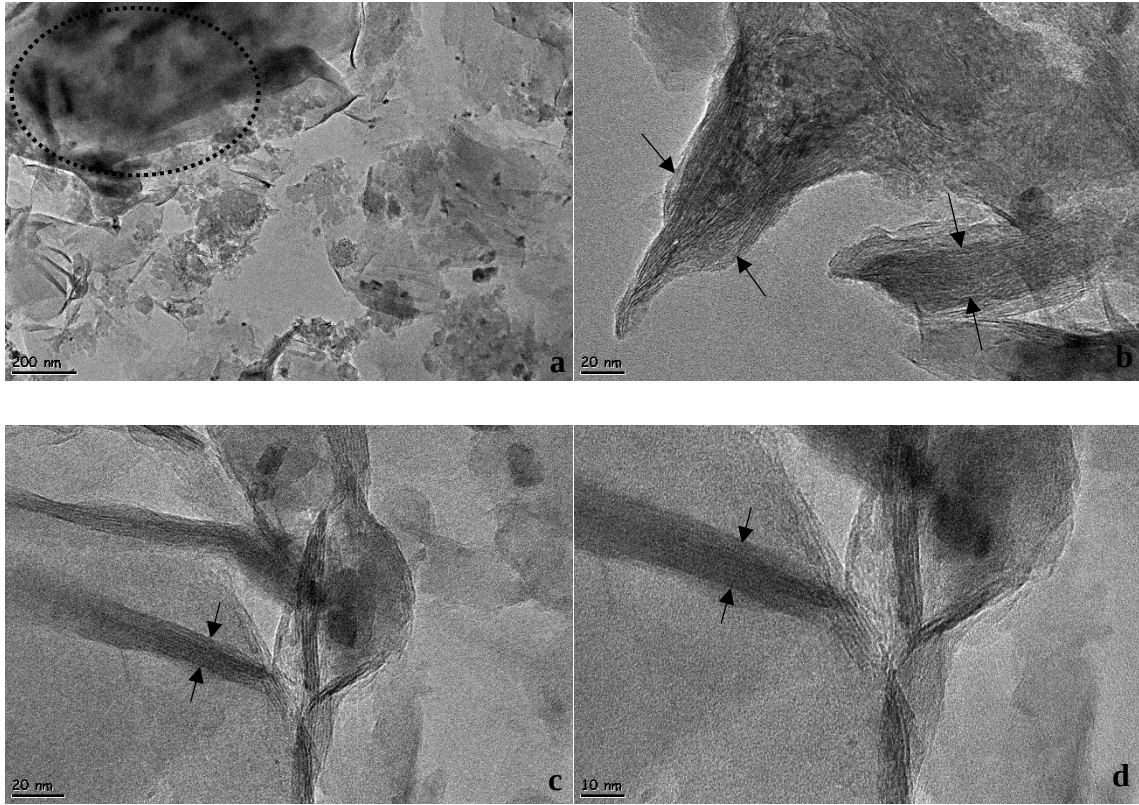
Resim 5.1. Co-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri



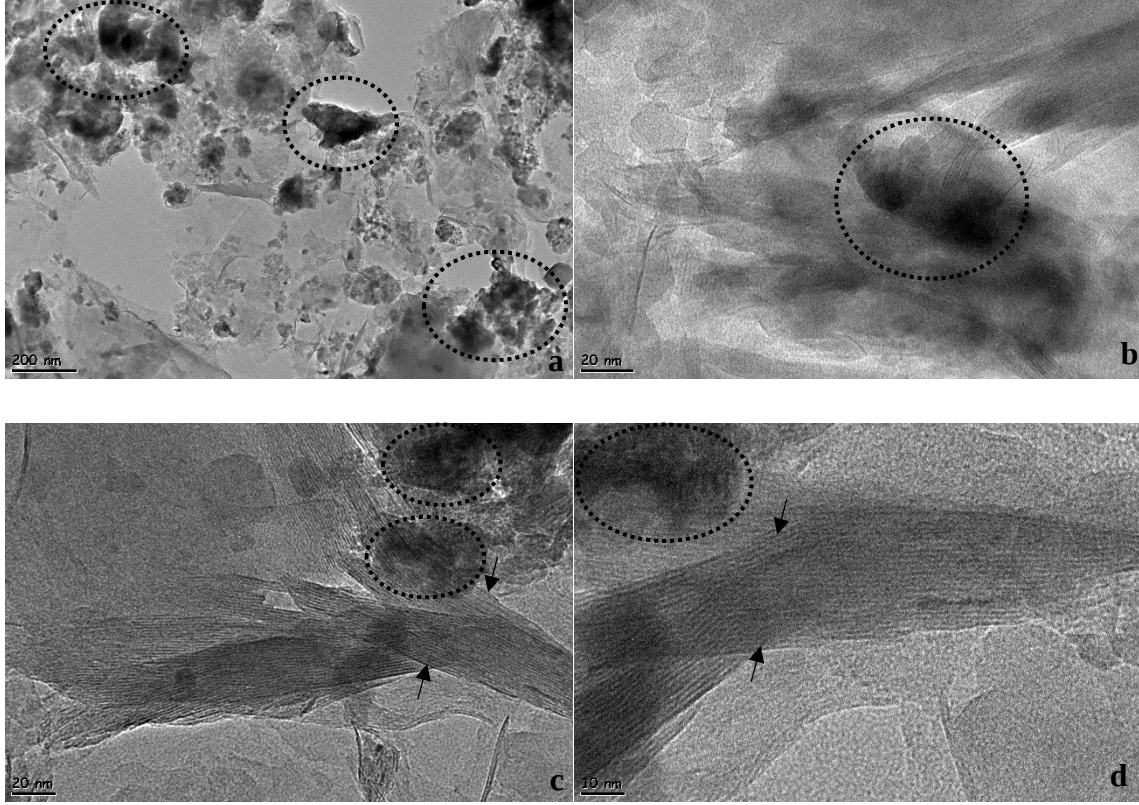
Resim 5.2. CuCo-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri



Resim 5.3. Ni-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

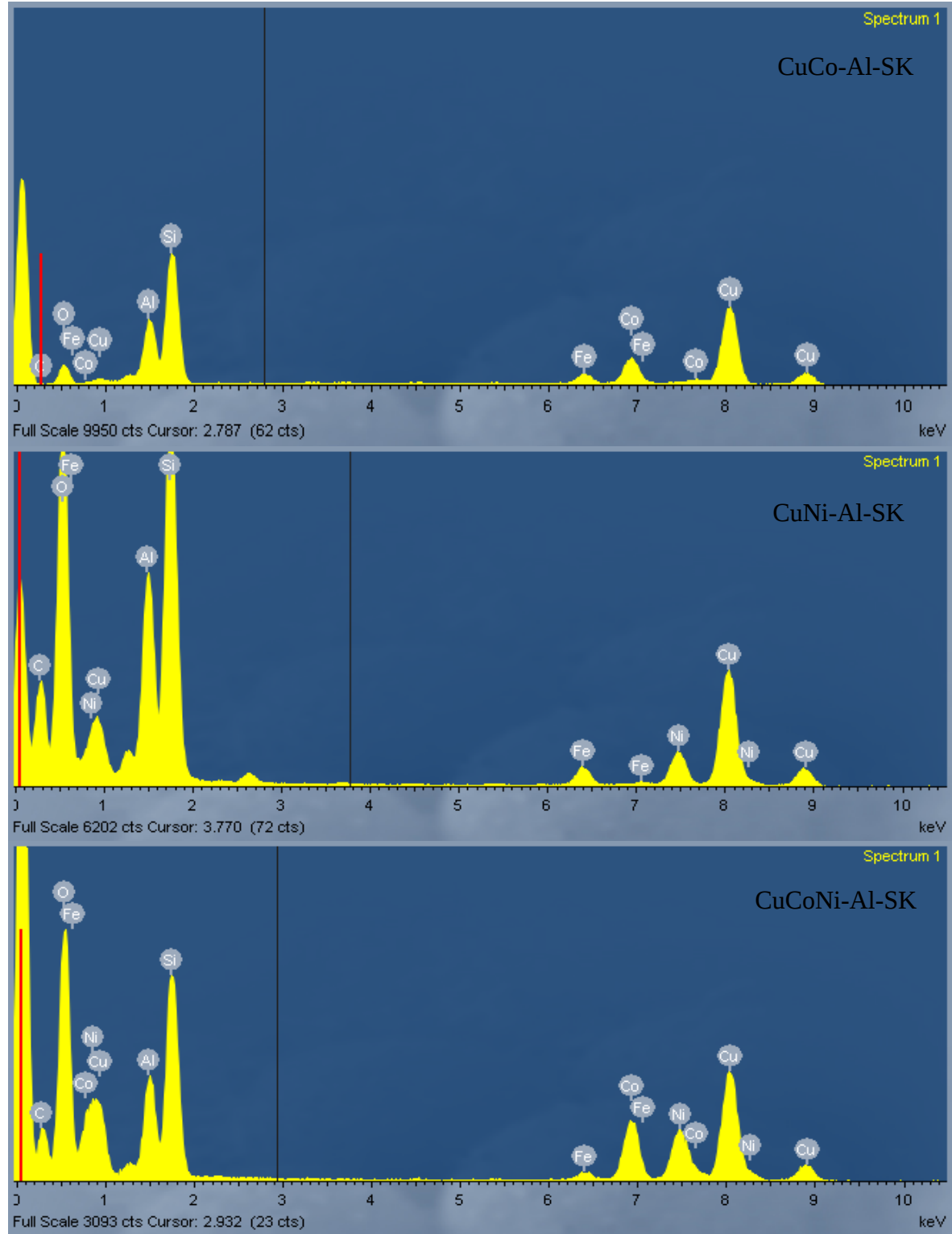


Resim 5.4. CuNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri



Resim 5.5. CuCoNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için TEM görüntülerinin yanında EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) analizinden yararlanılarak numunelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgiler elde edilmiştir. Numunelerin EDS spektrumlarına göre (Şekil 5.4) her numunede C, O, Al, Si, Fe elementleri gözlenmiştir. Çizilen grafiklerin altında kalan alanlar kıyaslandığında her numunede oksijen miktarının fazla olduğu görülmekte ve bu durum metallerin oksit formda olduklarını göstermektedir. Silisyum ve karbon miktarının en fazla CuNi-Al-SK numunesinde olduğu görülmektedir. Aynı miktarda metal kaynağı yüklenen CuCoNi-Al-SK numunesinde bakırın diğer metallere oranla daha çok yüklendiği ve nikelin de en az yüklendiği görülmektedir. CuCo-Al-SK ve CuNi-Al-SK numunelerinin bakır yüklenme oranlarını kıyasladığımızda bakırın CuNi-Al-SK numunesine daha çok yüklendiği görülmüştür. Bakır, kobalt ve nikelin en fazla yapıya CuCoNi-Al-SK numunesinde yüklendiği ve bakır yüklenme başarısının tüm numunelerde en fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. CuCo-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için EDS spektrumları

5.4. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermeleri

Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK, Cu₂Co₁-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK, CoNi(%3)-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 5.5-8'de, V-t grafikleri Şekil 5.9'da, HK ve BJH metotlarıyla belirlenen gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 5.10-13'de, SF-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılım grafikleri ve kullanılan bu metotlarla ilgili bilgiler EK-6'da verilmiştir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm şekline göre yapının mezogözenekler içeren mikro gözenekli malzeme özelliğinde olduğu, BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasında IV. tip izoterm şeklinden belirlenmiştir [63]. İzotermelere bakıldığında mikrogözeneklerin varlığı düşük kısmi basınç ($P/P_0 < 0,01$) bölgesinde, mezogözeneklerin varlıkları artan kısmi basınç ($P/P_0 > 0,3$) bölgesinde görülmüştür. Mezogözenekli yapıdan dolayı, desorpsiyon sırasında adsorplanan gazın gözeneklerden ayrılması önce mezogözeneklerde, sonra mikrogözeneklerde gerçekleşmektedir ve bunun sonucunda histeresis oluşumu görülmektedir. Histeresis oluşumu sütunlu killerin paralel katmanlardan oluştuğunu göstermektedir [64]. Örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden histeresis oluşumu $P/P_0 \approx 0,4$ bölgesinden sonra gözlenmiştir. Al-SK yapısına metal yüklenmesiyle histeresis aralığında daralma olduğu görülmüştür.

Al-SK, Co-Al-SK ve Ni-Al-SK numunelerinin $P/P_0 = 0,90$ olduğu değerlerde adsorplanan gaz mezogözenek hacimleri sırasıyla 145,41, 136,55 ve 121,77 cm³/g olarak, $P/P_0 = 0,01$ olduğu değerlerde adsorplanan gaz mikrogözenek hacimleri sırasıyla 62,03, 56,44 ve 49,43 cm³/g olarak belirlenmiştir. Al-sütunlu kil yapısına Cu ve Co yüklenmesiyle bu değerler sırasıyla 119,46 cm³/g ve 45,75 cm³/g'a, Cu ve Ni yüklenmesiyle 109,10 cm³/g ve 41,76 cm³/g'a düşmüştür. Al-SK için mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerinin mezogözenek bölgesine göre %42,65'i oranında olduğu ve kobalt yüklenmesiyle bu oranın %41,33, nikel yüklenmesiyle %40,60 olduğu belirlenmiştir. Al-sütunlu kil yapısına metal yüklenmesiyle adsorplanan toplam gaz hacmi değerlerinde azalma ve metal yükleme oranının artmasıyla mikrogözeneklerde ve mezogözeneklerde azalma görülmüştür. Nikel yüklemek, kobalt yüklemeye göre adsorplanan gaz değerlerinde daha fazla azalmaya neden olmuştur.

Sentezlenen numunelerin yüzey alan değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanılarak çok nokta BET yüzey alanı, $0,05 < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç aralığındaki veriden, BJH yüzey alanı, $P/P_0 > 0,35$ kısmi basınç aralığındaki veriden, t metot kullanılarak elde edilmiş dış yüzey alanı ve mikrogözeneklilik yüzey alanı, $0,35 < P/P_0 < 0,96$ kısmi basınç aralığında adsorpsiyon izoterminin verisinden belirlenmiştir (Çizelge 5.4). Al-SK numunesinin çok nokta BET yüzey alanı $307,1 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Al-sütunlu kil yapısına metal yüklenmesiyle ve yüklenen metal oranının artmasıyla BET yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Al-sütunlu kile yüklenen metal kaynakları gözeneklerin azalmasını sağlayarak adsorplanan gaz hacminin azalmasını, yüzey alanı değerlerinin düşmesini sağlamaktadır. Co-Al-SK örneğinin BET yüzey alanı $285,1 \text{ m}^2/\text{g}$, Ni-Al-SK örneğinin $254,5 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuş, Al-sütunlu kil yapısına nikel yüklemek kobalt yüklemeye göre BET yüzey alanı değerinin azalmasını daha fazla sağlamıştır. Nikelin Al-sütunlu kilin yapısına kobalta göre daha çok yerleştiği anlaşılmaktadır. Cu-Ni içeren örneklerin Cu-Co içeren örneklerle göre BET yüzey alanının daha az olduğu görülmektedir. CoNi(%3)-Al-SK örneğinde metal oranının artmasıyla CoNi-Al-SK örneğinin BET yüzey alanı %16 azalmıştır. Al-sütunlu kile göre BET yüzey alanında en çok azalma Cu2Ni1-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK örneklerinde görülmektedir.

BJH yüzey alanının değeri mezogözenek yüzey alanını gösterir. Al-SK için BJH-desorpsiyon yüzey alanı değeri $101,4 \text{ m}^2/\text{g}$ iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer artarak $102,3 \text{ m}^2/\text{g}$, nikel yüklenmesiyle ise bu değer azalarak $96,34 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle BJH-desorpsiyon yüzey alanı $100,4 \text{ m}^2/\text{g}$, bakır ve nikel yüklenmesiyle $90,19 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır. Bakır miktarının artmasıyla BJH-desorpsiyon yüzey alanı değerleri azalmıştır. CoNi(%3)-Al-SK örneğinde metal oranının artmasıyla CoNi-Al-SK örneğinin ve bakır ilavesiyle CuCoNi-Al-SK örneğinin BJH-desorpsiyon yüzey alanı değerleri azalmıştır.

Al-SK için dış yüzey alanı değeri $93,3 \text{ m}^2/\text{g}$ iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer artarak $95,47 \text{ m}^2/\text{g}$, nikel yüklenmesiyle ise bu değer artarak $101,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle dış yüzey alanı $102,6 \text{ m}^2/\text{g}$, bakır ve nikel yüklenmesiyle $98,97 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır. CuCo-Al-SK ve CuNi-Al-SK örneklerinde bakır oranının artmasıyla dış yüzey alanı değerleri azalmıştır. CoNi(%3)-Al-SK örneğinde metal oranının artmasıyla CoNi-Al-SK örneğinin ve bakır ilavesiyle CuCoNi-Al-SK örneğinin dış yüzey alanı değerleri azalmıştır.

Al-SK için mikrogözenek yüzey alanı değeri 213,8 m²/g iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer azalarak 189,7 m²/g, nikel yüklenmesiyle ise bu değer azalarak 152,9 m²/g olmaktadır. Al-sütunlu kil yapısına nikel yüklemek kobalt yüklemeye göre mikrogözenek yüzey alanı değerinin azalmasını daha fazla sağlamıştır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle mikrogözenek yüzey alanı 139,4 m²/g, bakır ve nikel yüklenmesiyle 119,8 m²/g olmaktadır. CuCo-Al-SK ve CuNi-Al-SK örneklerinde bakır oranının artmasıyla Cu2Co1-Al-SK ve Cu2Ni1-Al-SK örneklerinde mikrogözenek yüzey alanı değerleri sırasıyla 138,8 m²/g ve 108,5 m²/g olmuştur. CoNi(%3)-Al-SK örneğinde metal oranının artmasıyla CoNi-Al-SK örneğinin mikrogözenek yüzey alanı değerleri artmıştır ve bakır ilavesiyle CuCoNi-Al-SK örneğinin mikrogözenek yüzey alanı değeri azalmıştır. Mezogözenek, mikrogözenek ve dış yüzey alanı değerlerinde genellikle Al-SK yapısına yüklenen metal oranı arttıkça azalma görülmektedir.

Çizelge 5.4. Al-SK örneklerin yüzey alanı değerleri

Numune	Çok nokta BET yüzey alanı m ² /g	BJH(des) yüzey alanı m ² /g	t-metot Dış yüzey alanı m ² /g	t-metot Mikro gözenek yüzey alanı m ² /g
Al-SK	307,1	101,4	93,3	213,8
Co-Al-SK	285,1	102,3	95,47	189,7
CuCo-Al-SK	242	100,4	102,6	139,4
Cu2Co1-Al-SK	233,6	93,38	94,8	138,8
Ni-Al-SK	254,5	96,34	101,6	152,9
CuNi-Al-SK	218,8	90,19	98,97	119,8
Cu2Ni1-Al-SK	196,3	88,29	87,83	108,5
CoNi-Al-SK	239,4	90,82	92,8	146,7
CoNi(%3)-Al-SK	285,3	150	146,4	138,9
CuCoNi-Al-SK	194,9	82,85	81,25	113,7

Gözenek hacim değerleri BJH-desorpsiyon, t-metot, HK ve SF metot kullanılarak belirlenmiştir. İzoterm verilerinden belirlenen gözenek hacim değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Al-sütunlu kil için $0,134 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan mezogözenek hacmi kobalt yüklemeyeyle $0,130 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine, nikel yüklemeyeyle $0,117 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine düşmüştür. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle bu değer $0,119 \text{ cm}^3/\text{g}$, bakır ve nikel yüklenmesiyle $0,110 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmaktadır. Al-sütunlu kil yapısına yüklenen metal miktarının artmasıyla mezogözenek hacim değerlerinin azaldığı görülmüştür.

HK metot ve SF metot kullanılarak hesaplanan gözenek hacim değerleri sonuçları birbirine benzerlik göstermektedir. Al-SK için HK metot ile belirlenen gözenek hacmi değeri $0,124 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer azalarak $0,115 \text{ cm}^3/\text{g}$, nikel yüklenmesiyle ise bu değer azalarak $0,103 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmaktadır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle bu değer $0,098 \text{ cm}^3/\text{g}$, bakır ve nikel yüklenmesiyle $0,089 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmaktadır. Al-sütunlu kil yapısına yüklenen metal miktarının artmasıyla HK ve SF metot ile belirlenen gözenek hacmi değerinin azaldığı görülmüştür.

Al-SK için mikrogözenek hacmi değeri $0,086 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer azalarak $0,077 \text{ cm}^3/\text{g}$, nikel yüklenmesiyle ise bu değer azalarak $0,062 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmaktadır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle bu değer $0,057 \text{ cm}^3/\text{g}$, bakır ve nikel yüklenmesiyle $0,049 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmaktadır. CoNi(%3)-Al-SK örneğinde metal oranının artmasıyla CoNi-Al-SK örneğinin mikrogözenek hacim değeri artmıştır ve bakır ilavesiyle CuCoNi-Al-SK örneğinin mikrogözenek hacim değeri azalmıştır. Al-sütunlu kilden sonra mikrogözenek hacmine en fazla Co-Al-SK örneğinin sahip olduğu ve en düşük Cu₂Ni1-Al-SK örneğinin olduğu görülmüştür. Kobalt içerikli örneklerin mikrogözenek hacim değerleri nikel içerikli örneklere göre daha fazladır. Al-sütunlu kil örneğine metal emdirdikten sonra gözenek duvarlarına metalin yerleşmesiyle mikrogözenek hacimlerinde azalma görülmüştür.

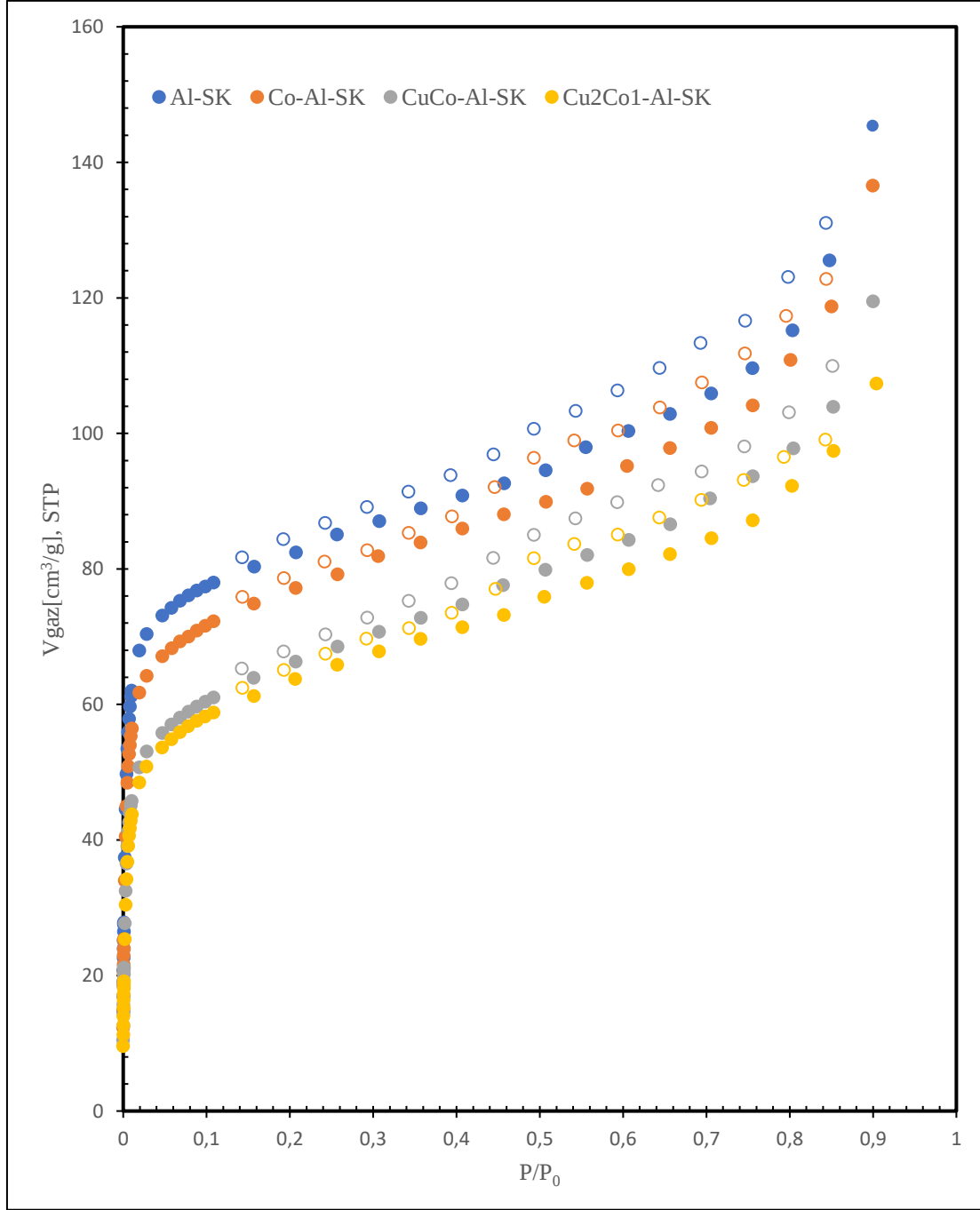
Çizelge 5.5. Al-SK örneklerin gözenek hacim değerleri

Numune	Mezogözenek hacmi BJH(des) cm ³ /g	Gözenek hacmi HK cm ³ /g	Gözenek hacmi SF cm ³ /g	Mikrogözenek hacmi t-metodu cm ³ /g
Al-SK	0,134	0,124	0,125	0,086
Co-Al-SK	0,130	0,115	0,116	0,077
CuCo-Al-SK	0,119	0,098	0,099	0,057
Cu ₂ Co ₁ -Al-SK	0,102	0,094	0,095	0,056
Ni-Al-SK	0,117	0,103	0,104	0,062
CuNi-Al-SK	0,110	0,089	0,090	0,049
Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK	0,105	0,079	0,080	0,044
CoNi-Al-SK	0,101	0,097	0,098	0,060
CoNi(%3)-Al-SK	0,190	0,116	0,118	0,057
CuCoNi-Al-SK	0,097	0,079	0,079	0,046

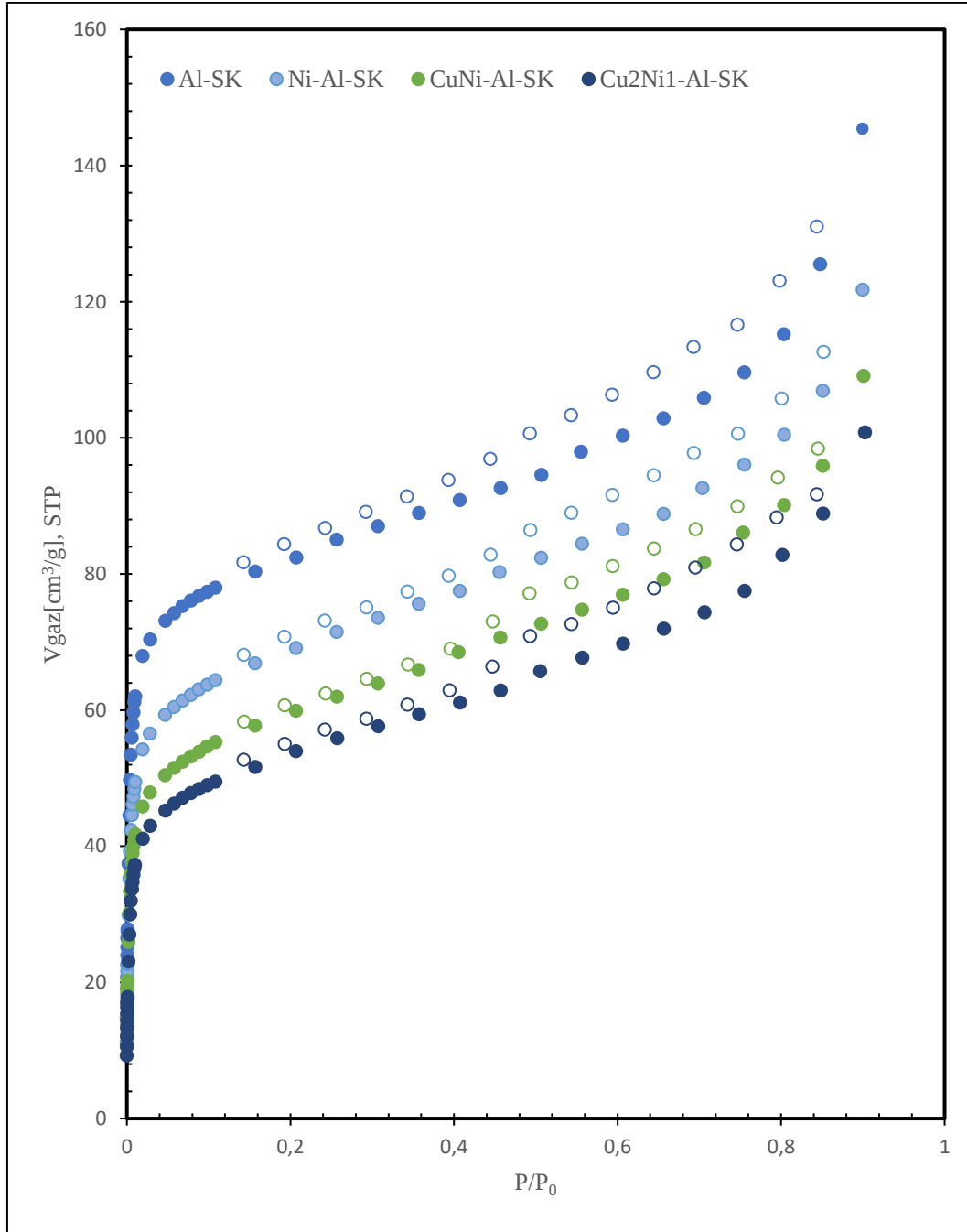
BJH-desorpsiyon, HK ve SF metot kullanılarak belirlenen gözenek çapı değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir. BJH-metot ile belirlenen gözenek boyut dağılımı mezogözenek bölgesini, HK-metot ise mikrogözenek bölgesini göstermektedir. Al-sütunlu kilin mezogözenek çapı 37,7 Å iken Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve CoNi(%3)-Al-SK örneklerinde ortalama 33,7 Å değerine düşmüş, diğer örneklerde 37,8 Å değerinde kalmıştır. Al-sütunlu kilin yapısına metal emdirme işlemi mezogözenek yapıda önemli bir değişime yol açmamıştır. HK metot ile belirlenen mikrogözenek çapları Al-SK için 7,675 Å değerinde iken yapısına kobalt yüklenmesiyle bu değer azalarak 7,625 Å, nikel yüklenmesiyle ise bu değer artarak 7,82 Å olmaktadır. Al-SK yapısına bakır ve kobalt yüklenmesiyle bu değer 7,875 Å, bakır ve nikel yüklenmesiyle 7,87 Å olmaktadır. CoNi-Al-SK örneğinde metal oranının azalmasıyla CoNi(%3)-Al-SK örneğinin mikrogözenek çap değeri azalmış ve bakır ilavesiyle CuCoNi-Al-SK örneğinin mikrogözenek çap değeri değişmemiştir. Mikrogözenek çapları metal yüklü örneklerde Al-sütunlu kile göre artış görülerek ortalama 7,8 Å değerinde bulunmaktadır. SF metot ile belirlenen mikrogözenek çapları Al-SK için 13,80 Å değerinde iken yapısına kobalt veya nikel yüklenmesiyle bu değer değişmemektedir.

Çizelge 5.6. Al-SK örneklerin gözenek çap değerleri

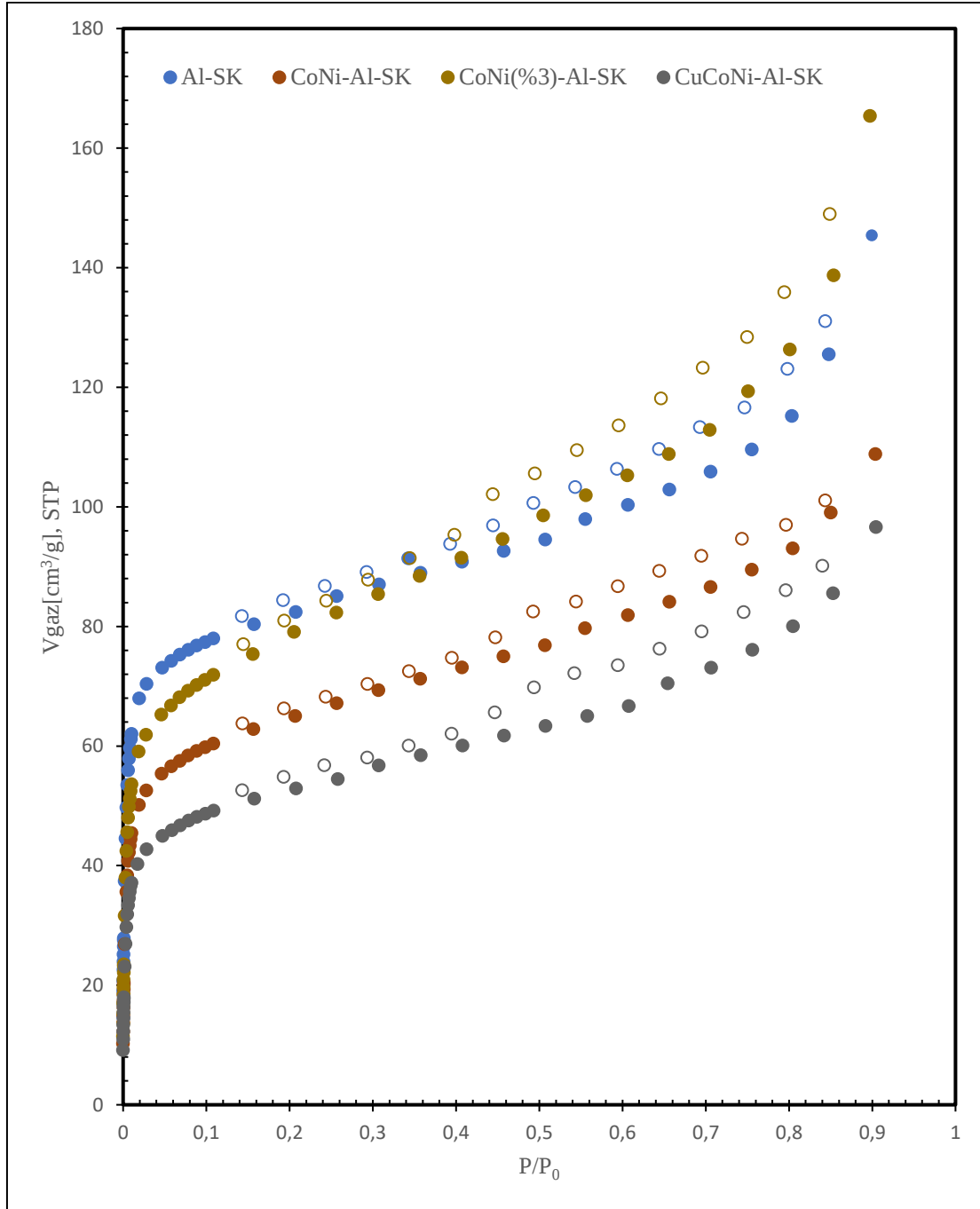
Numune	Ortalama mezogözenek çapı (BJH(des)) Å	Ortalama mikrogözenek çapı (HK) Å	Ortalama mikrogözenek çapı (SF) Å
Al-SK	37,74	7,675	13,80
Co-Al-SK	33,81	7,625	13,80
CuCo-Al-SK	33,73	7,875	13,89
Cu ₂ Co ₁ -Al-SK	37,85	7,875	14,16
Ni-Al-SK	37,87	7,82	13,80
CuNi-Al-SK	37,84	7,87	13,80
Cu ₂ Ni ₁ -Al-SK	37,87	7,825	13,80
CoNi-Al-SK	37,85	7,875	14,16
CoNi(%3)-Al-SK	33,86	7,775	13,80
CuCoNi-Al-SK	37,87	7,875	13,89



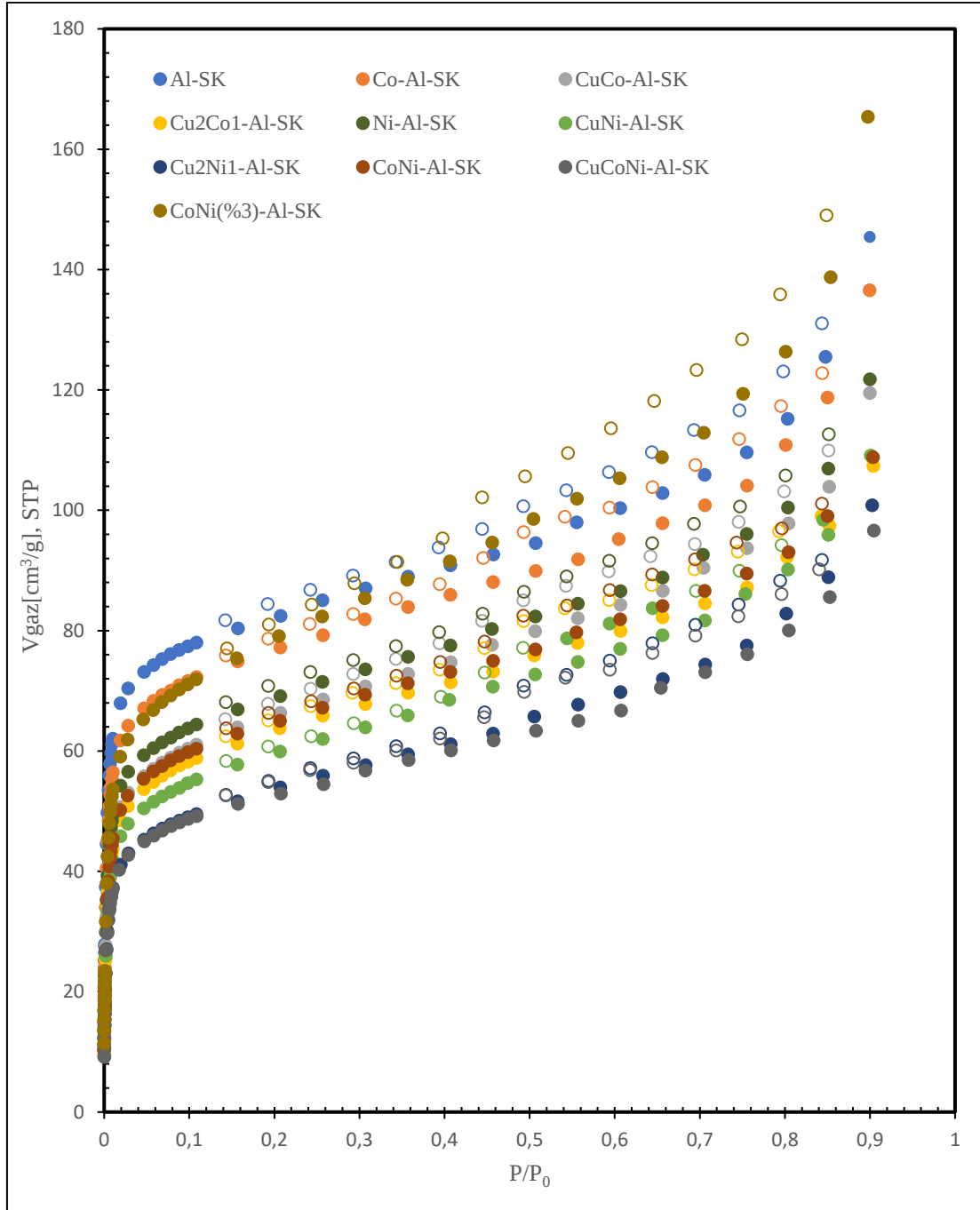
Şekil 5.5. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu2Co1-Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



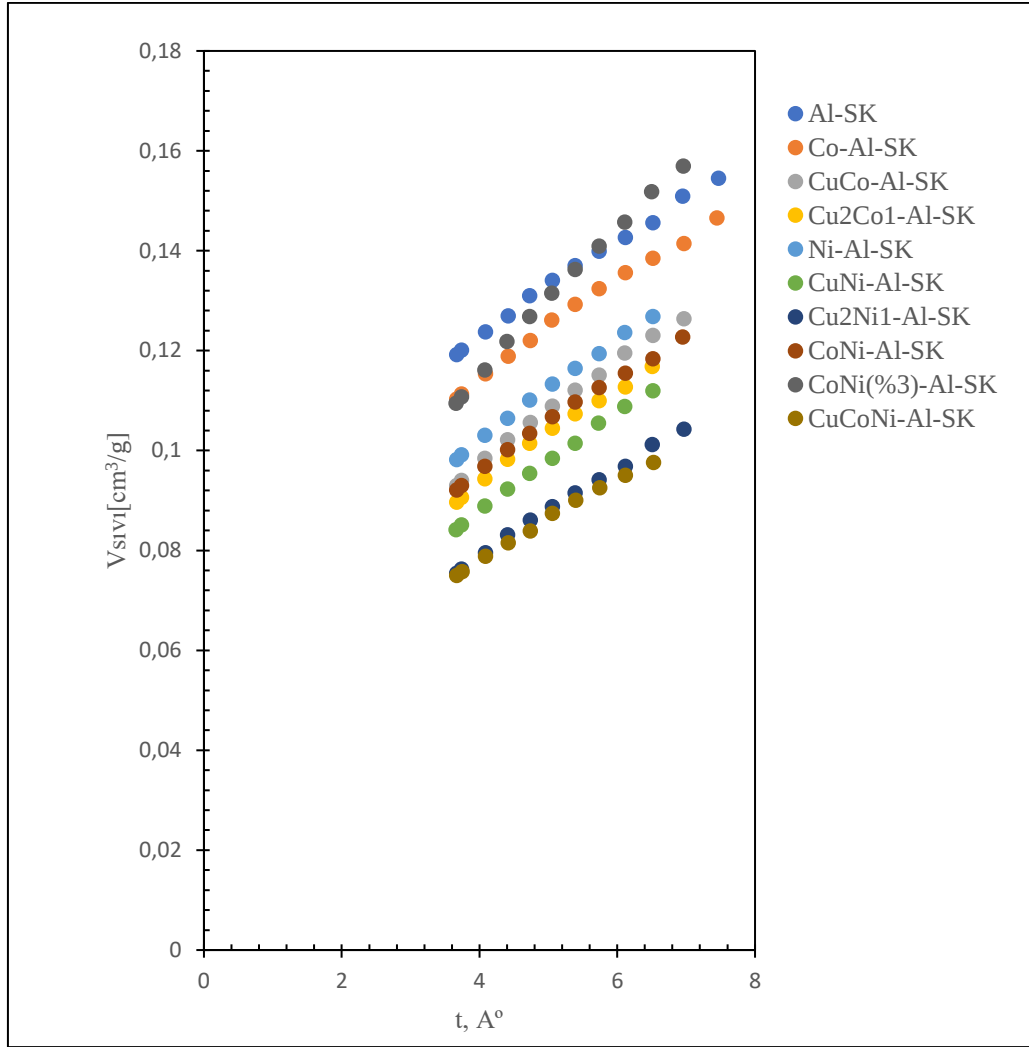
Şekil 5.6. Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve Cu₂Ni₁-Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



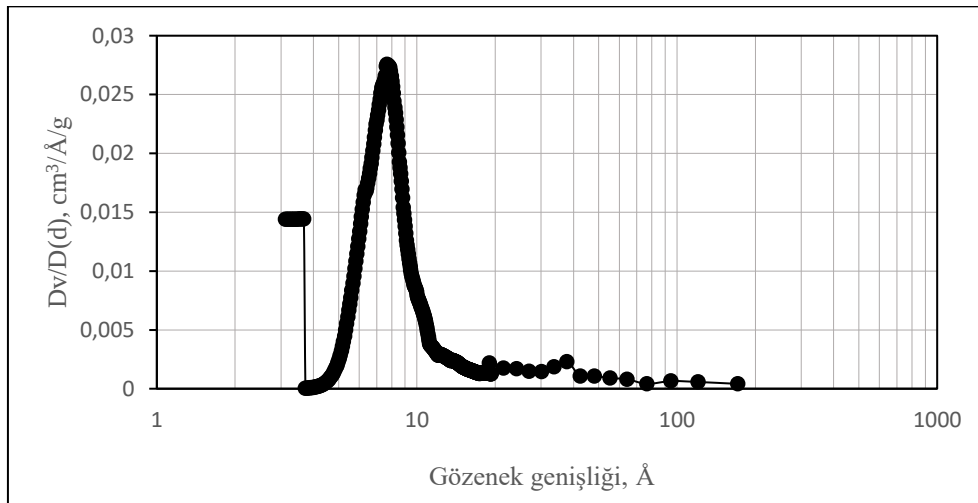
Şekil 5.7. Al-SK, CoNi-Al-SK, CoNi(3%)-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



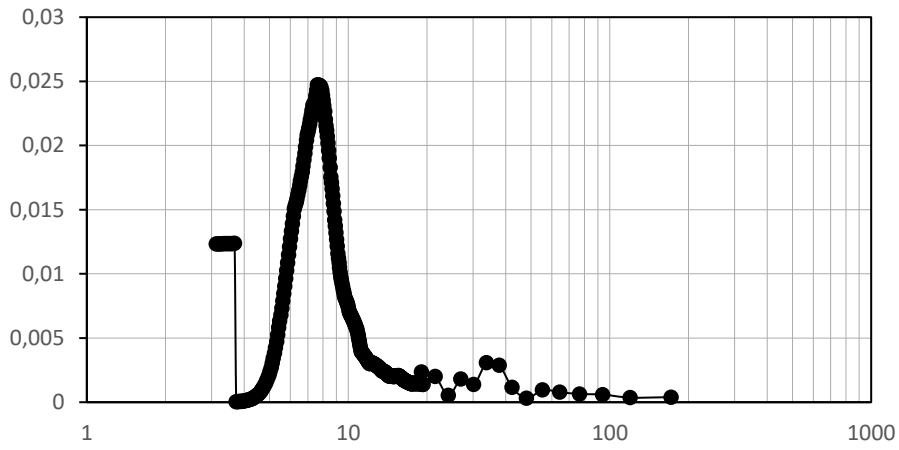
Şekil 5.8. Al-SK örneklerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



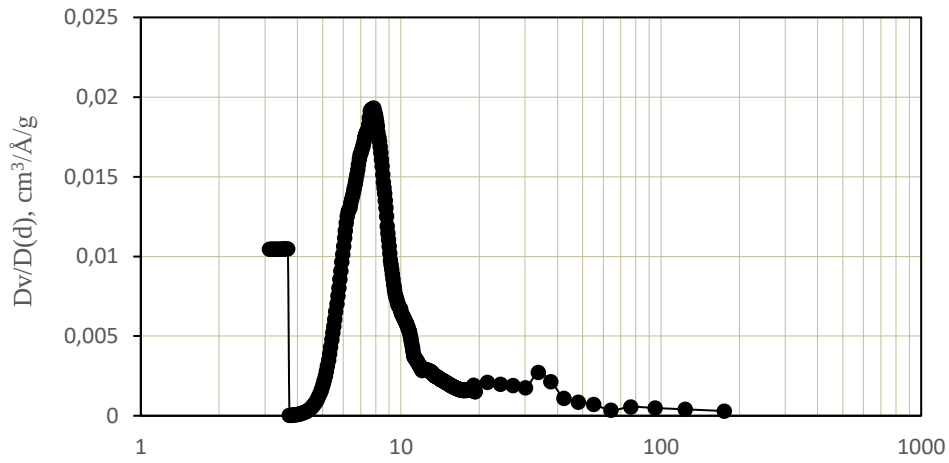
Şekil 5.9. Al-SK örneklerin V-t grafikleri



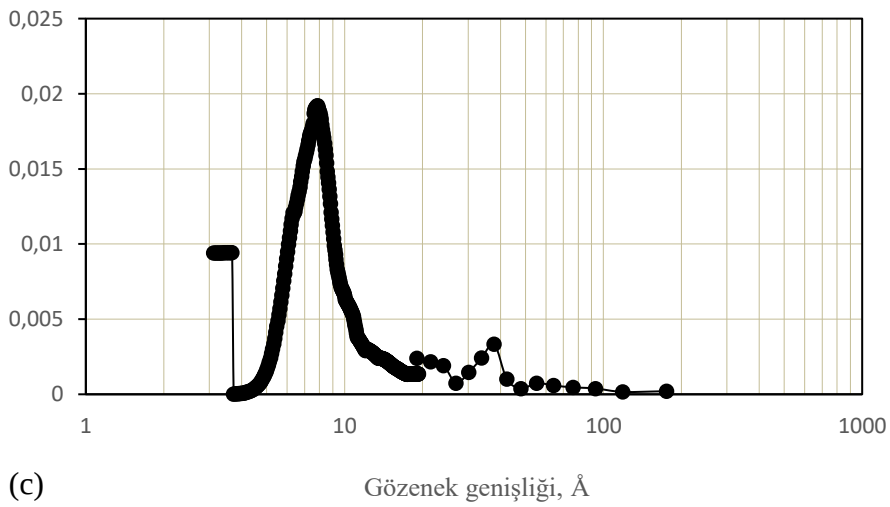
Şekil 5.10. Al-SK numunesinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafiği



(a)

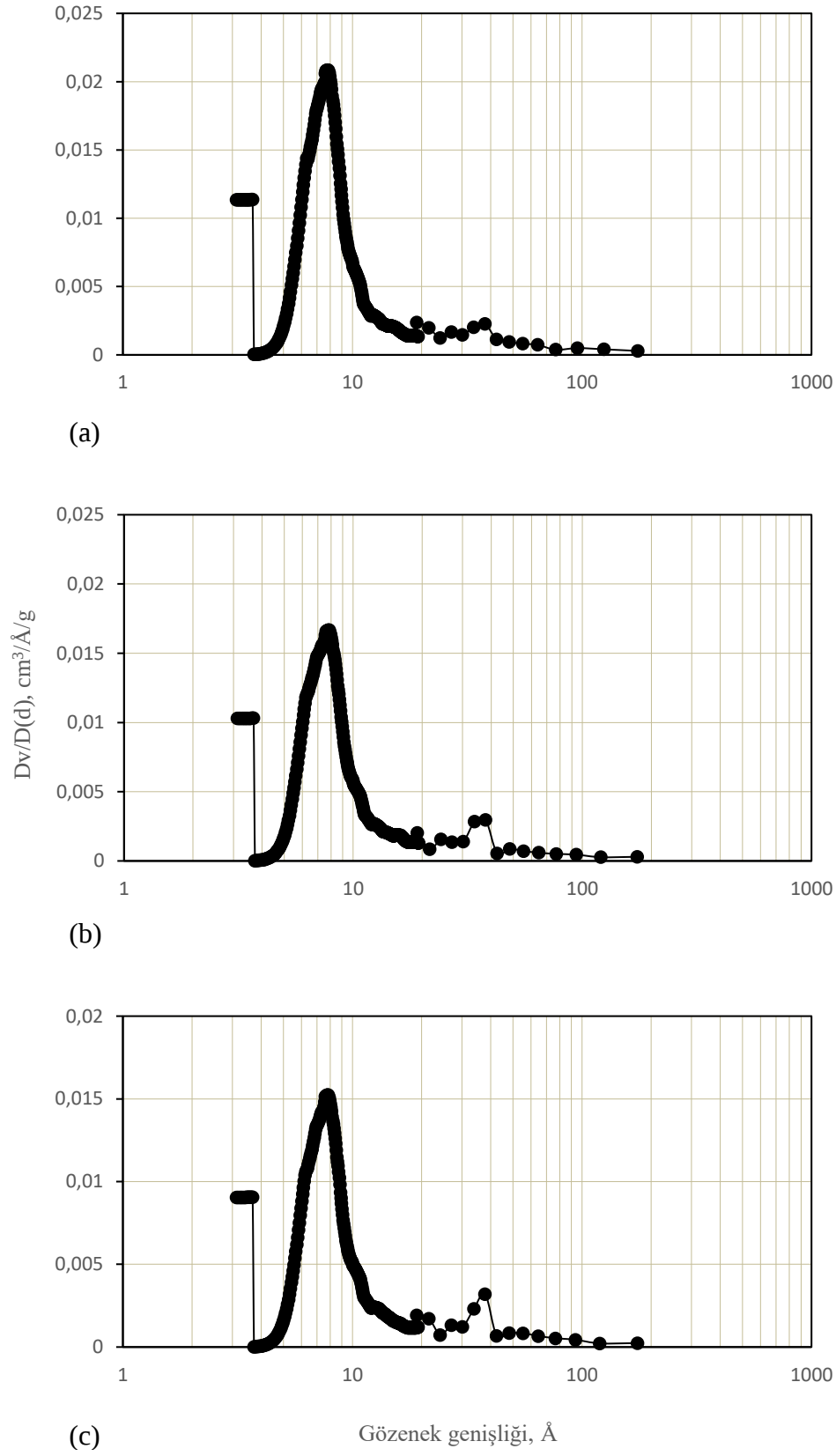


(b)

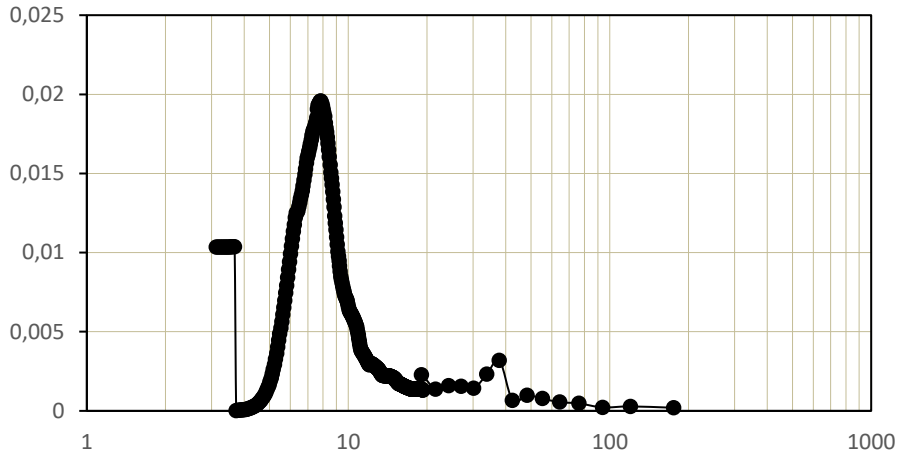


(c)

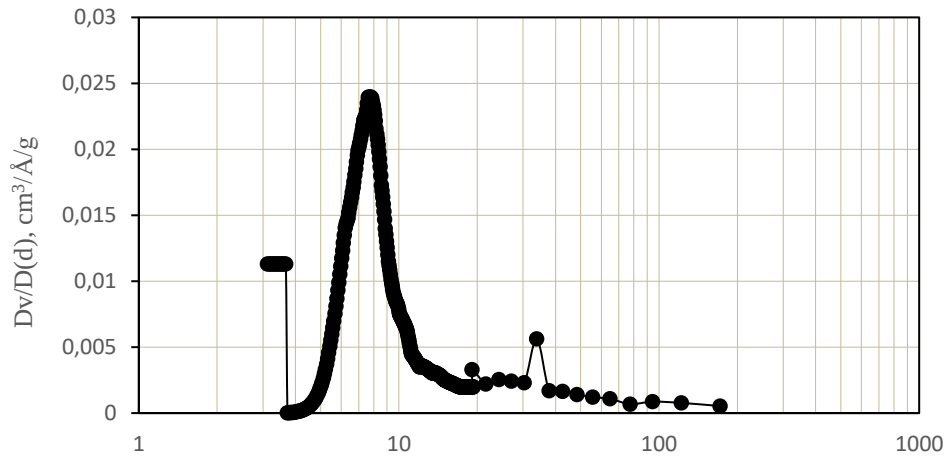
Şekil 5.11. Co-Al-SK (a), CuCo-Al-SK (b) ve Cu₂Co₁-Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri



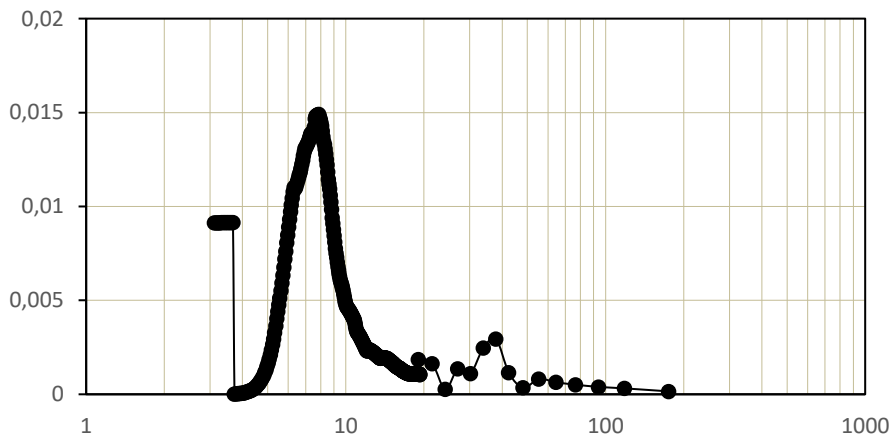
Şekil 5.12. Ni-Al-SK (a), CuNi-Al-SK (b) ve Cu₂Ni₁-Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri



(a)



(b)



(c)

Gözenek genişliği, Å

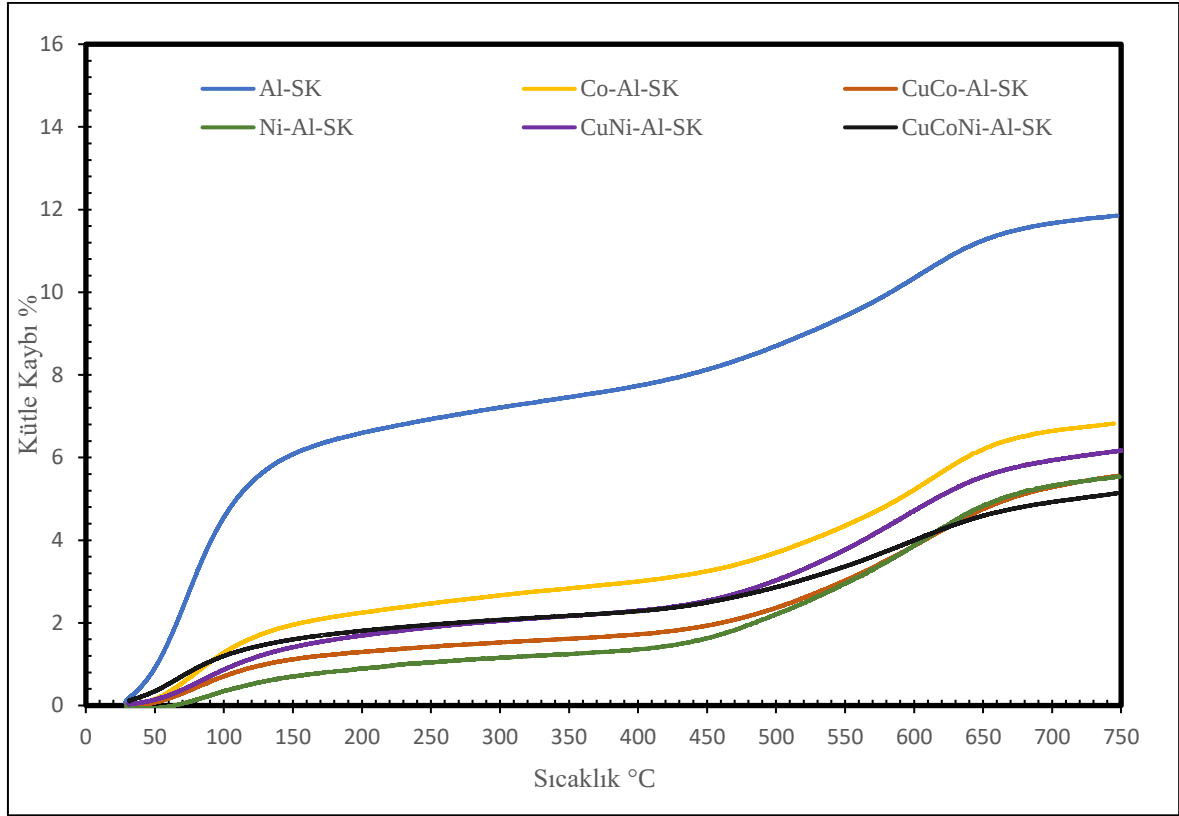
Şekil 5.13. CoNi-Al-SK (a), CoNi(%3)-Al-SK (b) ve CuCoNi-Al-SK (c) numunelerinin HK (adsorpsiyon) ($P/P_0 < 0,30$)-BJH (desorpsiyon) ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) metotları gözenek boyutu dağılım grafikleri

5.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen numunelerin sıcaklık artışıyla yapılarında meydana gelen kütle kayıplarının belirlenmesi için TGA tekniği kullanılmıştır. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için TGA grafikleri Şekil 5.14’de verilmiştir.

TGA eğrilerinden örneklerin 100°C’ye kadar yapısındaki nemin yüksek kütle kaybı ile 300-750°C arasında yapısındaki su moleküllerinin ve hidroksil gruplarının düşük kütle kaybıyla uzaklaştığı görülmektedir. 750°C ve üstündeki sıcaklıklarda dehidrasyon bitmesiyle dehidrokilasyon gerçekleşmesinden dolayı kütle kaybı görünmemektedir. Düşük sıcaklıkta dehidrasyon ile yapıdaki H₂O grupları, yüksek sıcaklıkta dehidrokilasyon ile yapıdaki OH grupları uzaklaşmıştır. Sütunlandırma işlemi ile yapıya Keggin iyonlarının yerleşmesi OH ve H₂O miktarının artmasını sağladığından ham kile göre sütunlu kil numuneleri sıcaklık artışıyla kütle kaybına daha fazla uğramaktadır. Al-sütunlu kil için en uygun çalışma 300-700°C sıcaklık aralığında olduğu, 700°C sıcaklıktan sonra yüksek sıcaklıklarda yapı deformasyonu ile katmanlarda çökmeler oluşacağı ve sütunlu kile metal yüklenmenin zorlaşabileceği düşünülmektedir [48, 50].

Termal analizler ile 400°C de 3 saat kalsine edilmiş Al-sütunlu kil örneğinin toplam kütle kaybı %11,78 olarak bulunmuştur. Co-Al-SK numunesinin kütle kaybı %6,81, Ni-Al-SK numunesinin kütle kaybı %5,54, CuCo-Al-SK numunesinin kütle kaybı %5,55, CuNi-Al-SK numunesinin kütle kaybı %6,14, CuCoNi-Al-SK numunesinin kütle kaybı %5,03 olarak bulunmuştur. Yapılan analizle en az kütle kaybının ve termal kararlılığın en fazla olduğu numunenin CuCoNi-Al-SK olduğu belirlenmiştir. 600°C’ye kadar en az kütle kaybının Ni-Al-SK örneğinde, 600°C’den sonra CuCoNi-Al-SK örneğinde olduğu gözlenmiştir. Nikel ve bakır yüklemenin kobalt yüklemeye göre daha az kütle kaybına neden olduğu görülmüştür. TGA tekniği ile Al-sütunlu kile metal yüklemenin termal kararlılığı artırdığı belirlenmiştir.



Şekil 5.14. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numuneleri için TGA grafikleri

5.6. Fourier Dönüşüm İnfrared Spektrumları (FTIR)

Sentezlenen numunelerin yapısında bulunan bağların ve yüzey asitliğinin incelenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. Sütunlu kil örneklerin 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR grafikleri Şekil 5.15-17’de verilmektedir. Al-sütunlu kil numuneleri için farklı dalga sayılarında gözlenen pikler Çizelge 5.7’de verilmektedir.

Çizelge 5.7. Al-SK numunelerinin farklı dalga sayılarında elde edilen pikleri

Gözlenen Pikler	Dalga Sayısı, cm^{-1}	Kaynak
OH grupları ve su molekülleri	4000-3000	[51-53]
OH gerginliği	3438-3625	
OH gerginliği (Al_2OH ’dan kaynaklı)	3250	
Silikat bantları	1200-400	
Si-O-Si bantları	1063	
Serbest silika	468, 804	
Si-O	792, 525, 475	
Al_2OH	981	
MgAlOH	869	
Al-O (AlO_6 oktahedraldeki)	604	
Bronsted	1546	[53, 55]
Lewis	1446	
Bronsted-Lewis	1492	
Cu-O	536	[56, 57]
Si-O-Cu	960	
Co-O	580, 690	[58, 59]
Si-O-Co	1029	
Ni-O	470, 522	[60, 61]
Ni-O-H	619	

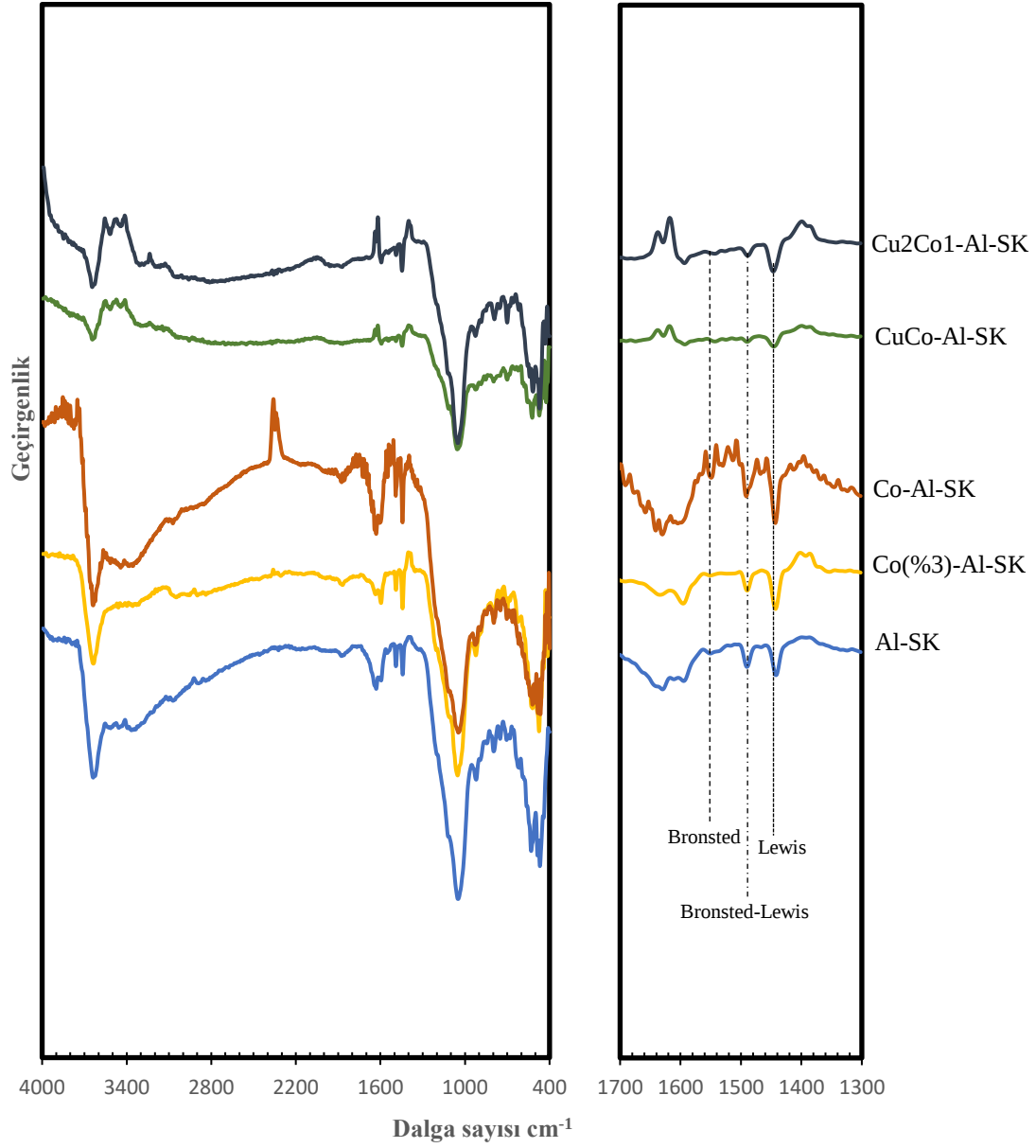
Sentezlenen numunelerin FTIR spektrumlarında $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında OH grupları ve su moleküllerine uygun bantların varlığı ve $3438, 3625\text{ cm}^{-1}$ 'de OH gerginlik bölgesinde iki pik gözlenmiştir. $1200-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik silikat bantlarının varlığı gözlenmiş ve 1063 cm^{-1} 'de oluşan pik Si-O-Si yüzeyinde silisyumun yerini alüminyumun almasıyla ortaya çıkan gerginlik titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bakır yüklü Al-sütunlu kil örneklerinde 536 cm^{-1} 'de Cu-O ve 960 cm^{-1} 'de Si-O-Cu bağlarının varlığı, kobalt yüklü Al-sütunlu kil örneklerinde 580 ve 690 cm^{-1} 'de Co-O ve 1029 cm^{-1} 'de Si-O-Co bağlarının varlığı, nikel yüklü örneklerde 470 ve 522 cm^{-1} 'de Ni-O ve 619 cm^{-1} 'de Ni-O-H bağlarının varlığı tespit edilmiştir.

Sütunlandırmayla fiziksel adsorpsiyon merkezi Lewis ve kimyasal adsorpsiyon merkezi Bronsted asit bölgeleri etkilenmiş ve pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Kil katmanlarındaki hidroksil grupları Bronsted asitliğini, killerdeki tabakalar Lewis asitliğini ortaya çıkarmaktadır. Gözenekli malzemelerin yüzey asitliği piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile değerlendirilebilmektedir. Al-sütunlu kil numunelerine oda sıcaklığında piridin absorplanmış ve $150-450^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 100°C 'lik aralıklarla piridin desorpsiyonu yapılmıştır. Piridin adsorplanmış örneklerin dalga sayılarının $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ve $1700-1300\text{ cm}^{-1}$ olduğu aralıklardaki FTIR grafikleri Şekil 5.15-17'de verilmiştir. $150-450^{\circ}\text{C}$ 'de piridin desorplanmış örneklerin $1700-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FTIR grafikleri Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve EK-6'da verilmiştir. Literatürde 1546 cm^{-1} Bronsted, 1446 cm^{-1} Lewis, 1492 cm^{-1} 'de Bronsted ve Lewis asitliğinden kaynaklanan piklerin gözlemlendiği belirtilmiştir.

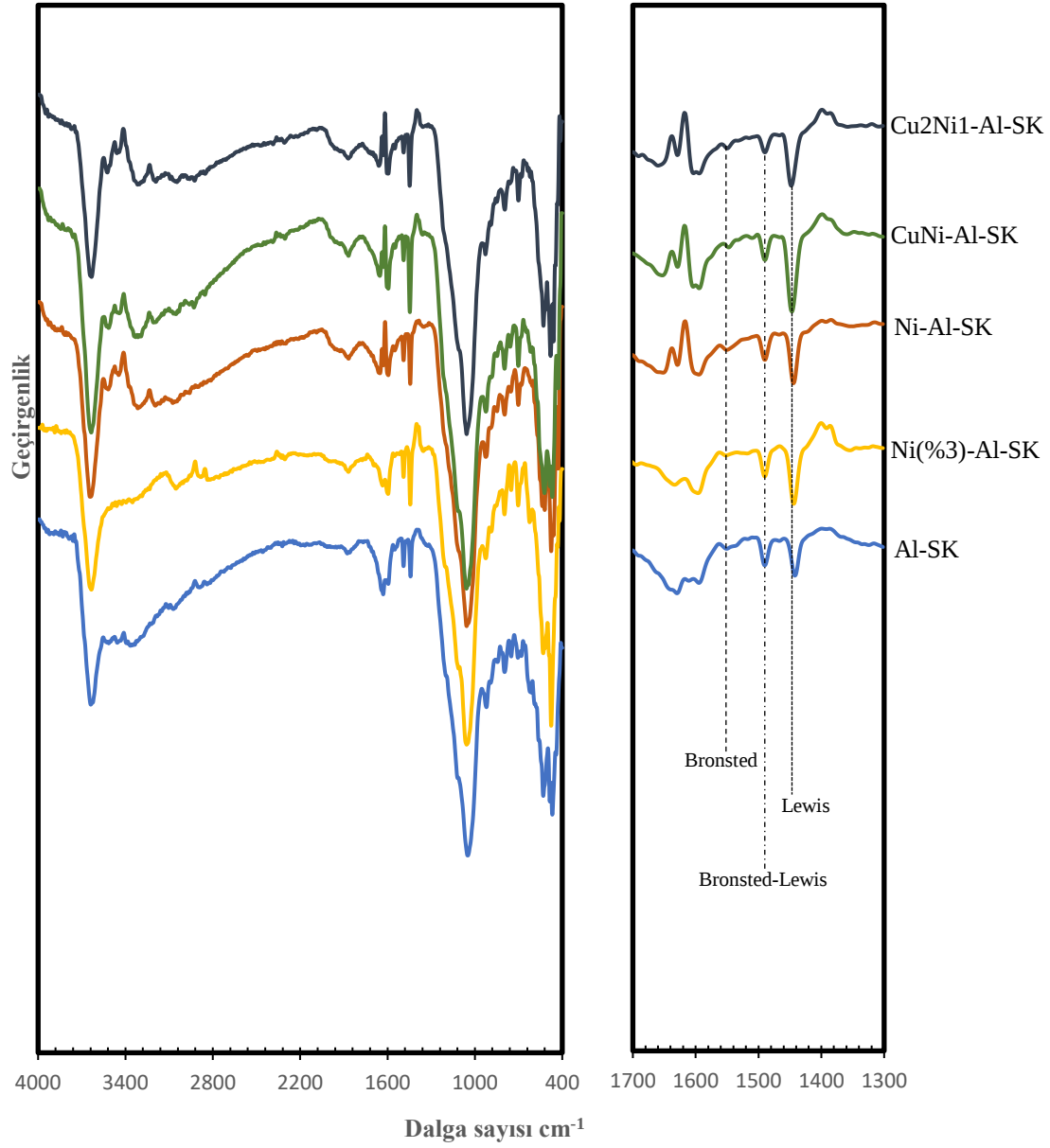
Piridin adsorpsiyonu sonrasında tüm örneklerde $1444-1446\text{ cm}^{-1}$ aralığında Lewis, $1544-1546\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bronsted, $1492-1495\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bronsted-Lewis asit bölgelerine ait pikler görülmüştür. Bronsted ve Lewis asit bölgelerindeki pikler kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon merkezlerinin varlığını göstermektedir. Piridin adsorpsiyonu sonrası Co içerikli sütunlu killerin asit bölgelerine ait piklerin korunduğu görülmüştür. Cu-Co içerikli sütunlu killerde asit bölgelerine ait pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Ni içerikli sütunlu killerde Lewis asit bölgesine ait pik şiddetinde artış gözükürken diğer asit bölgelerine ait piklerin korunduğu görülmüştür. Cu-Ni içerikli sütunlu killerde asit bölgelerinin pik şiddetlerinin korunduğu görülmektedir. Co-Ni içerikli örneklerde kobalt ve nikel miktarının artırılması asit bölgelerinin pik şiddetlerinde azalmaya neden olmuştur. Cu-Co-Ni içerikli sütunlu kilde asitlik piklerinde azalmalar görülmüştür. Lewis asitliğine ait pikler nikel içerikli örneklerde

daha belirgin gözlenmiştir. Al-sütunlu kile metal yüklenmesi ile metal oksit yapılarının oluşmasıyla Lewis asitliğinde artış görülmektedir.

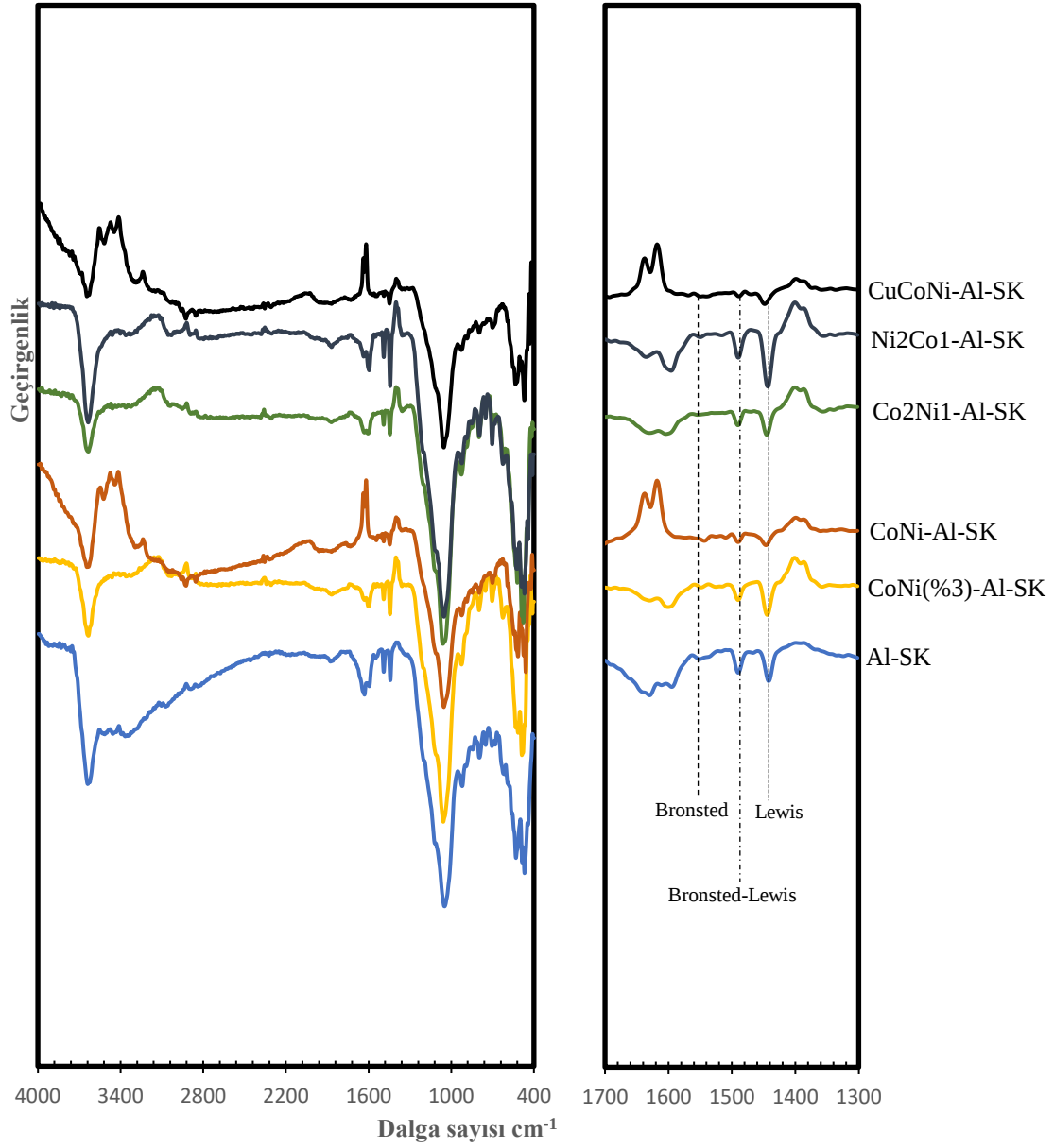
Piridin desorpsiyonu sonrası numunelerde genel olarak artan sıcaklıkla Bronsted asitliğine ait piklerde büyük bir azalma gözlenmezken, Bronsted-Lewis ve Lewis asitliğine ait piklerde azalma görülmüştür. Al-SK örneğinde 450°C'ye kadar asitlik merkezlerinde belirgin piklerin gözlendiği görülmüştür. Co-Al-SK ve Ni-Al-SK örneklerinde 250°C'ye kadar asitlik merkezleri korunurken daha yüksek sıcaklıklarda azaldığı ama kaybolmadığı gözlenmiştir. CuCo-Al-SK örneğinde 150°C'den sonra Lewis asitliğinin giderek kaybolduğu, Cu₂Co₁-Al-SK örneğinde ise 250°C'den sonra kaybolduğu görülmüştür. CuNi-Al-SK ve Cu₂Ni₁-Al-SK örneklerinde 150°C'den sonra Lewis asitliğinin giderek azaldığı ama kaybolmadığı gözlenmiştir. CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK örneklerinde sıcaklık artışıyla Bronsted asit merkezleri korunurken Lewis merkezleri belirgin bir şekilde azalmıştır.



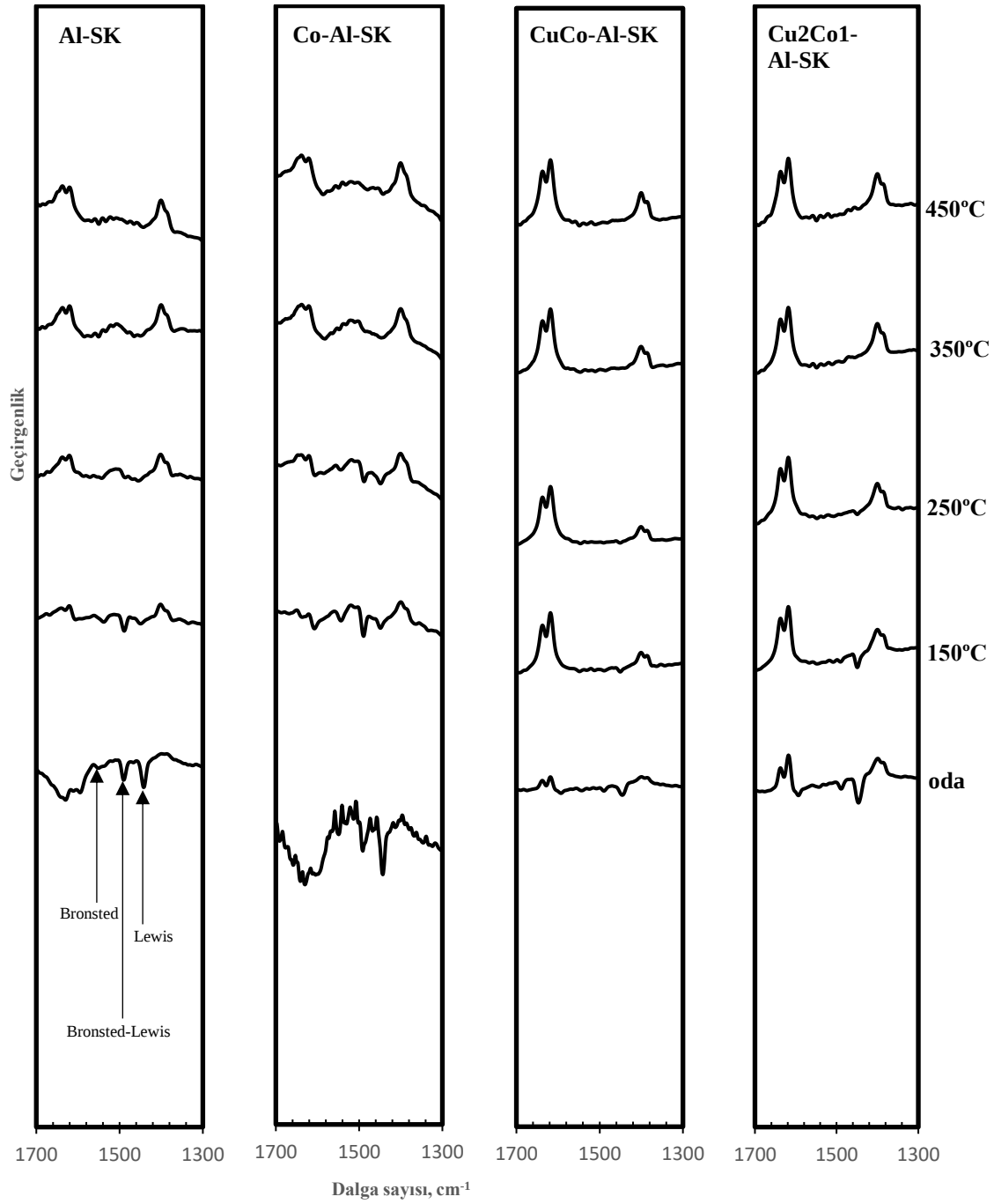
Şekil 5.15. Al-SK, Co(3%)-Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu₂Co₁-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri



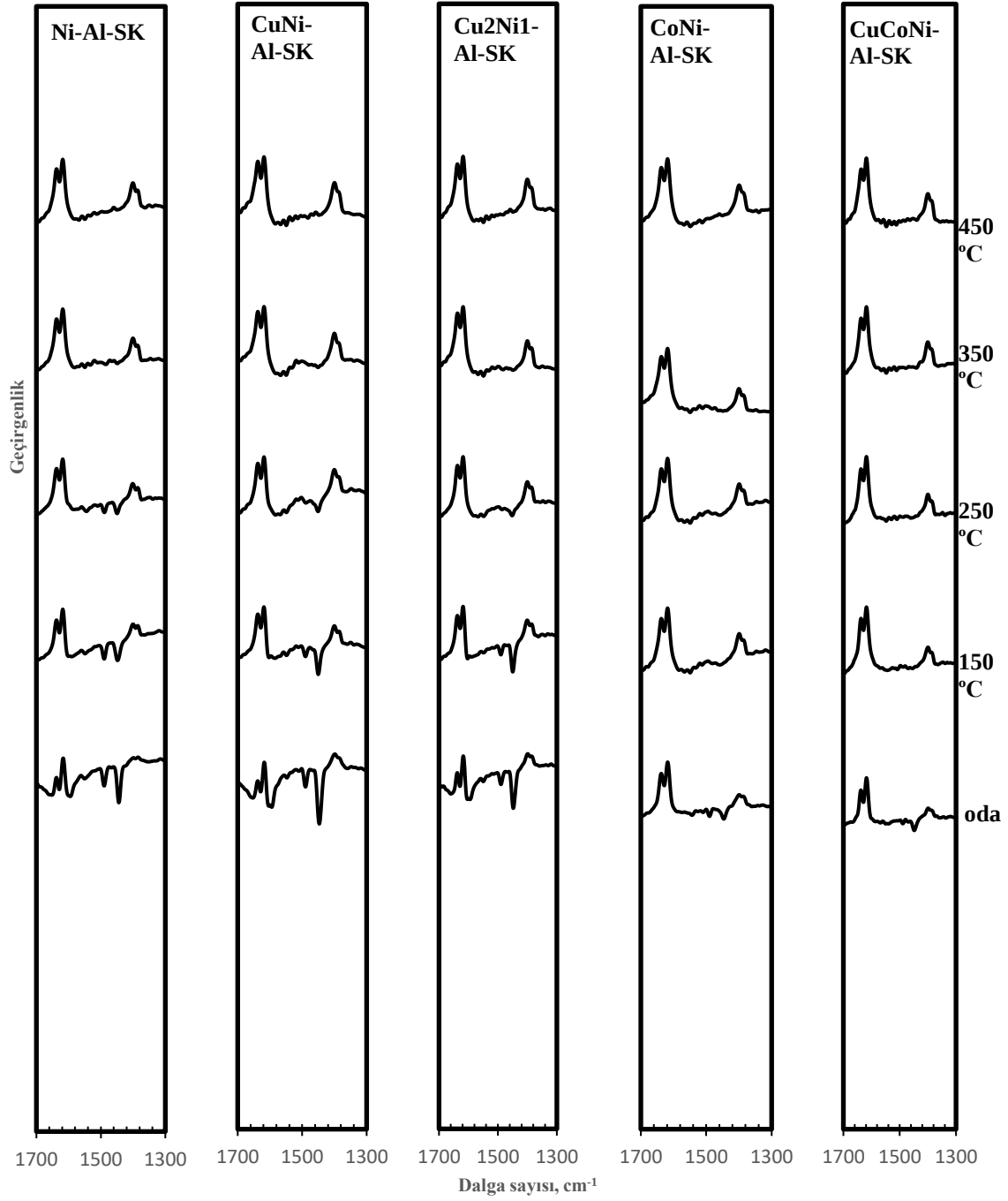
Şekil 5.16. Al-SK, Ni(3%)-Al-SK, Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK ve Cu₂Ni₁-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri



Şekil 5.17. Al-SK, CoNi(%3)-Al-SK, CoNi-Al-SK, Co2Ni1-Al-SK, Ni2Co1-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığında piridin adsorplanmış FTIR grafikleri



Şekil 5.18. Al-SK, Co-Al-SK, CuCo-Al-SK ve Cu₂Co₁-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığındaki piridin adsorpsiyonu ve 150-450°C aralığındaki piridin desorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları

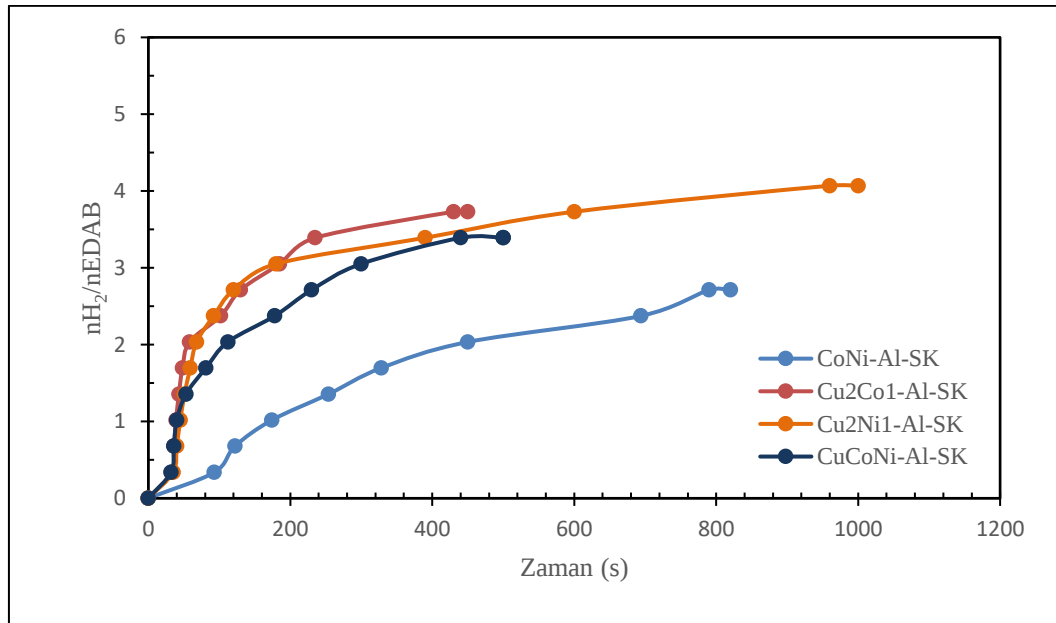


Şekil 5.19. Ni-Al-SK, CuNi-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığındaki piridin adsorpsiyonu ve 150-450°C aralığındaki piridin desorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları

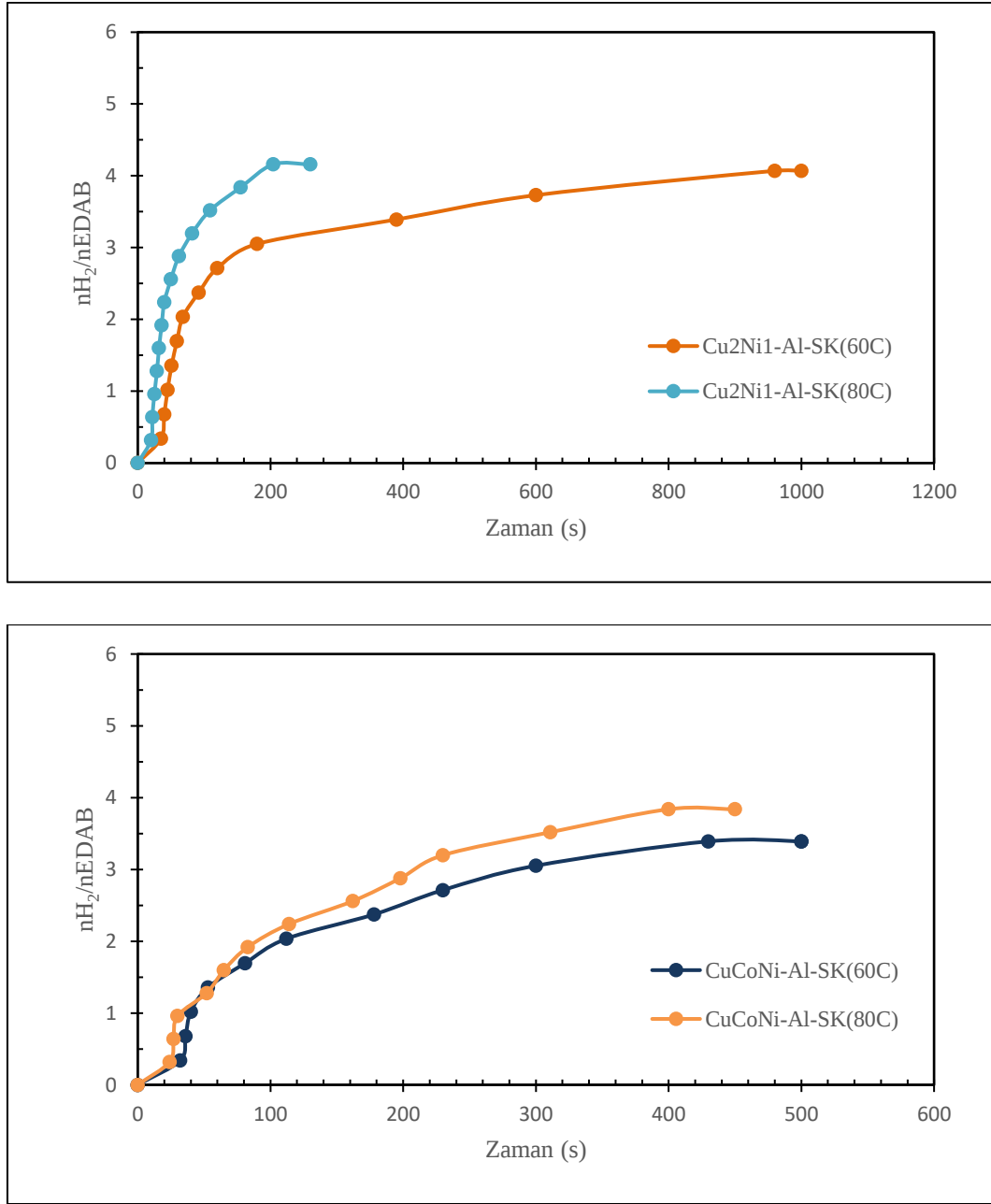
5.7. Etilendiamin Bisboranın Katalitik Hidrolizi

Sentezlenen Cu₂Co₁-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin katalitik aktiviteleri etilendiamin bisboranın hidrolizinde test edilmiştir. Sıcaklık (60-80°C), EDAB miktarı (0,01-0,015 g) ve katalizör miktarı (0,05-0,08 g) gibi parametrelerin hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir. Deneysel hidroliz sonuçlarının değerlendirilmesi için zamana karşı EDAB'ın birim molü başına eşdeğer hidrojen mol sayıları grafiğe geçirilmiştir. Hidroliz ile ilgili yapılan deneysel hesaplamalar EK-2'de verilmiştir.

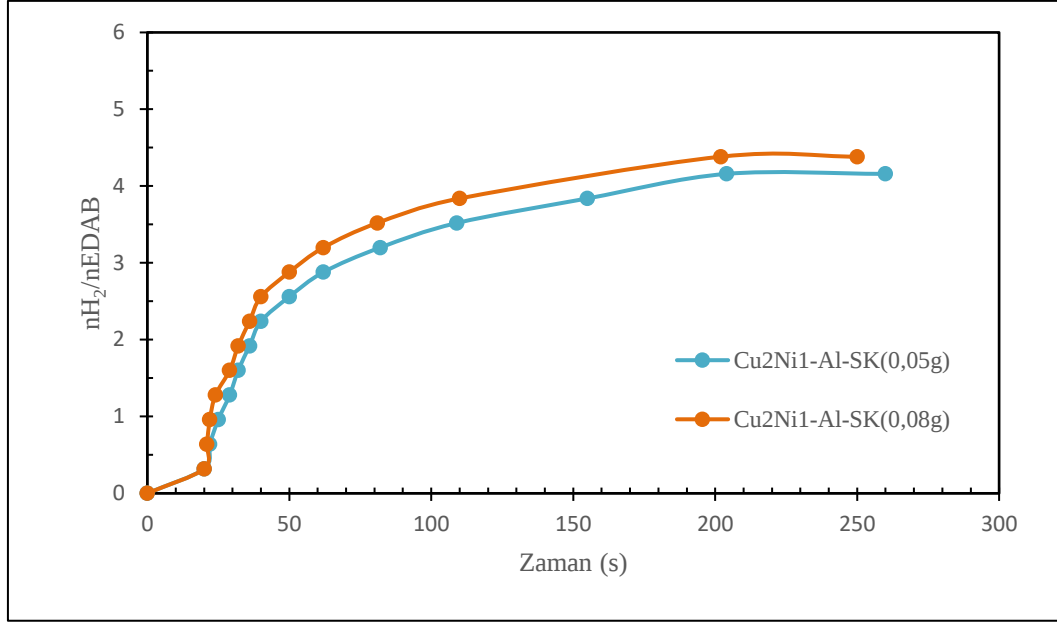
60°C sıcaklık, 19 mM EDAB konsantrasyonu (0,01 g, 6 ml su), 0,05 g katalizör miktarı ile Cu₂Co₁-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerinin katalitik hidroliz deney sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için 80°C'de Cu₂Ni₁-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörleri ile hidroliz deneyi gerçekleştirilmiştir. Cu₂Ni₁-Al-SK katalizörü ile 80°C'de EDAB ve katalizör miktarının etkisinin incelenmesi için 0,01 g EDAB ve 0,08 g katalizör miktarıyla ve 0,015 g EDAB ve 0,08 g katalizör miktarıyla hidroliz deneyleri yapılmış, sonuçlar Şekil 5.21-23'de gösterilmiştir.



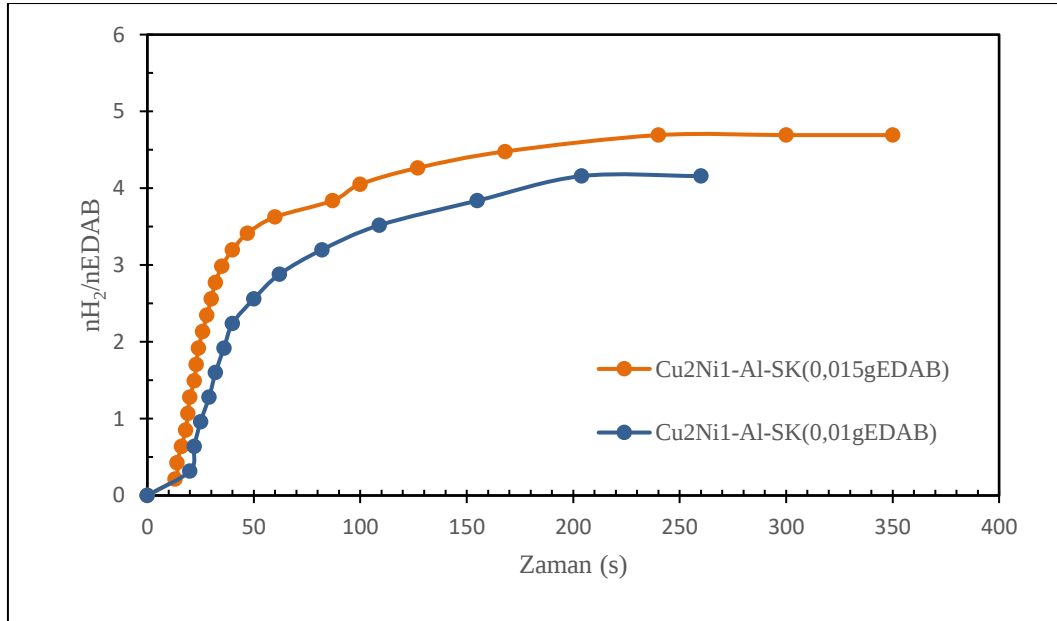
Şekil 5.20. Cu₂Co₁-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin 60°C'de hidrolizi



Şekil 5.21. Cu₂Ni₁-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin 60°C ve 80°C’de hidrolizi



Şekil 5.22. Cu₂Ni₁-Al-SK katalizörünün 80°C’de 0,05 g ve 0,08 g katalizör miktarıyla hidrolizi



Şekil 5.23. Cu₂Ni₁-Al-SK katalizörünün 80°C’de 0,01 g ve 0,015 g EDAB kullanımıyla hidrolizi

60°C sıcaklık, 19 mM EDAB konsantrasyonu (0,01 g, 6 ml su), 0,05 g katalizör miktarı ile yapılan hidroliz sonuçlarında tepkime süreleri ve eşdeğer mol sayıları CoNi-Al-SK için 790 s'de 2,71 mol H₂/mol EDAB, Cu₂Co1-Al-SK için 430 s'de 3,73 mol H₂/mol EDAB, CuCoNi-Al-SK için 440 s'de 3,39 mol H₂/mol EDAB, Cu₂Ni1-Al-SK için 960 sn'de 4,07 mol H₂/mol EDAB olarak bulunmuştur. 80°C sıcaklık, 19 mM EDAB konsantrasyonu (0,01 g, 6 ml su), 0,05 g katalizör miktarı ile yapılan hidroliz sonuçlarında tepkime süreleri ve eşdeğer mol sayıları CuCoNi-Al-SK için 400 s'de 3,83 mol H₂/mol EDAB, Cu₂Ni1-Al-SK için 260 s'de 4,16 mol H₂/mol EDAB olarak bulunmuştur. Cu₂Ni1-Al-SK katalizörü için 80°C sıcaklık, 19 mM EDAB konsantrasyonu (0,01 g, 6 ml su), 0,08 g katalizör miktarlarıyla yapılan hidroliz sonucunda tepkime süresi ve eşdeğer mol sayısı 250 s'de 4,38 mol H₂/mol EDAB, Cu₂Ni1-Al-SK katalizörü için 80°C sıcaklık, 28,5 mM EDAB konsantrasyonu (0,015 g, 6 ml su), 0,08 g katalizör miktarlarıyla yapılan hidroliz sonucunda tepkime süresi ve eşdeğer mol sayısı 300 s'de 4,69 mol H₂/mol EDAB olarak bulunmuştur.

Aynı EDAB konsantrasyonu ve katalizör miktarlarıyla yapılan hidroliz sonuçlarında sıcaklığın 60°C'den 80°C'ye çıkmasıyla eşdeğer mol sayıları (mol H₂/mol EDAB) Cu₂Ni1-Al-SK için 4,07'den 4,16'ya; CuCoNi-Al-SK için 3,39'dan 3,83'e çıkmıştır. Şekil 5.21'de görüldüğü gibi hidroliz deneyleri sonucunda sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim verimi artmış ve reaksiyon süresi kısalmıştır. Aynı EDAB konsantrasyonu ve sıcaklık ile yapılan hidroliz sonuçlarında katalizörün miktarı 0,05'den 0,08 grama çıkmasıyla eşdeğer mol sayısı (mol H₂/mol EDAB) Cu₂Ni1-Al-SK için 4,16'dan 4,38'e çıkmıştır. Şekil 5.22'de görüldüğü gibi hidroliz deneyleri sonucunda katalizör miktarının artırılması hidrojen üretim verimini artırmıştır. Aynı sıcaklık ve katalizör miktarıyla yapılan hidroliz sonuçlarında EDAB konsantrasyonunun 19 mM'dan 28,5 mM'a artırılmasıyla eşdeğer mol sayısı (mol H₂/mol EDAB) Cu₂Ni1-Al-SK için 4,38'den 4,69'a çıkmıştır. Şekil 5.23'de görüldüğü gibi hidroliz deneyleri sonucunda EDAB miktarının artırılması hidrojen üretim verimini artırmıştır. EDAB'ın hidrolizi deneyleri sonucunda en iyi sonucu Cu₂Ni1-Al-SK katalizörü vermiştir. Bakır ilavesinin katalizörlerin aktifliğini artırdığı görülmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Katalizör desteği olarak kullanılabilecek Al-sütunlu kil üretimi gerçekleştirilmiş, destek malzemesi olarak kullanılarak yapısına bakır, kobalt ve nikel farklı oranlarda ve tekli/ikili/üçlü kombinasyonlarda yüklemeler yapılarak katalitik aktifliğin artırılması sağlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve EDAB'ın hidrolizinden hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir.

X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde Al-sütunlu kilin ham kile göre katmanlar arası mesafe (d_{001}) değerinde artış gözlenmiştir. Al-sütunlu kil yapısına yüklenen metaller gözeneklerin daralmasına katmanlar arası mesafenin azalmasını sağlamıştır. Sütunlu kil yapısının en fazla daralmasına nikel metalinin en az bakır metalinin neden olduğu gözlenmiştir. Al-sütunlu kile $\text{Cu}_2\text{Co}_1\text{-Al-SK}$, $\text{Cu}_2\text{Ni}_1\text{-Al-SK}$ ve CuCoNi-Al-SK örneklerindeki gibi metal yükleme miktarının artması pik şiddetinde azalmaya neden olmuştur. Al-sütunlu kile metal yüklemesiyle örneklerin d_{001} değerlerinin birbirine yakın olduğu ve sütunlu kilin genel yapısının korunduğu gözlenmiştir. XRD sonuçlarında bakırın yapıya ağırlıklı olarak CuO , nikelin NiO ve kobaltın CoO ve Co_3O_4 olarak yerleştikleri görülmüştür. XRD analizinde görülen piklerden emdirme ile metallerin sütunlu kil yapısına yerleştirilmiş ve oksit formda oldukları anlaşılmıştır.

XPS analizine göre yapıdaki alüminyum 2p ve 2s orbitalinde Al_2O_3 olarak, silisyum 2p ve 2s orbitalinde SiO_2 olarak, 1s ve 2s orbitallerinde ise oksijen yapıda yer almaktadır. Bakır Cu_{2p3} , kobalt Co_{2p} orbitalinde, nikel Ni_{2p3} orbitalinde bulunmaktadır. Numunelerde gözlenen yüksek oksijen varlığından dolayı yapıda metallerin oksit formda oldukları anlaşılmaktadır. Numunelerde oksijenin en çok CuNi-Al-SK örneğinde olduğu görülmüştür. Silisyum yapıda en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde, en az CuCo-Al-SK örneğinde bulunmuştur. Sütunlu kil yüzeylerinde bakır en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde görülmektedir. Bakır, kobalt ve nikel yapıya en çok CuCoNi-Al-SK örneğinde yerleşmişlerdir.

TEM görüntülerinde Al-SK örneklerinin katmanlı yapıda oldukları ve katmanların karşılıklı sütunlar halinde dizildiği görülmektedir. Al-sütunlu kilin yapısına yüklenmiş metallerin küçük partikülleri katmanların arasına yerleştiği, büyük partiküllerin katmanların yüzeyine

tutunduğu görülmüştür. TEM görüntülerinden bakır, kobalt ve nikel partiküllerinin katmanlar arasına yerleştikleri anlaşılmıştır.

EDS spektrumlarına göre bakır, kobalt ve nikelin yapıya en fazla oranda CuCoNi-Al-SK numunesinde yüklendiği ve bakır yüklenme başarısının tüm numunelerde en fazla olduğu görülmektedir. Oksijen miktarının tüm örneklerde fazla olduğu görülmekte ve bu durum metallerin oksit formda olduklarını göstermektedir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine göre sentezlenen Al-sütunlu kil numuneleri BDDT sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm sınıfında olduğu ve yapısı mezogözenekler içeren mikrogözenekli malzeme özelliğindedir. Al-sütunlu kil yapısına metal yüklenmesiyle adsorplanan toplam gaz hacmi değerlerinde azalma ve metal yükleme oranının artması mezogözeneklerin ve mikrogözeneklerin azalmasını sağlamıştır. Sentezlenen numunelerin çok nokta BET, BJH, dış ve mikrogözenek yüzey alanları değerlerinde yapıya metallerin yüklenmesiyle ve metal oranının artmasıyla azalma görülmektedir. Al-sütunlu kile yüklenen metal kaynakları gözeneklerin azalmasını sağlayarak adsorplanan gaz hacminin azalmasını ve yüzey alanının düşmesini sağlamaktadır. Al-sütunlu kil yapısına nikel yüklemek kobalt yüklemeye göre BET yüzey alanının azalmasını daha fazla sağlamıştır. Nikelin Al-sütunlu kilin yapısına kobalta göre daha çok yerleştiği anlaşılmaktadır. Al-sütunlu kile göre BET yüzey alanında en çok azalma Cu₂Ni₁-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK örneklerinde görülmektedir. Al-sütunlu kil yapısına yüklenen metal miktarının artmasıyla mezogözenek hacim değerlerinin azaldığı görülmüştür. Al-sütunlu kilden sonra mikrogözenek hacmine en fazla Co-Al-SK örneğinin, en düşük Cu₂Ni₁-Al-SK örneğinin sahip olduğu görülmüştür. Kobalt içerikli örneklerin mikrogözenek hacmi nikel içerikli örneklere göre daha fazladır. Al-sütunlu kil örneğine metal emdirdikten sonra gözenek duvarlarına metalin yerleşmesiyle mikrogözenek hacimlerinde azalma görülmektedir. Al-sütunlu kilin yapısına metal emdirme işlemi mezogözenek ve mikrogözenek çaplarında önemli bir değişime yol açmamıştır.

TGA analizleri numunelerde genel olarak 750°C'ye kadar kütle kaybının devam ettiğini daha yüksek sıcaklıklarda ise kütle kaybının olmadığını göstermiştir. Al-sütunlu kilin yapısına bakır, kobalt, nikel kaynakları eklendikçe gözeneklere metal oksitlerin yerleşmesinden dolayı kütle kaybı azalmaktadır. Yapılan analizle en az kütle kaybının ve termal kararlılığın en fazla olduğu numunenin CuCoNi-Al-SK olduğu belirlenmiştir. 600°C'ye kadar en az kütle kaybının Ni-Al-SK örneğinde, 600°C'den sonra CuCoNi-Al-SK örneğinde olduğu

gözlenmiştir. Nikel ve bakır yüklemenin kobalt yüklemeye göre daha az kütle kaybına neden olduğu görülmüştür. TGA tekniği ile Al-sütunlu kile metal yüklemenin termal kararlılığı artırdığı belirlenmiştir.

FTIR grafiklerinden kilin karakteristik yapısına ait Si-O ve Al-O-Al bantları, bakıra ait Cu-O, Si-O-Cu, kobalta ait Co-O, Si-O-Co, nikelde ait Ni-O, Ni-O-H bantları görülmüştür. Piridin adsorpsiyonuyla tüm Al-SK örneklerinde asit bölgelerine ait pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Al-SK numunelerinin Bronsted ve Lewis asit bölgelerindeki pikler kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon merkezlerinin varlığını göstermektedir. Piridin adsorpsiyonu sonrası kobalt içerikli sütunlu killerin asit bölgelerine ait piklerin korunduğu, bakır-kobalt içerikli sütunlu killerde asit bölgelerine ait pik şiddetlerinde azalma, nikel içerikli sütunlu killerde Lewis asit bölgesine ait pik şiddetinde artış gözükürken diğer asit bölgelerine ait piklerin korunduğu görülmüştür. Lewis asitliğine ait pikler nikel içerikli örneklerde daha belirgin gözlenmiştir. Al-sütunlu kile metal yüklenmesi ile metal oksit yapılarının oluşmasıyla Lewis asitliğinde artış görülmektedir. Piridin desorpsiyonu sonrası numunelerde genel olarak artan sıcaklıkla Bronsted asitliğine ait piklerde büyük bir azalma gözlenmezken, Bronsted-Lewis ve Lewis asitliğine ait piklerde azalma görülmüştür.

Sentezlenen Cu₂Co₁-Al-SK, Cu₂Ni₁-Al-SK, CoNi-Al-SK ve CuCoNi-Al-SK katalizörlerin katalitik aktiviteleri etilendiamin bisboranın hidrolizinde incelenmiştir. 60°C sıcaklık, 19 mM EDAB konsantrasyonu (0,01 g, 6 ml su), 0,05 g katalizör miktarı ile katalizörlerinin katalitik hidroliz deney sonuçlarından en yüksek hidrojen salınımını Cu₂Ni₁-Al-SK katalizörü yapmıştır. Hidrojen üretiminde en iyi sonuçlara 80°C sıcaklık, 28,5 mM EDAB konsantrasyonu (0,015 g, 6 ml su), 0,08 g katalizör miktarı ile 4,69 eşdeğer mol hidrojen ile Cu₂Ni₁-Al-SK katalizörü ile ulaşılmıştır. Hidroliz deneyleri sonucunda sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim verimi artmış ve reaksiyon süresi kısalmıştır. Katalizör miktarının ve EDAB miktarının artırılması hidrojen üretim verimini artırmıştır. EDAB hidrolizinde bakır metali nikel ve kobalt metallerine göre daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Bakır ilavesinin katalizörlerin aktifliklerini ve hidrojen üretim miktarını artırdığı, nikel ve kobalt metalleri kıyaslandığında nikelin kobalta göre EDAB'ın hidrolizinde daha etkin olduğu belirlenmiş ve literatürde bakır, nikel ve kobalt ile yapılan çalışmalara da benzerlik gösterdiği görülmüştür.

EDAB'ın katalitik hidrolizinde, Al-sütunlu kil yapısına tekli veya bakır ile birlikte Pd, Ru, Ir, Pt gibi soy metal yüklenerek hidroliz çalışmalarının yapılması hidrojen üretim verimini artıracaktır. Katalizörlerin EDAB'ın hidrolizinde tekrar kullanımları gerçekleştirilerek verimleri incelenebilir.

Katalizörler ıslak emdirme yönteminin yanında emdirme yöntemiyle de hazırlanarak iki yöntem arasındaki değişimler incelenebilir. Al-sütunlu kil yapısına metal oran yükleme yüzdesini artırarak katalizörler sentezlenebilir ve karakterizasyon yöntemleriyle yüksek yükleme oranının sütunlu kilin yapısına etkileri incelenebilir. Sentezlenen numunelerin asitliği hakkında bilgi almak için FTIR analizi ile birlikte TPD/TPR analiz çalışmaları bir arada yapılabilir. Belirlenen kalsinasyon sıcaklığı öncesi ve sonrası meydana gelen kütle kayıpları dikkate alınarak kalsinasyon sıcaklığının uygunluğu TGA analizi ile test edilebilir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik özellikleri etanol dehidrasyon, CO oksidasyon reaksiyonu gibi yüksek sıcaklıkta çalışılan reaksiyonlarda test edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Bergaya, F., Aouad, A. and Mandalia, T. (2006). Pillared clays and clay minerals. *Handbook of Clay Science*, 1(05), 393-421.
2. Hagen, J. (2006). Catalyst shapes and production of heterogeneous catalysts. *Industrial Catalysis*, 2, 223-239.
3. Murathan, H. B., Özkan, G. and Özkan, G. (2023). Catalytic dehydrogenation of ethylene diamine bisborane in ethylene diamine media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 388-397.
4. Michot, L. J. and Pinnavaia, T. J. (1991). Clays. *Clay Minerals*, 39(6), 12.
5. Plummer, C. J. G., Rodlert, M., Grunbauer, H. J. M. and Manson, J. A. E. (1999). Hyperbranched polymer/clay nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 6(9), 715-719.
6. Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*. (First edition). New York: Chapman & Hall, 12.
7. McCabe, R. and Adams, J. (2013). Clay minerals as catalysts. *Developments in Clay Science*, 5, 491-538.
8. Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A. and Ghaedi, M. (2021). Adsorption: Fundamental Processes and Applications. *Interface Science and Technology*, 33, 71-210.
9. Basoglu, T. F. and Balci, S. (2010). Micro-mesopore analysis of Cu²⁺ and Ag⁺ containing Al-pillared bentonite. *Applied Clay Science*, 50(1), 73-80.
10. Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14(4), 161-198.
11. Butruille, J. R. and Pinnavaia, T. J. (1992). Propene alkylation of biphenyl catalyzed by alümina pillared clays and related acidic oxides. *Catalysis Letters*, 12, 187-192.
12. Perego, C. and Villa, P. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305.
13. Güvendir, M. ve Öztürk, T. (2003). Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 523, 2-9.
14. Koşar, C. (2021). Hidrojen Depolama Yöntemleri. *Open Journal of Nano*, 6(1), 1-10.
15. Pivovarov, B., Rustagi, N. and Satyapal, S. (2018). Hydrogen at Scale Key to a Clean, Economic, and Sustainable Energy System. *The Electrochemical Society Interface*, 27(1), 47-52.

16. Beşergil, B. (2008). *Yakıtlar ve Yağlar*. (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 197-226.
17. Özdemir, Z. Ö. ve Mutlubaş, H. (2019). Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Üretim Yöntemleri. *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34.
18. Ural, T. ve Karaca, G. (2016). Hidrojen Ekonomisi. *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 3(2), 145-154.
19. Oral, M. (2020). Hydrogen energy in the future of sustainable energy policies. *International Journal of Eurasia Social Sciences*, 11(12), 1115-1156.
20. Leardini, F., Valero-Pedraza, M. J., Perez-Mayoral, E., Cantelli, R. and Bañares, M. A. (2014). Thermolytic decomposition of ethane 1,2-diamineborane investigated by thermoanalytical methods and in situ vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 17221–17230.
21. Neiner, D., Karkamkar, A., Bowden, M., Choi, Y. J., Luedtke, A. and Holladay, J. (2011). Kinetic and thermodynamic investigation of hydrogen release from ethane 1,2-di-amineborane. *Energy & Environmental Science*, 4, 4187.
22. Angı, O. S., Murathan, H. B., Özkan, G. and Özkan, G. (2022). Non-linear kinetic analysis of catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with nano-structured Pd/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40430-40444.
23. Kundu, D., Chakma, S., Saikrishnan, S., Pugazhenthı, G. and Banerjee, T. (2019). Molecular modeling and experimental insights for the dehydrogenation of ethylene diamine bisborane using hydrogen sulfate based ionic liquid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 472-483.
24. Barrer, R. M. and Macleod, D. M. (1955). Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society*, 51, 1290.
25. Başoğlu, T. F. (2004). *Katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmak üzere Al sütunlandırılmış kil sentezi ve karakterizasyon çalışmaları*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
26. Tomul, F. (2000). *Alüminyum-kromalüminyum tabakalı kil üretimi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
27. Tomul, F. and Balci, S. (2008). Synthesis and characterization of Al-pillared interlayered bentonites. *Journal of Science*, 21(1), 21-31.
28. Tomul, F. and Balci, S. (2009). Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*, 43(1), 13-20.
29. Marcos, C. F., Assaf, J. M. and Assaf, E. M. (2017). CuFe and CuCo supported on pillared clay as catalysts for CO₂ hydrogenation into value-added products in one-step. *Molecular Catalysis*, 458(1), 297-306.

30. Rao, G. R. and Mishra, B. G. (2007). Al-pillared clay supported CuPd catalysts for nitrate reduction. *Journal Porous Materials*, 14(1), 205–212
31. Engin, M. and Ozay, O. (2018). The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel-supported metallic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15083-15094.
32. Onder, A. and Ozay, O. (2020). Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11651-11661.
33. Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K. and Ozay, O. (2020). Pd nanoreactors with excellent catalytic activity supported in p(SPA) hydrogel networks for hydrogen production from ethylenediamine bisborane. *Renewable Energy*, 155, 500-512.
34. Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K. and Ozay, O. (2020). Ruthenium nanoparticles supported in the network of HES-p(AMPS) IPN hydrogel as efficient catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9892-9902.
35. Murathan, H. B., Özkan, G. and Özkan, G. (2023). Hydrogen generation from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane using Ni/NixBy-Zr and Pd-Ni/NixBy-Zr as highly active catalysts. *Environ Progress Sustainable Energy*, 42(4), 14115.
36. Lim, D., Özkan, G. and Özkan, G. (2022). Ni-B and Zr-Ni-B in-situ catalytic performance for hydrogen generation from sodium borohydride, ammonia borane and their mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 3396-3408.
37. Grim, E. R. (1962). *Clay mineralogy*. (Second edition). New York: McGraw-Hill, 17.
38. Ramaswamy, V., Malwadkar, S. and Chilukuri, S. (2008). Cu–Ce mixed oxides supported on Al-pillared clay Effect of method of preparation on catalytic activity in the preferential oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 21-29.
39. Hao, Q., Wang, G. W., Liu, Z. T., Lu, J. and Liu, Z. W. (2010). Co Pillared Clay Bifunctional Catalyst for Controlling the Product Distribution of Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 9004–9011.
40. Shaaban, E. R., Kaid, M. A. and Ali, M. G. (2014). X-ray analysis and optical properties of nickel oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 324-329.
41. Ning, S., Huang, S., Yang, H., Zhao, B. and Su, Y. (2023). Bimetal catalyst based on Fe and Co supported on Al pillared interlayer clays: Preparation, reactivity and mechanism for SCR-CH₄. *IScience*, 26(8), 107432.
42. Amaya, M. G., Blanco, A. G., Toncon-Leal, C. and Sapag, K. (2021). Incorporation of Co in Different Stages of the Synthesis of Al-PILC and Its Effect as a Fischer-Tropsch Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 18929-18937.

43. Li, K., Wang, Y., Zhou, W., Cui, T., Yang, J., Sun, Z., Min, Y. and Lee, J. M. (2022). Catalytic pyrolysis of film waste over CoNi pillared montmorillonites towards H₂ production. *Chemosphere*, 299, 134440.
44. Asgari, M., Vitale, G. and Sundararaj, U. (2021). Synthesis and characterization of a novel nickel pillared–clay catalyst In-situ carbon nanotube–clay hybrid nanofiller from Ni-PILC. *Applied Clay Science*, 205, 106064.
45. Barama, S., Batiot, C. D., Capron, M., Richard, E. B. and Mohammedi, O. B. (2009). Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 141, 385-392.
46. Basoglu, F. T. and Balci, S. (2016). Catalytic properties and activity of copper and silver containing Al-pillared bentonite for CO oxidation. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 382-389.
47. Cool, P. and Vansant, E. F. (1998). Preparation, Characterization and Applications of Pillared Clays. *Molecular Sieves*, 1, 14-17.
48. Balci, S. and Tecimer, A. (2015). Physicochemical properties of vanadium impregnated Al-PILCs: Effect of vanadium source. *Applied Surface Science*, 330, 455-464.
49. Carriazo, J., Centeno, M., Odriozola, J., Moreno, S. and Molina, R. (2007). Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 317(1), 120-128.
50. Vicente, M. A., Belver, C., Trujillano, R., Rives, V., Korili, S. A., Gil, A., Gandia, L. M. and Lambert, J. F. (2003). Preparation and characterisation of vanadium catalysts supported over alumina-pillared clays. *Catalysis Today*, 78, 181-190.
51. Basoglu, F. T. and Balci, S. (2009). Surface Properties of Metal-Incorporated Al-Pillared Interlayered Clay Catalysts Analyzed by Chemisorption and Infrared Analysis. *Journal of Science*, 22(3), 215-225.
52. Luan, Z. and Fournier, J. A. (2005). In situ FTIR spectroscopic investigation of active sites and adsorbate interactions in mesoporous aluminosilicate SBA-15 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 235-240.
53. Lu, G. Q. and Zhao, X. S. (2004). *Nanoporous materials: Science and engineering*. (Sixth edition). Londra: Imperial College Press, 614.
54. Salerno, P., Asenjo, M. B. and Mendioroz, S. (2001). Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.
55. Chakraborty, B. and Viswanathan, B. (1999). Surface Acidity of MCM-41 By in Situ IR Studies of Pyridine Adsorption. *Catalysis Today*, 49, 253-260.
56. Wang, L., Kong, A., Chen, B., Ding, H., Shan, Y. and He, M. (2005). Direct Synthesis, Characterization of Cu-SBA-15 and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230, 143–150.

57. Noreña-Franco, L., Hernandez-Perez, I., Aguilera-Pliego, J. and Maubert-Franco, A. (2002). Selective Hydroxylation of Phenol Employing Cu-MCM-41 Catalysts. *Catalysis Today*, 75, 189-195.
58. Taghavimoghaddam, J., Knowles, G. P. and Chaffee, A. L. (2013). SBA-15 supported cobalt oxide species: Synthesis, morphology and catalytic oxidation of cyclohexanol using TBHP. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 277-286.
59. Tsoncheva, T., Ivanova, L., Rosenholm, J. and Linden, M. (2009). Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 365–374.
60. Rahdar, A., Aliahmad, M. and Azizi, Y. (2015). NiO nanoparticles: synthesis and characterization. *Journal of Nanostructures*, 5, 145-151.
61. Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L. and Yan, X. (2009). Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 1-5.
62. Callister, W. D. (1994). *Materials science and engineering: An introduction*. (Third edition). New York: John Wiley&Sons, 53-54.
63. Gil, A. and Gandia, L. M. (2003). Microstructure and quantitative estimation of the micropore size distribution of an alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 273 K. *Chemical Engineering Science*, 58, 3059-3075.
64. Lowell, S. and Shields, J. E. (1984). *Powder Surface Area and Porosity*. (Second edition). Londra: Chapman and Hall, 53-89.
65. Rouquerol, F., Rouquerol, I. and Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (First edition). London: Academic Press, 117-409.
66. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. (2012). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (Second edition). U.S.A.: Springer Science & Business Media, 145-148.

EKLER

EK-1. Katalizör sentezinde kullanılan malzemelerin hazırlanması

Kalsiyum ön doyurma işlemi

20 g kil için 220 ml 1 M CaCl_2 çözeltisinin hazırlanması;

$$1 \text{ mol/L} \times 0,220 \text{ L} = 0,220 \text{ mol } \text{CaCl}_2$$

$$n \text{ mol } \text{CaCl}_2 = m \text{ g } \text{CaCl}_2 / M_A \text{ CaCl}_2 \quad M_A \text{ CaCl}_2 : 147,2 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ g } \text{CaCl}_2 = 32,38 \text{ g}$$

220 ml deiyonize su içinde, 32,38 g CaCl_2 çözüldü.

Al-sütunlu kil üretiminde katman ayırıcı çözeltisini hazırlama işlemi

250 ml 0,4 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması;

$$0,4 \text{ mol/L} \times 0,250 \text{ L} = 0,1 \text{ mol } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$n \text{ mol } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = m \text{ g } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / M_A \text{ AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad M_A \text{ AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 241,43 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ g } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24,14 \text{ g}$$

250 ml deiyonize su içinde, 24,14 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözüldü.

500 ml 0,4 M NaOH çözeltisinin hazırlanması;

$$0,4 \text{ mol/L} \times 0,50 \text{ L} = 0,2 \text{ mol } \text{NaOH}$$

$$n \text{ mol } \text{NaOH} = m \text{ g } \text{NaOH} / M_A \text{ NaOH} \quad M_A \text{ NaOH} : 40 \text{ g/mol}$$

$$m \text{ g } \text{NaOH} = 8 \text{ g}$$

500 ml deiyonize su içinde, 8 g NaOH çözüldü.

EK-1 (devam). Katalizör sentezinde kullanılan malzemelerin hazırlanması

Baz/metal oranı (OH/Al) 2,0 alınan çözeltinin hazırlanması;

$0,4 \text{ M NaOH} \times 150 \text{ ml NaOH} / 0,4 \text{ M AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times 75 \text{ ml AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,0$

150 ml NaOH çözeltisi 30 ml/saat akış hızında 75 ml $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi üzerine eklenir.

Al-sütunlu kil numunesine bakır, kobalt, nikel emdirilmesi

1 g Al-sütunlu kile %5 ağırlıklı kobalt emdirilmesi için 2 ml $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması;

$M_A \text{ Co} : 58,93 \text{ g/mol}$ $M_A \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 291,04 \text{ g/mol}$

291,04 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 58,93 g Co içerir; 0,2469 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g Co içerir.

0,2469 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 ml deiyonize su içinde çözöldü.

1 g Al-sütunlu kile %5 ağırlıklı nikel emdirilmesi için 2 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması;

$M_A \text{ Ni} : 58,69 \text{ g/mol}$ $M_A \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 290,81 \text{ g/mol}$

290,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 58,69 g Ni içerir; 0,2477 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g Ni içerir.

0,2477 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 ml deiyonize su içinde çözöldü.

1 g Al-sütunlu kile %5 ağırlıklı kobalt ve bakır emdirilmesi için 2 ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin hazırlanması;

$n \text{ Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (0,2469 \text{ g}) / (291,04 \text{ g/mol}) = 0,000848 \text{ mol}$

$n \text{ Cu}/n \text{ Co} = 1$ olması için $n \text{ Cu} = 0,000848 \text{ mol}$ olmalı

$n \text{ Cu}/n \text{ Co} = 2$ olması için $n \text{ Cu} = 0,001696 \text{ mol}$ olmalı

EK-1 (devam). Katalizör sentezinde kullanılan malzemelerin hazırlanması

$M_A \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 241,6 \text{ g/mol}$

$m \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = (0,000848 \text{ mol}) \times (241,6 \text{ g/mol}) = 0,2048 \text{ g}$

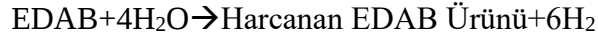
0,2469 g $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,2048 g $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 ml deiyonize su içerisinde çözöldü.

Gümüş nitrat testi

Çözeltiden 15 ml alınarak 2 damla fenolftalein eklenir ve 0,1 M AgNO_3 çözeltisinden birkaç damla damlatılarak çözeltinin renginin kırmızıya dönüşüp dönüşmediğı kontrol edilir. Kırmızı rengin olmaması klorların uzaklaştığını göstermektedir [25].

EK-2. Katalitik hidroliz deneylerinde üretilen hidrojen miktarının hesaplaması

EDAB'ın hidroliz reaksiyonuna göre 1 mol EDAB başına teorik olarak 6 mol hidrojen açığa çıkmaktadır. İdeal gaz yasası kullanılarak teorik olarak üretilen hidrojen hacmi hesaplanmaktadır.



60°C'de 0,01 g EDAB kullanılarak yapılan katalitik hidroliz için;

$$n_{\text{EDAB}} = \frac{(0,01 \text{ g})}{(87,7 \text{ g/mol})} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ mol EDAB}$$

EDAB %90 saflıkta ise;

$$n_{\text{EDAB}} = 1,14 \times 10^{-4} \times 0,90 = 1,026 \times 10^{-4} \text{ mol EDAB}$$

$$n_{\text{H}_2} = 6 \times n_{\text{EDAB}} = 6 \times (1,026 \times 10^{-4}) = 6,15 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Deney koşulları; T=60°C, P=0,95 atm (Ankara için)

$$PV_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}RT \quad (0,95 \text{ atm})V_{\text{H}_2} = (6,15 \times 10^{-4} \text{ mol})(0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1})(333 \text{ K})$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,01767 \text{ L} = 17,67 \text{ ml}$$

Eşdeğer mol hesabı

Hidroliz sonucu elde edilen H₂ miktarı ideal gaz yasası ile hesaplanır. Deney sonunda 15 ml hidrojen üretilmiş ise;

$$0,95 \times 0,015 = n_{\text{H}_2} \times 0,082 \times 333 \quad n_{\text{H}_2} = 5,21 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Eşdeğer mol H}_2 = \frac{\text{Üretilen H}_2 \text{ molü}}{\text{Başlangıç EDAB molü}} = \frac{5,21 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1,14 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 4,57 \text{ mol H}_2/\text{mol EDAB}$$

EK-3. XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi

Analizi yapılacak toz numune bir eksen etrafında döndürülürken, monokromatik X-ışınları, toz numune üzerine gönderilerek çeşitli kristal örgü düzlemlerinde X-ışınlarının yansıması sağlanır. Örgü düzlemleriyle θ açısı yapan X-ışınları, yine θ açısıyla yansımaktadır. Örgü düzlemleri ve yansıma açısı (θ) arasında Bragg eşitliği (Eş. 3.1) olarak adlandırılan bağıntı vardır.

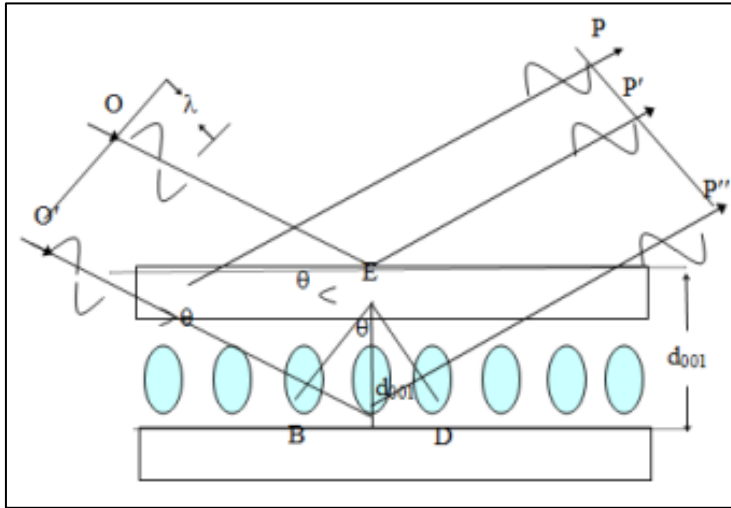
$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)} \quad (3.1)$$

θ : yansıma açısı

λ : X-ışını dalga boyu (Å)

d_{001} : katmanların arasındaki mesafe + bir katmanın kalınlığı (Å)

Bragg eşitliği kullanılarak, d değeri olarak adlandırılan her kristal örgü için karakteristik olan kristal örgü düzlemlerinin uzaklıkları (katmanların arasındaki mesafe) belirlenir.

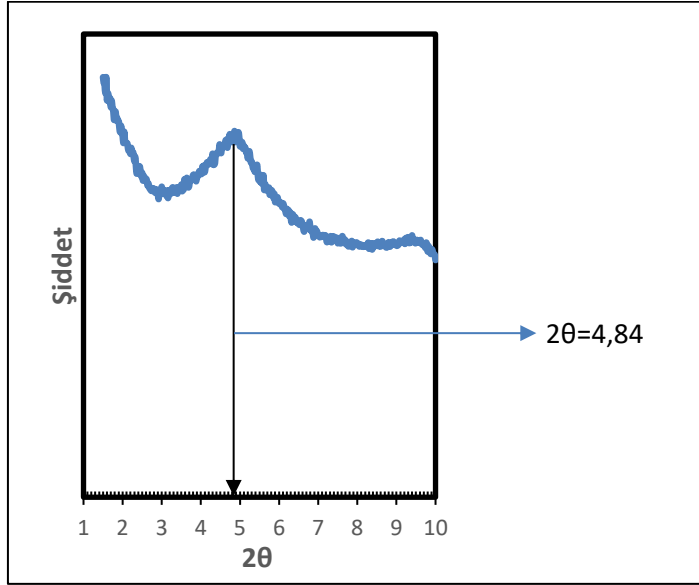


Şekil 3.1. Sütunlu killerde Bragg yasasının uygulanması [62]

EK-3 (devam). XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi

Al-SK numunesi için örnek hesaplama;

X-ışını kırınımı grafiğinden (Şekil 3.2) ilk yansımanın olduğu 2θ açısının değeri 4,84 olarak belirlenmiş ve yapılan hesaplamayla d_{001} değeri 1,823 nm olarak bulunmuştur.

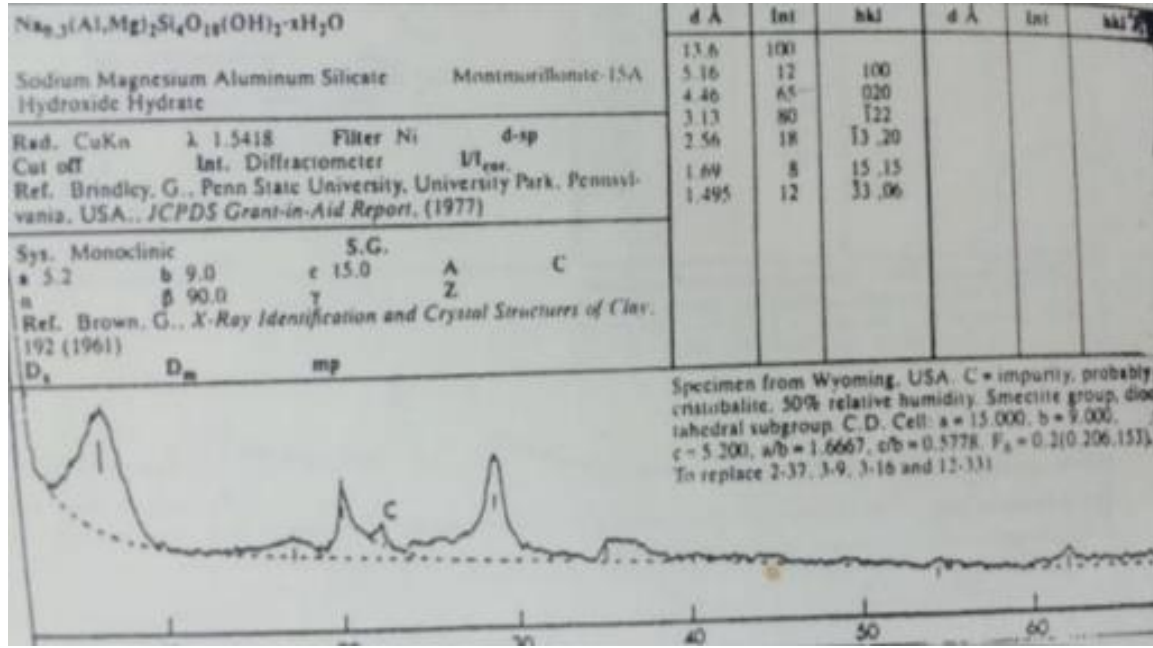


Şekil 3.2. Al-SK için XRD grafiği

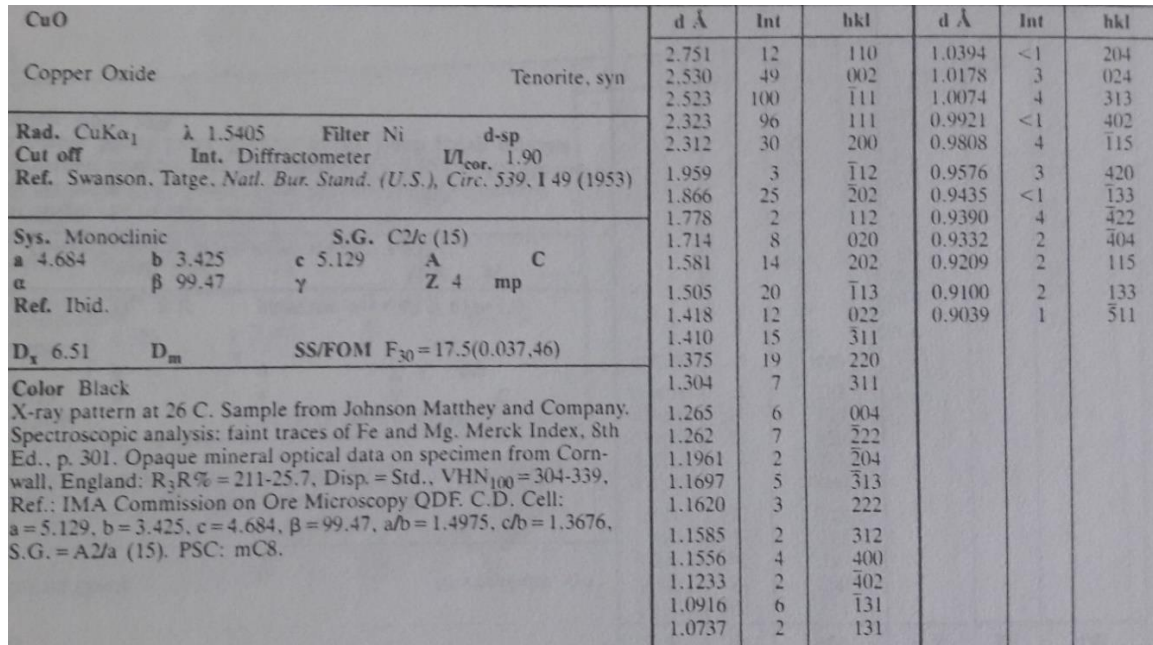
$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \quad (3.1)$$

$$d_{001} = (1 \times 0,15406) / (2 \times \sin 2,42) = 1,823 \text{ nm}$$

EK-3 (devam). XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi



Şekil 3.3. Montmorillonit kilinin ASTM kartı



Şekil 3.4. CuO ASTM kartı

EK-3 (devam). XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi

Cu₂O				d Å	Int	hkl
Copper Oxide				3.02	9	110
Cuprite, syn				2.465	100	111
				2.135	37	200
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni d-sp				1.743	1	211
				1.510	27	220
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}				1.287	17	311
				1.233	4	222
Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II 23 (1953)				1.0674	2	400
				0.9795	4	331
Sys. Cubic S.G. Pn3m (224)				0.9548	3	420
				0.8715	3	422
a 4.2696 b c A C				0.8216	3	511
α β γ Z 2 mp						
Ref. Ibid.						
D _x 6.11 D _m SS/FOM F ₁₂ = 48.0(.0125,20)						
Color Red						
X-ray pattern at 26 C. Sample prepared at the NBS by sintering CuCl and Na ₂ CO ₃ at ~800 C, then leaching with water and drying.						
Spectroscopic analysis: <1% Ca, Si; <0.1% Al, Mg; <0.01% Ag, B, Ba, Fe, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. Merck Index, 8th Ed., p. 303.						
Opaque mineral optical data on specimen from Liskeard, Cornwall, England, UK. PSC: cP6.						

Şekil 3.5. Cu₂O ASTM kartı

CoO				d Å	Int	hkl
Cobalt Oxide				2.46	75	111
				2.13	100	200
				1.5062	50	220
Rad. CoKα ₁ λ 1.78897 Filter Fe d-sp				1.2846	20	311
				1.2298	16	222
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}				1.0651	10	400
				0.9775	14	331
Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 28 (1960)				0.9526	30	420
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)						
a 4.260 b c A C						
α β γ Z 4 mp						
Ref. Ibid.						
D _x 6.438 D _m SS/FOM F ₈ = 73.3(.0136,8)						
Color Black						
Pattern made at 26 C. Sample was prepared by heating Co(OH) ₂ at 950 C for 12 hours and at 1200 C for one hour. Spectroscopic analysis: 0.1-1.0% Ni, CA: 0.01-0.1% Si, Mg and 0.001-0.01% Cu, Mn.						
Merck Index, 8th Ed., p 274. NaCl. PSC: cF8.						

Şekil 3.6. CoO ASTM kartı

EK-3 (devam). XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi

Co₃O₄					d Å	Int	hkl
Cobalt Oxide					4.669	20	111
					2.860	40	220
					2.438	100	311
					2.333	12	222
					2.021	25	400
Rad. CoKα ₁ λ 1.78897 Filter Fe d-sp					1.6505	12	422
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}					1.5559	35	511
Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 29 (1960)					1.4293	45	440
Sys. Cubic S.G. Fd3m (227)					1.2788	6	620
a 8.084 b c A C					1.2330	12	533
α β γ Z 8 mp					1.2191	8	622
Ref. Ibid.					1.1671	4	444
					1.1321	4	551
D _x 6.055 D _m SS/FOM F ₁₉ = 34.3(0.023,24)					1.0803	8	642
					1.0524	16	553
Color Black					1.0105	8	800
Pattern at 24 C. Sample prepared at NBS by heating cobalt fluoride					0.9529	6	660
to 850 C for 24 hours. Spectrographic analysis: 1.0-0.1% Ca, Ni;					0.9335	16	751
0.1-1.0% each of Al, Fe, Mg, Si; 0.001-0.01% each of Ba, Cu, Mn;					0.9275	6	662
0.001-0.001% of Cr. Merck Index, 8th Ed., 272. Spinel. PSC: cF56.							

Şekil 3.7. Co₃O₄ ASTM kartı

NiO					d Å	Int	hkl
Nickel Oxide					2.41	91	111
Bunsenite, syn					2.088	100	200
					1.476	57	220
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni d-sp					1.259	16	311
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.} 3.30					1.206	13	222
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 47 (1953)					1.0441	8	400
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)					0.9582	7	331
a 4.1769 b c A C					0.9338	21	420
α β γ Z 4 mp					0.8527	17	422
Ref. Ibid.					0.8040	7	511
D _x 6.81 D _m 6.90 SS/FOM F ₁₀ = 36.8(0.027,10)							
εα nωβ 2.73 εγ Sign 2V							
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 500							
Color Green							
Sample obtained from Johnson, Matthey and Company. Spec-							
troscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. Merck Index,							
8th Ed., p. 728. Known to be distorted to a rhombohedral cell.							
Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. To replace 1-1239,							
2-1216 and 3-1287.							

Şekil 3.8. NiO ASTM kartı

EK-3 (devam). XRD desenleri ve katmanlar arası mesafenin belirlenmesi

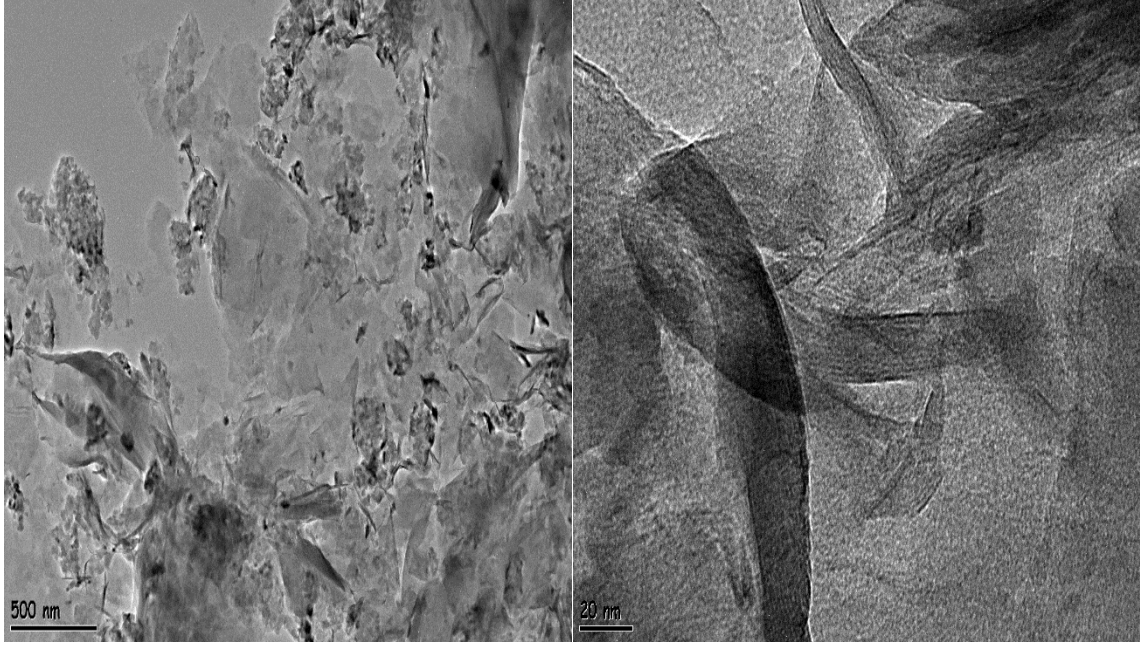
Cu				d Å	Int	hkl
Copper				2.088	100	111
				1.808	46	200
				1.278	20	220
				1.090 _a	17	311
Rad. CuK α_1	λ 1.5405	Filter Ni	d-sp	1.0436	5	222
Cut off		Int. Diffractometer	I/I _{cor.}	0.9038	3	400
Ref. Swanson, Tatge. <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> , 1 15 (1953)				0.8293	9	331
				0.8083	8	420
Sys. Cubic				S.G. Fm3m (225)		
a 3.6150	b	c	A C			
α	β	γ	Z 4 mp 1083°			
Ref. Ibid.						
D _x 8.94	D _m 8.95	SS/FOM F _g = 89.2(.0112.8)				
Color Reddish						
Pattern at 26 C. Sample from metallurgical laboratory of NBS. It had been heated in a H ₂ atmosphere at 300 C. Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Merck Index, 8th Ed., p. 284. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality. R ₃ R% = 60.65. Disp. = Std., VHN ₁₀₀ = 96-104. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 99. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4.						

Co				d/Å	Int	hkl
Cobalt				2.0467	100	111
				1.7723	40	200
				1.2532	25	220
				1.0688	30	311
				1.0233	12	222
Rad.	CoK α_1	λ 1.78897	Filter Fe	d-sp		
Cut off	Int. Diffractometer		I/I _{cor.}			
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 25 10 (1965)						
Sys. Cubic				S.G. Fm3m (225)		
a	3.5447	b	c	A	C	
α		β	γ	Z 4	mp	
Ref. Ibid.						
D _x	8.789	D _m	SS/FOM F ₅ = 224.3(.0045.5)			
Color Dark gray Pattern at 25 C. Sample was prepared at NBS by heating cobalt oxalate in H ₂ for 10 minutes at 300 C. Spectroscopic analysis: 0.1 to 1.0% each of Ni and Sb; and 0.01 to 0.1% each of Al and Fe. Merck index, 8th Ed., p. 272. Cu. Tungsten used as internal standard. PSC: cF4.						

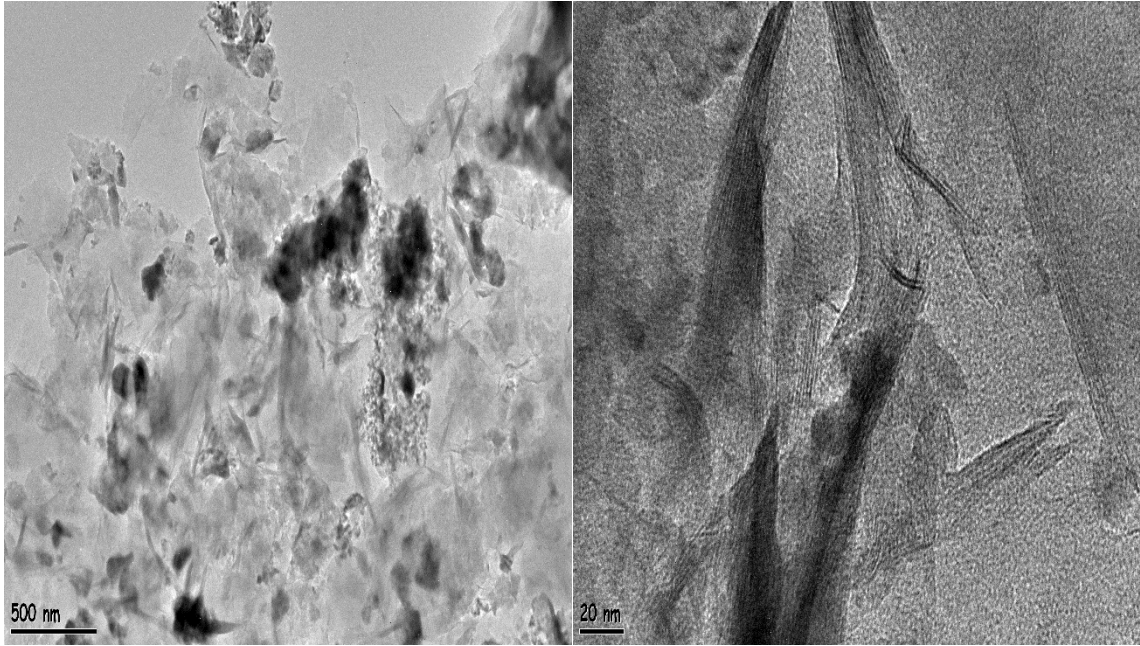
Ni				d Å	Int	hkl
Nickel				2.034	100	111
				1.762	42	200
				1.246	21	220
Rad. CuK α_1 λ 1.5405 Filter Ni d-sp				1.0624	20	311
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}				1.0172	7	222
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 13 (1953)				0.8810	4	400
				0.8084	14	331
				0.7880	15	420
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)						
a 3.5238 b	c	A	C			
α β	γ	Z 4	mp			
Ref. Ibid.						
D _x 8.91 D _m	SS/FOM F ₈ = 87.3(.0114.8)					
Color White						
Pattern at 26 C. Sample obtained from Johnson, Matthey and Company. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 727. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4.						

Şekil 3.9. Cu, Co, Ni ASTM kartları

EK-5. TEM görüntüleri

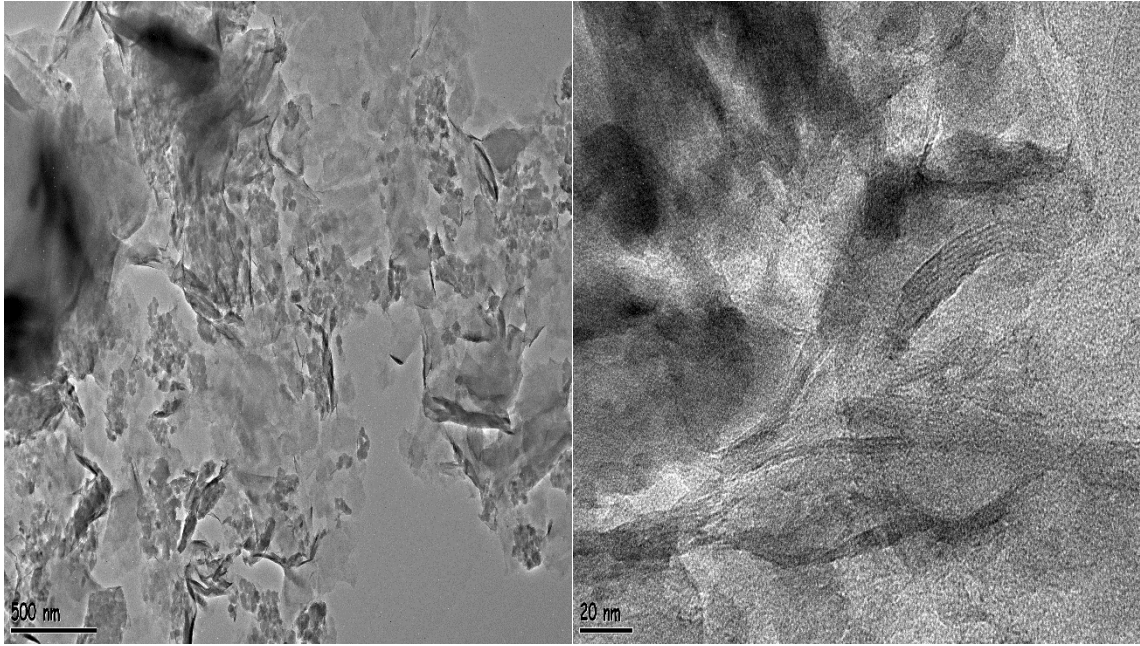


Resim 5.1. Co-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

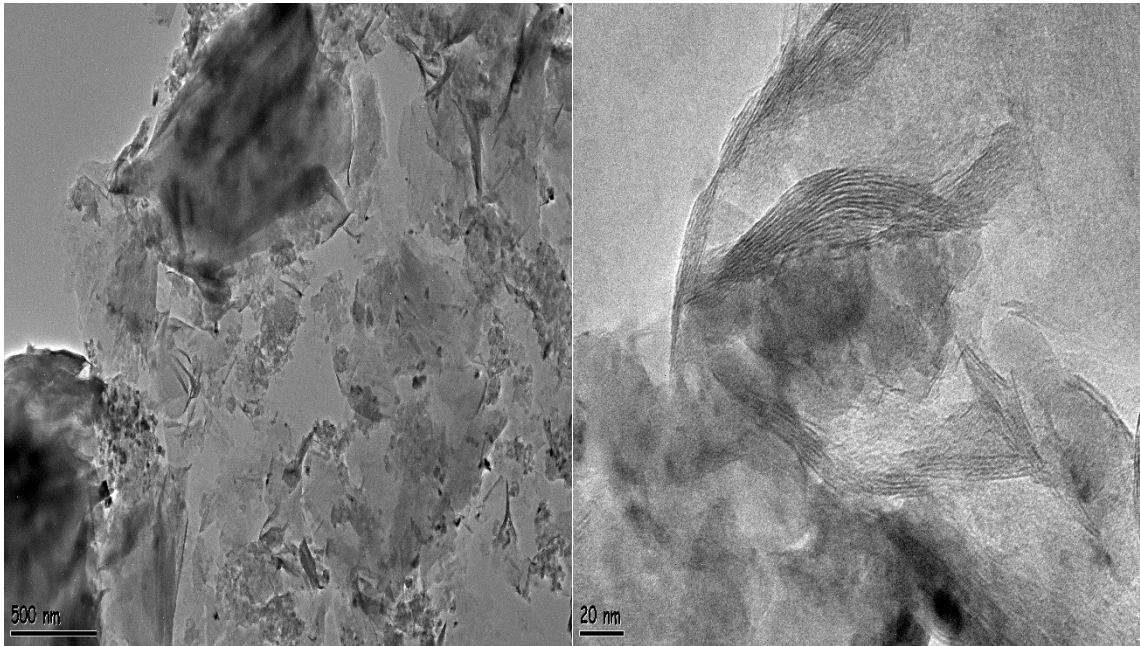


Resim 5.2. CuCo-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

EK-5 (devam). TEM görüntüleri

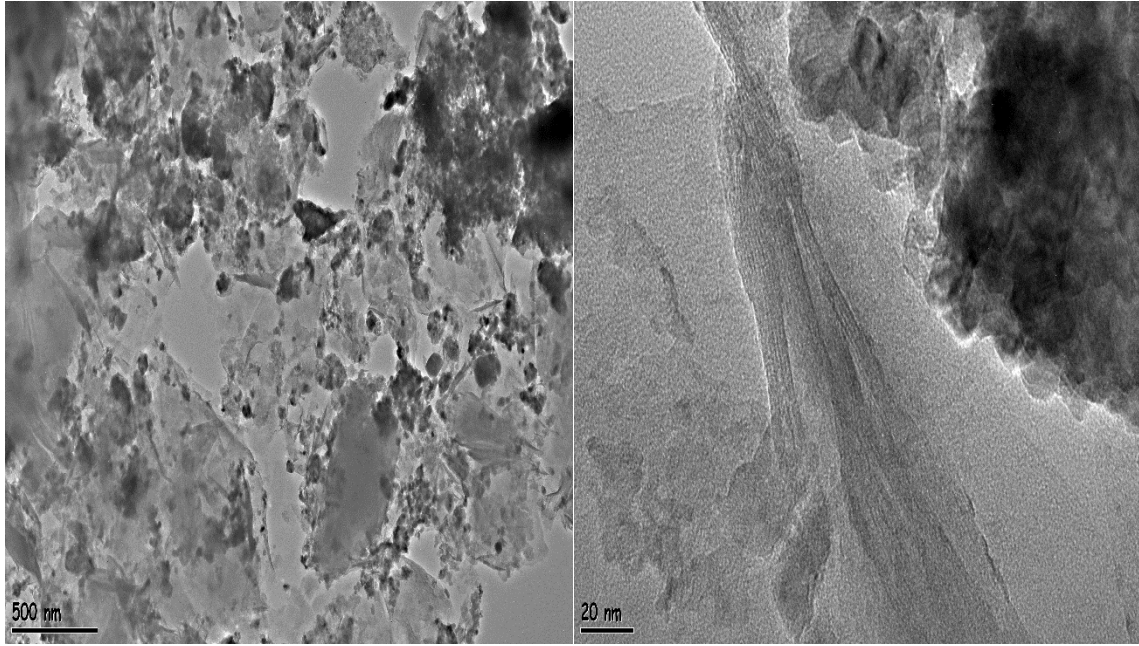


Resim 5.3. Ni-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri



Resim 5.4. CuNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

EK-5 (devam). TEM görüntüleri



Resim 5.5. CuCoNi-Al-SK numunesinin TEM görüntüleri

EK-6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Al-SK numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon verisinden hesaplanan yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri aşağıda verilmiş yöntemler kullanılarak belirlenmektedir.

BET (Brunauer, Emmett and Teller) yöntemi

Katılardaki yüzey alanları belirlemek için kullanılan BET yönteminin fiziksel temeli, katı yüzeyi üzerindeki gaz adsorpsiyonudur. Çok nokta BET yüzey alanı, örneğin ağırlığı ve $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığındaki kısmi basınçlarda örneğin adsorpladığı gaz hacmi kullanılarak hesaplanmaktadır. Çok tabakalı tutunma için geliştirilen BET denklemi Eş 6.1’de verilmiştir [65, 66].

$$\frac{1}{m(P_0/P)-1} = \frac{(C-1)P}{(m_m C)P_0} + \frac{1}{m_m C} \quad (6.1)$$

P_0 : Sıvı azot sıcaklığında adsorplanan gazın buhar basıncı

P: gaz karışımındaki adsorplanan gazın kısmi basıncı

m: (P/P_0) kısmi basınçta adsorplanan gazın ağırlığı

m_m : adsorplanan gazın bir sütun ağırlığı

C: gazla katı etkileşimi için fonksiyon sabiti

$0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında, $(1/(m(P_0/P)-1))$ değerleri ve (P/P_0) değerleri ile grafik oluşturulur.

$$m_m = 1/(s+i) \quad (6.2)$$

$$s = (C-1)/(m_m C) \quad (6.3)$$

$$i = 1/(m_m C) \quad (6.4)$$

s: eğim, i: kayma

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Numunenin toplam yüzey alanı, S_t ;

$$S_t = \frac{m_m N A_{cs}}{M_a} \quad (6.5)$$

$$S_t = m_m (0,3483 \times 10^4) \text{ (azot gazı)}$$

$$S = S_t / \text{numune ağırlığı} \quad (6.6)$$

A_{cs} : adsorplanan gazın molekül kesit alanı (azot $1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$)

m_m : tek sütun adsorpsiyon gaz ağırlığı

M_a : adsorplanan gaz molekül ağırlığı

N : Avogadro sayısı, $6,02 \times 10^{23}$

Ortalama gözenek çaplarının elde edilmesi

Gözenek boyut dağılımları desorpsiyon izotermi ile belirlenir. Ortalama gözenek çaplarının belirlenmesinde kullanılan Kelvin denklemi (Eş. 6.7), gaz adsorpsiyonu nedeniyle buhar basıncındaki azalma ve adsorplanan gazla dolmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntıyla ilgilidir [64].

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{(-2\gamma V_m \cos \theta)}{(R T r_k)} \quad (6.7)$$

P_0 : adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

P : gözenek içindeki adsorplanan gazla denge halinde olan doymuş buhar basıncı

γ : kaynama noktasında yüzey gerilim değeri, $8,85 \text{ erg/cm}^2$, $-195,8^\circ\text{C}$

V_m : sıvı azot molar hacmi, $34,7 \text{ cm}^3$

θ : azot değme açısı

r_k : Kelvin yarıçapı

T : azotun sıvı hal sıcaklığı, (77 K)

R : gaz sabiti, $8,314 \times 10^7 \text{ erg/}^\circ\text{C mol}$

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Kelvin yarıçapını oluşturacak şekilde Kelvin denklemi;

$$r_k = 4,146 \text{ \AA} / \log(P_0/P) \quad (6.8)$$

$$r_p = r_k + t \quad (6.9)$$

r_k : Kelvin yarıçapı, $\text{\AA}$; r_p : gerçek gözenek yarı çapı, $\text{\AA}$

t : adsorplanmış tabaka kalınlığı

Adsorplanmış tabakanın kalınlığı; t , De Boer denklemi (Eş. 6.10) ile hesaplanabilir.

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{1/2} \quad (6.10)$$

Mikrogözenek hacim hesaplamaları, t metot

Gözeneklerde adsorplanan azot hacmi, Eş. 6.11 yardımıyla gözeneklerdeki sıvı azot hacmine dönüştürülür;

$$V_{siv} = \frac{(P_a V_{ads})}{RT} \times V_m \quad (6.11)$$

V_{siv} : numunenin bütün yüzey alanındaki gözeneklerin içindeki hacim

V_m : sıvı haldeki adsorbatın molar hacmi (azotun $34,7 \text{ cm}^3$)

P_a : ortam basıncı

T : ortam sıcaklığı, K

R : gaz sabiti, $0,082 \text{ (L.atm)/(mol.K)}$

Mikrogözenek hacim hesaplamaları için çizilen V-t grafiğinden oluşturulan doğrunun eğiminden dış yüzey alan, y eksenini kestiği noktadan ise mikrogözenek hacim belirlenebilmektedir.

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Horváth-Kawazoe (HK) yöntemi

HK yöntemi ile azot adsorpsiyon izoterminin kısmi basıncın düşük olduğu izoterm verisinden mikrogözeneklerin gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir. Mikrogözenekler içindeki adsorpsiyon potansiyel fonksiyonu, HK metodu ile etkili gözenek genişliğinin fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_S A_S + N_A A_A}{\sigma^4 (1-d)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3 \left(1 - \frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left(1 - \frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3 \left(\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (6.12)$$

$$A_S = \frac{6mc^2 \alpha_S \alpha_A}{\frac{\alpha_S}{x_S} + \frac{\alpha_A}{x_A}} \quad (6.13)$$

$$A_A = \frac{3mc^2 \sigma_A x_A}{2} \quad (6.14)$$

N_A : Adsorbanın birim alanına düşen molekül sayısı

N_S : Adsorbentin birim alanındaki atom sayısı

A_S : Kirkwood-Mueller adsorban sabiti

A_A : Kirkwood-Mueller adsorptive sabiti

K : Avogadro sayısı

c : Işık hızı

m : Elektron kütlesi

x_S : Adsorbente ait manyetik olarak etkilenebilirlik değeri

x_A : Adsorbana ait manyetik olarak etkilenebilirlik değeri

α_S : Adsorbentin polarizitesi

α_A : Adsorbanın polarizitesi

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$(\ell - d_s)$: etkili gözenek açıklığı

$$d = d_A + d_s \quad (6.15)$$

$$\sigma = 0,858d/2 \quad (6.16)$$

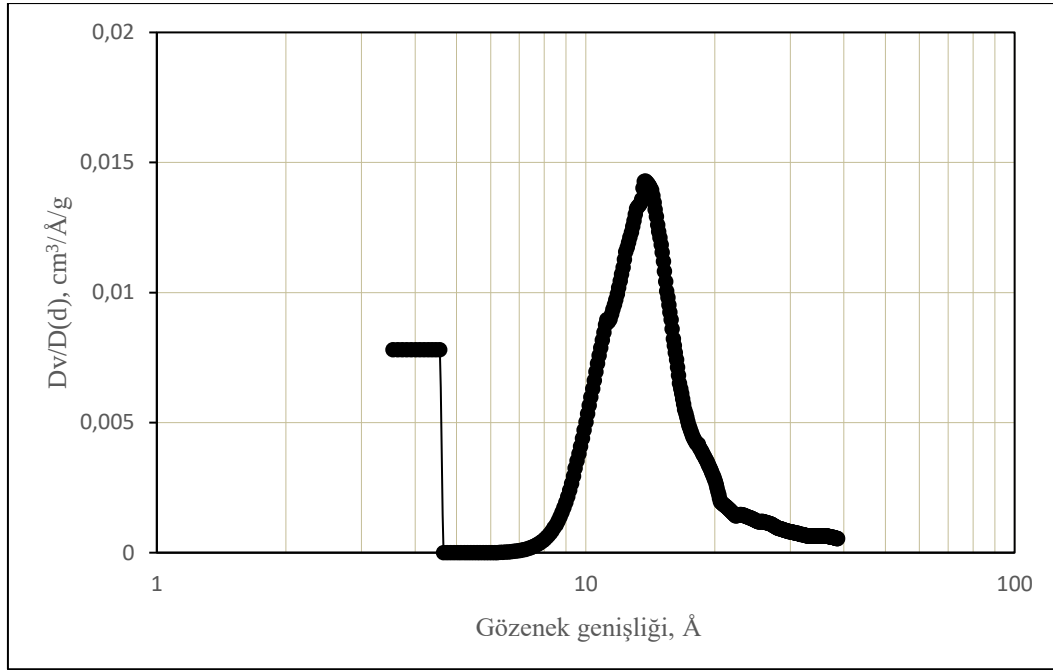
d_s : Adsorbentin molekül çapı

d_A : Adsorbanın molekül çapı

ℓ : Adsorbentin sütunları arası mesafesi

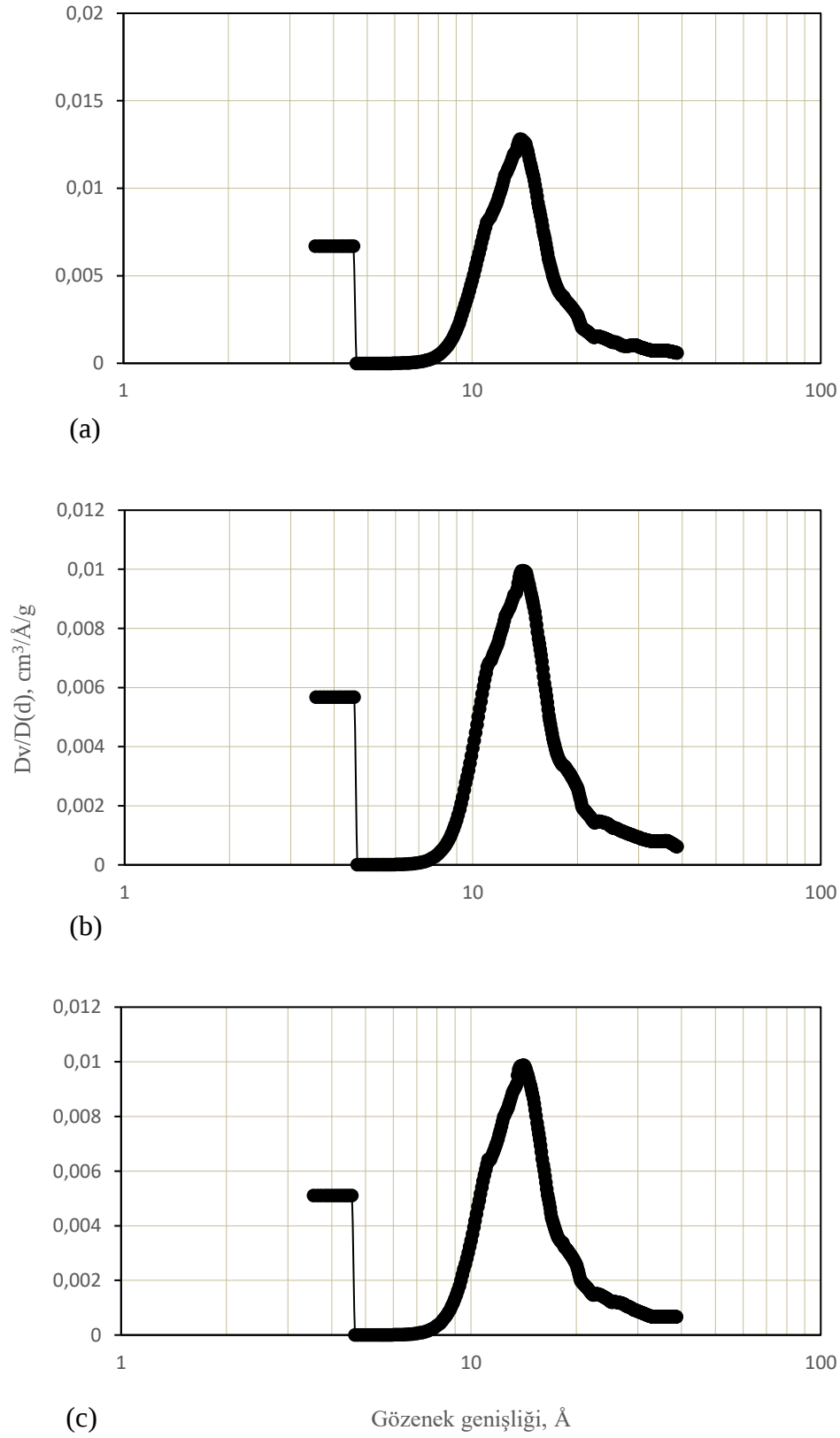
Kısmi basınç değerleri, mikrogözenek aralığında etkili gözenek genişlikleri denklemde yerine yerleştirilerek hesaplanır ve azot adsorpsiyon izoterminden kısmi basınca karşılık gelen adsorpsiyon değerleri belirlenir. Mikrogözenek aralığında gözenek boyut dağılımını, adsorplanan gaz ağırlığının etkili gözenek genişliği ile difraksiyeli vermektedir.

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



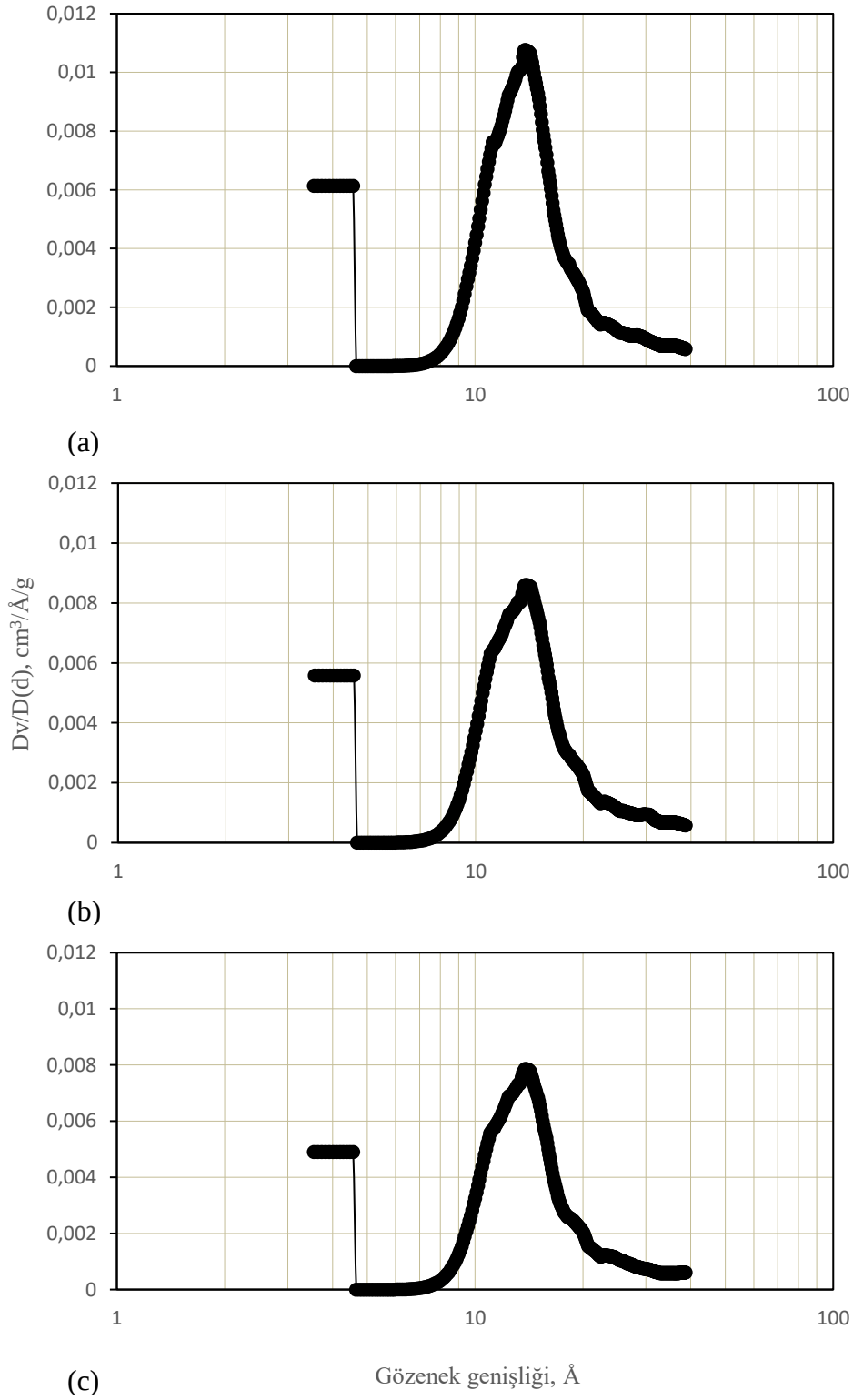
Şekil 6.1. Al-SK numunesinin SF metot gözenek boyutu dağılım grafiği

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



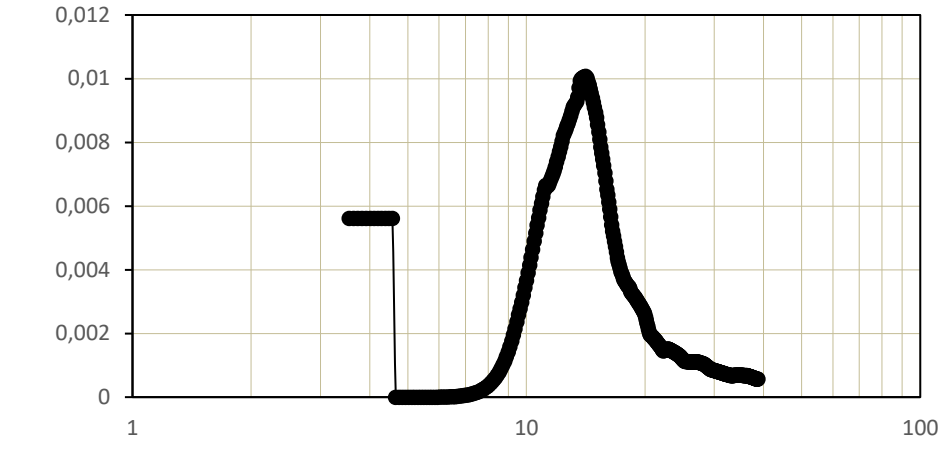
Şekil 6.2. Co-Al-SK (a), CuCo-Al-SK (b) ve Cu₂Co₁-Al-SK (c) numunelerinin SF metot gözenek boyutu dağılım grafikleri

EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

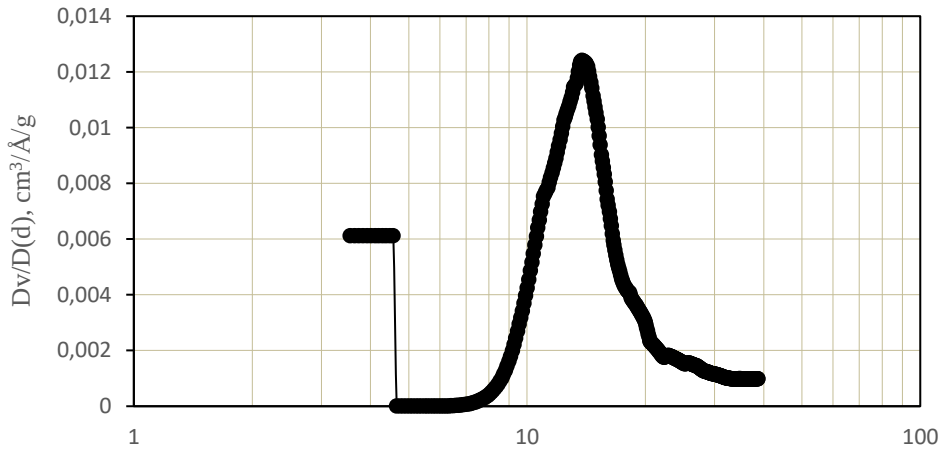


Şekil 6.3. Ni-Al-SK (a), CuNi-Al-SK (b) ve Cu2Ni1-Al-SK (c) numunelerinin SF metot gözenek boyutu dağılım grafikleri

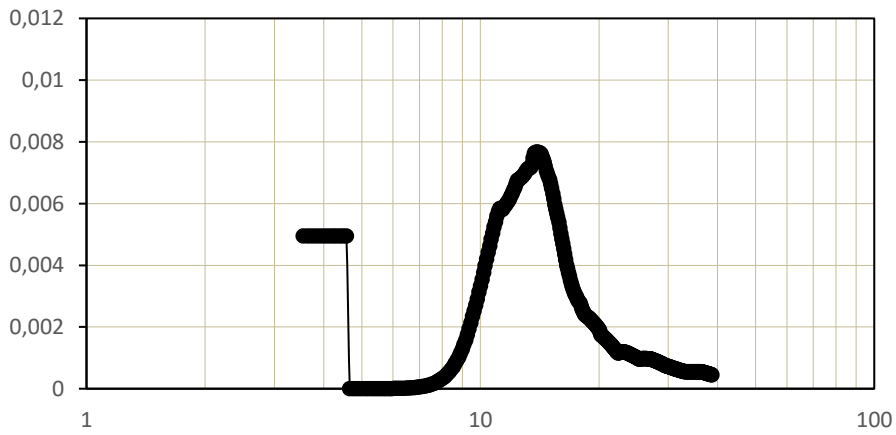
EK-6 (devam). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



(a)



(b)

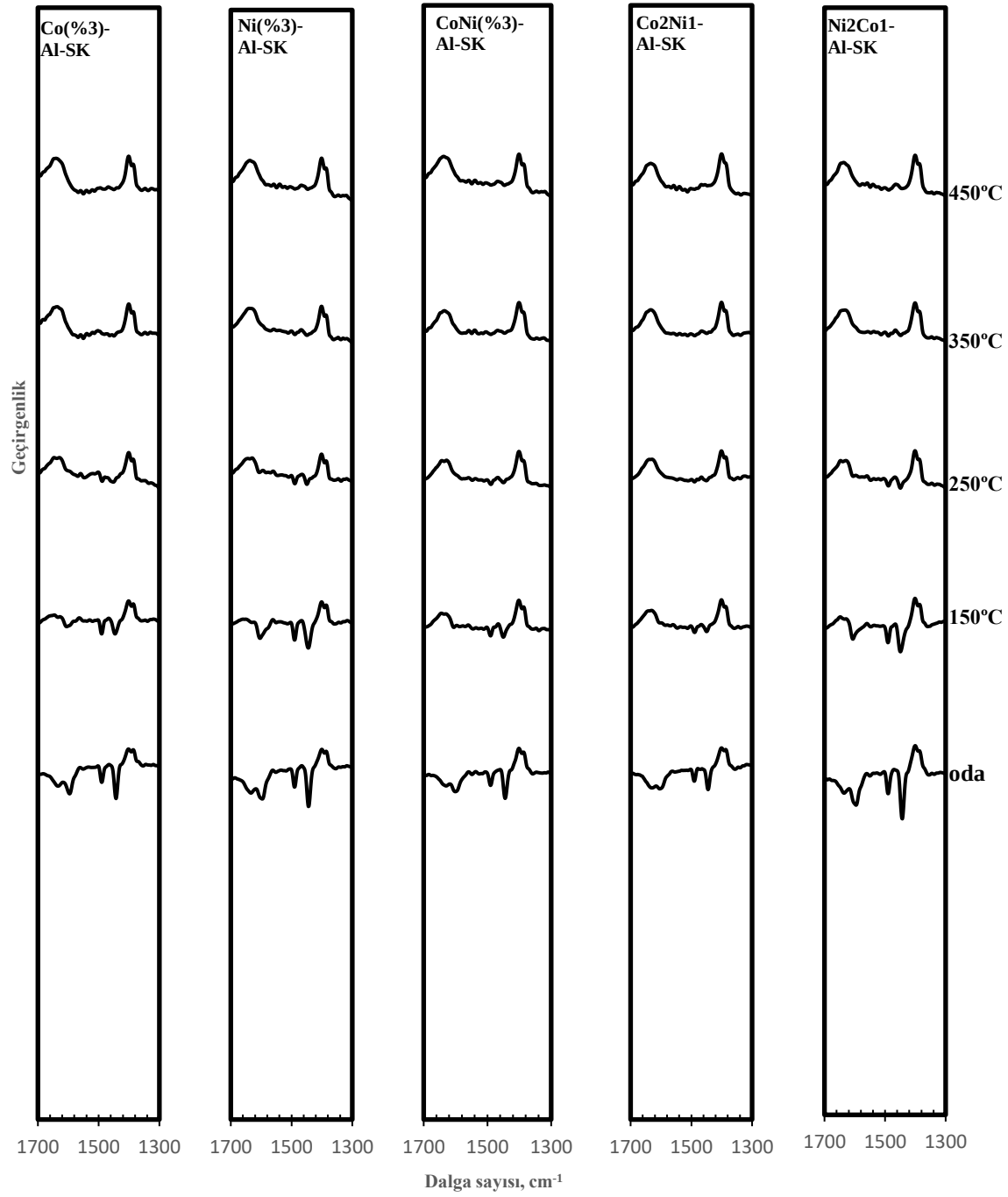


(c)

Gözenek genişliği, Å

Şekil 6.4. CoNi-Al-SK (a), CoNi(3%)-Al-SK (b) ve CuCoNi-Al-SK (c) numunelerinin SF metot gözenek boyutu dağılım grafikleri

EK-7. FTIR grafikleri



Şekil 7.1. Co(3%)-Al-SK, Ni(3%)-Al-SK, CoNi(3%)-Al-SK, Co2Ni1-Al-SK ve Ni2Co1-Al-SK numunelerinin oda sıcaklığındaki piridin adsorpsiyonu ve 150-450°C aralığındaki piridin desorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları



Gazili olmak ayrıcalıktır