



## KOBALT BAZLI BİMETALİK NANOKATALİZÖRÜN POTASYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ TEPKİMESİ ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Erhan ONAT , <sup>2</sup>Mehmet ASLAN , <sup>3</sup>Mehmet Sait İZGİ 

<sup>1,3</sup> Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır, TÜRKİYE

<sup>1</sup>erhonat@gmail.com, <sup>2</sup>mhtaslan2010@gmail.com, <sup>3</sup>saitizgi@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 18.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.12.2021)

**ÖZ:** Hidrojen depolamada kullanılan bor kaynaklı bileşiklerin başında metal hidrürler gelmektedir. Bu bileşiklerden potasyum borhidrür; düşük maliyetli olması, zehirli olmaması, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması vb. özelliklerinden dolayı önemli bir hidrojen depolama kaynağıdır. Hidroliz sonucunda kendi yapısındaki hidrojen kadar hidrojenin sudan temin edilmesini sağlayan potasyum borhidrür, hidrojen kaynağı olarak kullanılması durumunda birçok avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere kobalt (Co) ve kromdan (Cr) sentezlenen bimetalik nanokatalizörün katalitik parametreleri incelenmiştir. Katalizör sentezi ve etkisi için sırasıyla metal birleşme oranı, çözücü ortamı, katalizör miktarı, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri ışığında hidroliz tepkimesi optimum verileri elde edilmiştir. En iyi şartlarda hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min olarak belirlenmiştir. Katalizör performansını belirlemek üzere yapılan tekrarlı kullanımlar sonucunda 8. Kullanıma kadar %100 ürün veriminin sağlandığı belirlenmiştir. Tepkime kinetiği incelendiğinde tepkimenin 0. Dereceden olduğu, tepkime aktivasyon enerjisinin ise 41,3 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucu olarak yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidrürün kullanılması durumunda hidrojen üretimi için Co-Cr katalizörünün kullanımının yerinde olacağı değerlendirilmektedir. Potasyum borhidrür, diğer hidrojen depolama özelliğindeki bileşiklere göre daha az oranda hidrojen depoladığından bugüne kadar çok araştırılmamıştır. Fakat bu çalışmada görüldüğü gibi hidrolizi sonucunda yüksek oranda hidrojen üretimi sağlanmıştır. Dolayısıyla, ileriki süreçte benzer çalışmalarla çokça karşılaştırılması beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Co-Cr Katalizörü, Hidrojen, Katalizör, Potasyum Borhidrür

### Investigation of the Catalytic Effect of Cobalt Based Metallic Nano Catalyst on the Potassium Boron Hydride Hydrolysis Reaction

**ABSTRACT:** Metal hydrides are the leading boron based compounds used in hydrogen storage. Potassium boron is hydride; low cost, non-toxic, stable at high temperatures of these compounds, etc. as it is an important source of hydrogen storage due to its properties. Potassium boron hydride, which provides hydrogen as much as the hydrogen supplied from water as a result of hydrolysis, provides many advantages if it is used as a hydrogen source. In this study, the catalytic parameters of bimetallic nanocatalyst synthesized from cobalt (Co) and chromium (Cr) were investigated so as to use in potassium boron hydride hydrolysis. For the catalyst synthesis and effect, the optimum data for the hydrolysis reaction were obtained in the light of metal incorporation ratio, solvent medium, catalyst amount, potassium borohydride concentration and temperature parameters, respectively. Under the best conditions, the hydrogen production rate was determined as 2448.24 mL/g.min. As a result of repeated use to determine the catalyst performance, it was determined that 100% product yield was achieved until the 8th use. When the reaction kinetics were examined, it was determined that the reaction was of the 0th

order and the activation energy of the reaction was 41.3 kJ/mol. As a result of the study, it is considered that the use of Co-Cr catalyst for hydrogen production will be appropriate if potassium borohydride is used as a hydrogen source in fuel cells. Since potassium borohydride stores less hydrogen than other hydrogen-storing compounds, it has not been studied much until now. However, as shown in this study, it enables pretty high hydrogen production. Therefore, it is expected to encounter many similar studies in the future.

**Keywords:** Co-Cr Catalyst, Hydrogen, Catalyst, Potassium Borohydride

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Enerji, insanoğlunun hayatını iyi şartlarda devam ettirmesi için en çok ihtiyaç duyduğu temel gereksinimlerin başında gelmektedir. Uzun bir zaman diliminden beri ilk sıralarda yer edinen bu ihtiyaç, günümüzde ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. Bu yakıtların sınırlı oluşu ve kullanımından sonraki atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkisi, alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır. Günümüzde fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olabilecek ve enerji üretiminde kullanılabilir yenilenebilir enerji kaynakları, araştırmacılar tarafından çokça araştırılmaktadır (İzgi, 2016).

Fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olabilecek enerji taşıyıcısı olma özelliğindeki hidrojen, araştırma konuları içerisinde araştırmacıların en çok çalıştığı konuların başında gelmektedir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımını gerektiren temel etmenlerin başında birçok kaynaktan elde edilmesi gelmektedir. Hidrojenin elde edilmesine imkân tanıyan bu kaynaklar; başta su olmak üzere, kömür, petrol, doğal gaz, borhidrürler, organik ve inorganik maddeler olmak üzere hidrojenin birçok kaynaktan üretimi mümkündür (Dincer, 2002).

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımının en önemli gerekliliklerinden biri de son ürünlerinin çevre dostu olması ve fosil kaynaklı yakıtların aksine sera gazı etkisine sağladığı olumlu etkidir. Proton Değişim Membranı (PEM) olarak adlandırılan yakıt hücreleri aracılığıyla enerji üretiminde kullanılan hidrojen, atık madde olarak doğaya su buharı salmaktadır. PEM yakıt teknolojisi günümüzde hazır ve hidrojenden enerji üretiminde aktif olarak kullanılmakla birlikte gelişimini devam ettirmektedir (Şahin ve ark., 2016).

Hidrojenin yakıt hücrelerinde enerji taşıyıcısı olarak kullanımının önündeki en önemli engel olarak taşınma ve depolanma sorunu gelmektedir. Hidrojenin bu hücrelerde mevcut kullanımı gaz şeklinde olup, bu kullanım ek maliyet ve güvenlik risklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu sıkıntının aşılması hidrojenin metal hidrürlerde kimyasal olarak depolanmasıyla büyük oranda giderilmektedir (Kim ve Sholl 2010, İzgi ve ark., 2020). Bu avantajlarından dolayı bor (B) esaslı metal hidrürler (NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 2000' li yılların başından bu yana yoğun bir şekilde incelenmektedir (Özkar ve Zahmakiran, 2005; Dinçer 2002, Onat ve ark., 2021).

Bor kaynaklı metal hidrürlerin hidroliz tepkimeleri genel olarak Eşitlik 1' deki gibidir.



Eşitlik 1' de hidroliz olan metal (Me) hidrürler, eşitlikte görüldüğü gibi hidroliz sonucunda yapılarında barındırdıkları hidrojen (H<sub>2</sub>) kadar hidrojenin sudan da elde edilmesini sağlamaktadırlar (Jain ve ark., 2010).

Potasyum borhidrür (KBH<sub>4</sub>), hidrojenin kimyasal olarak depolanmasını sağlamaktadır. Bu özelliği ile hidrojenin taşınma ve depolanma sorunu büyük oranda ortadan kalkmaktadır (Kılınç ve Şahin 2019). Sodyum borhidrürden sonra kullanım alanı en geniş metal hidrürlerin başında gelen potasyum borhidrür, gerek hidrojen üretimi gerekse diğer kimyasal proseslerde çokça karşımıza çıkan bir bileşiktir (Laversenne ve ark., 2008, Xu ve ark., 2011). Potasyum borhidrürün en çok kullanıldığı alanların başında indirgeyici özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilen indirgenme tepkime teknolojileri gelmektedir (Onder ve Ozay

2020). Bunun yanında tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının ve vitaminlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Potasyum borhidrürün bir diğer önemli kullanım alanı inorganik, kompleks ve organik tuzların hidratlarındaki su içeriği tayininde kullanılmasıdır (Jain ve ark., 2010). Potasyum borhidrür yapısında teorik olarak %7,42 oranında hidrojen barındırmaktadır.



Eşitlik 2’de verilen tepkime hızı katalizörle ayarlanabilmektedir (Keskin ve ark., 2020). Bu durum PEM yakıt teknolojisi için gerekli olan hidrojen ihtiyacının katalizör aracılığıyla esnek bir şekilde üretiminin mümkün olduğu anlamına gelir. Bu durum bor kaynaklı hidrojen depolama teknolojisinin önemini daha da artırmaktadır.

Termodinamik açıdan istemli olan bir kimyasal olayın hızlanmasını sağlayan maddeler katalizör olarak adlandırılmaktadır. Katalizörler genel olarak tepkimenin aktivasyon enerjisini ( $E_a$ ) değiştirerek, tepkimenin başka bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlarlar. Mekanizma değişimi bazen tepkime basamaklarının artması ya da azalması şeklinde olabilir. Bununla beraber genel olarak katalizörlerin tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek, tepkimenin daha hızlı yürümesini sağladığı söylenebilir (Hagen, 2015). Katalizör yüzey alanı, kullanılan maddelerin aktifliğini açığa çıkarmada önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanında metal yapıların oluşturduğu kristal örgü yapısı, birden fazla metalin kullanıldığı katalizör yapıları, geçiş metalleri d bandındaki elektron geçişleri gibi özellikler katalizör olarak kullanılan metal yapılarının katalitik etkinliğini belirlemektedir.

Katalizör etki ettiği substrat ile olan haline göre homojen ya da heterojen katalizör olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak katalizör substratla aynı hale sahipse homojen, farklı bir halde ise heterojen katalizör olarak adlandırılır. Kendi içerisinde farklı avantaj ve dezavantajlara sahip olan bu katalizör türleri içinde geri kazanımının kolay olması ve tepkime hız kontrolünü sağlaması açısından heterojen katalizör kullanımına daha çok rastlanmaktadır (Taştaban, 2019). Katalizörler genellikle reaksiyon hızını arttıran maddeler olmasına rağmen reaksiyon hızını azaltan katalizörler de vardır. Reaksiyon hızını azaltan katalizörler inhibitör olarak adlandırılır.

Katalizörler başta kimya endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanım alanına sahip yapılardır. Katalizör, tepkimeyi hızlandırmakla birlikte reaksiyon kontrolü ve ürün seçimini sağlaması katalizörün önemini artırmaktadır. Metal hidrürlerden hidrojen üretimi farklı katalitik parametreler açısından çokça incelenmiş olmakla birlikte araştırmalar devam etmektedir. Potasyum borhidrürden hidrolizle hidrojen üretimi yakın zamanda incelenmeye başlanmıştır. Yapılan çalışmalar Rh, Ru, Pt, gibi değerli metal sınıfına giren yapılar etrafında yoğunluk kazanmıştır. Bu çalışmada değerli metallere göre daha uygun maliyetli etkinliği yüksek kobalt metalinin kromla farklı oranlarda birleşimiyle yüksek aktiviteye sahip katalizör yapısı sentezi sağlanmış ve potasyum bor hidrürün hidroliz parametreleri incelenmiştir.

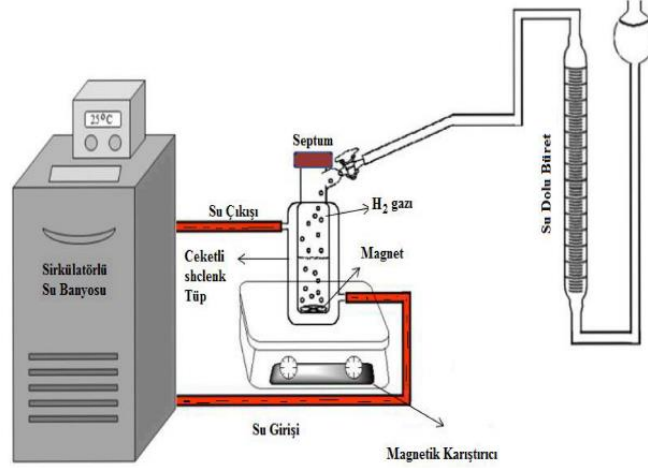
## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar Merck’ ten temin edilmiş kimyasallardır. Metal kaynakları: kobalt tuzu olarak kobalt klorür hekza hidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) %99 saflıkta, krom tuzu olarak krom klorür hekza hidrat ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) %98 saflıkta kullanılmıştır. İndirgenme işleminde kullanılan sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ve hidrolizde kullanılan potasyum borhidrür %98 saflıktadır. .

Saf su ortamında erlen içerisinde 50 mL saf su ile birlikte alınan metal tuzlarının herhangi bir destek malzemesi kullanılmadan ıslak emdirme (White ve ark., 2009) yöntemi ile (16 Saat) metal etkileşmesi sağlandı. Bu işlem azot gazı altında gerçekleştirildi. Emdirme işleminden sonra oda koşullarında azot atmosferinde sodyum borhidrür altında saf su ortamında katalizör yapılarının indirgenmesi sağlandı. İndirgenme işlemleri 500 rpm dönüş hızında 60 dakikada tamamlandı. 20 mL çözelti içerisinde çözünen 20 mmol sodyum borhidrür varlığında belirlenen metal birleşme oranlarında her seferinde madde miktarları sabit olacak şekilde indirgenme sağlandı. İndirgenme işleminin ardından süzme işlemi ile elde edilen katalizör yapıları azot gazı atmosferinde 60 o C’ ta etüvde (Nüve) 16 saat süreyle kurutuldu.

Kurduğu gözlemlenen katalizörler yapılarının agat havan aracılığıyla boyut küçültülmesi yapıldı. Ufalanan katalizör yapıları potasyum borhidrür hidroliz tepkimelerinde kullanıldı.

Potasyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimini gösteren deneysel çalışma sistemi Şekil 1' deki gibidir. Hidroliz deney sistemi sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu su banyosu, ceketli tüp, manyetik karıştırıcı, dereceli büret ve bağlantı hortumlarından oluşmaktadır. Ceketli tüp deney ortamını sağlamaktadır. Manyetik karıştırıcı ve su banyosu hidroliz reaksiyonun her bir hidroliz için belirli şartlar altında uygulanmasını sağlamaktadır. Dereceli büret açığa çıkan hidrojen gazının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Şekil 1' deki hidroliz düzeneğinden yararlanılarak zamana bağlı elde edilen hidrojen gazı ham verileri işlenerek tepkime ayrıntılı incelenmiştir.

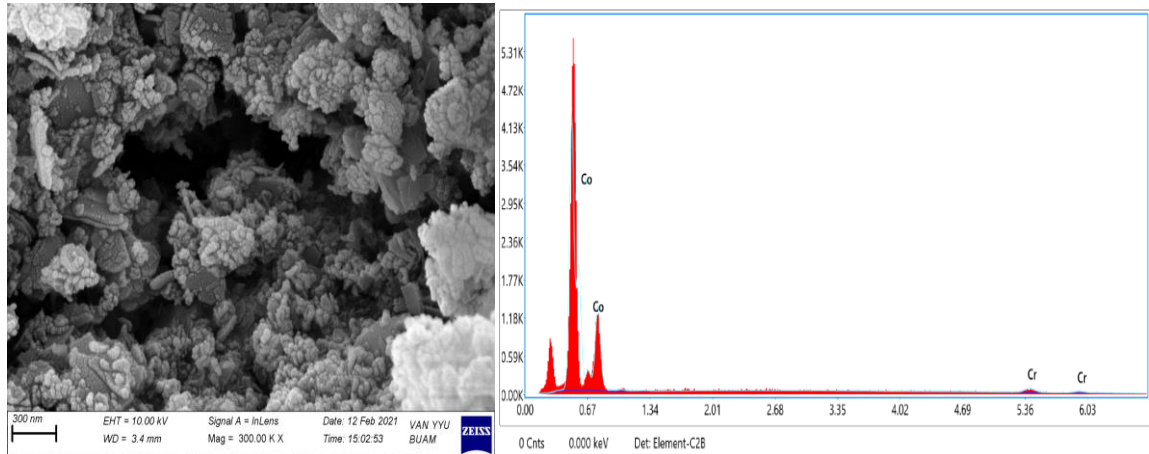


Şekil 1. Hidroliz tepkimesi reaksiyon düzeneği

Figure 1. Hydrolysis hydrolysis reaction mechanism

## BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Çalışma kapsamında sadece kobalt içeren katalizör ile farklı oranlarda kobalt ve krom birleşimlerinde katalizör sentezi yapılmıştır. Sentezlenen katalizör yapılarının tanımlanması ve uygulama ile tutarlılığını belirlemek için öncelikle katalizörlerin EDX ve SEM analizleri yapılarak katalizör yapısı tanımlanmıştır. Katalizör yapılarının aydınlatılmasının ardından katalizör performanslarının ölçülmesi ve optimum verilerin belirlenmesi için hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hidroliz tepkimelerinde optimum değerlerin saptanmasına yönelik yapılan işlemler sırasıyla; katalizör metal oranı, çözücü etkisi, katalizör miktarı, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerinin incelenmesi şeklindedir.



SEM Görüntüsü

EDX Analizi

Şekil 2. Co-Cr Katalizörünün SEM ve EDX analiz sonuçları

Figure 2. SEM and EDX analysis results of Co-Cr Catalyst

### Katalizör karakterizasyonu (Catalyst characterization)

Katalizör karakterizasyonunu belirlemek için katalizörün EDX ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına ilişkin elde edilen veriler Şekil 2' de verilmiştir.

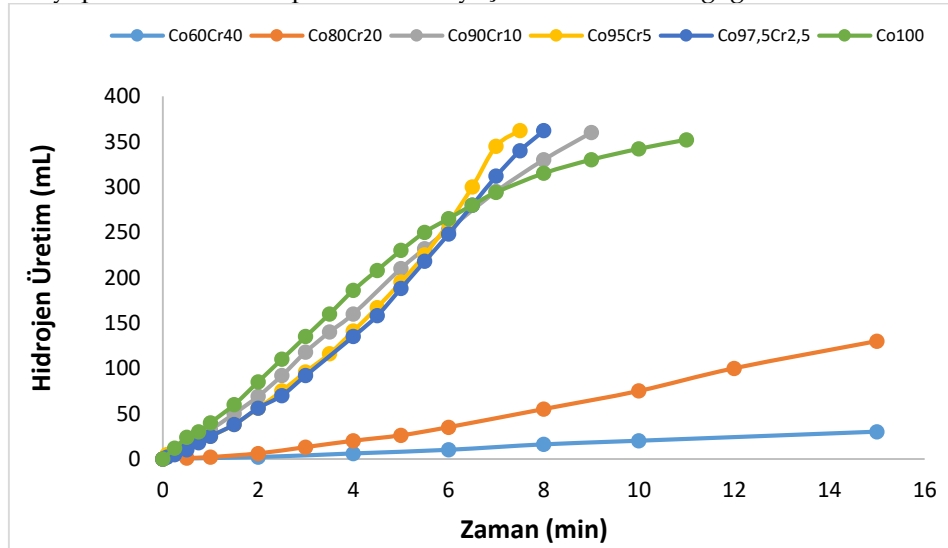
Şekil 2' deki analiz sonuçları incelendiğinde geniş yüzey alanına sahip bimetalik katalizör yapısının elde edildiği görülecektir. EDX analiz sonucu ile katalizör sentez aşamasında kullanılan metal birleşme oranlarının tutarlı olduğu açıkça görülmektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizör yapısının aydınlatılması için SEM ve EDX analizlerinin arzu edildiği gibi çalışma amacına uygun olduğu belirlendi.

### Hidrolizler ve Optimum Veriler (Hydrolysis and Optimum Data)

Katalizör tanımlama işlemlerinden sonra hidrojen üretimine yönelik Şekil 1' de verilen deney düzeneği kullanılarak hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Hidroliz tepkimelerinde hidrojen üretimi için en iyi şartların belirlenmesi kapsamında sırasıyla; metal birleşme oranı, KOH etkisi, katalizör miktarı, KOH konsantrasyonu, sıcaklık etkisi verileri sırasıyla incelenmiştir.

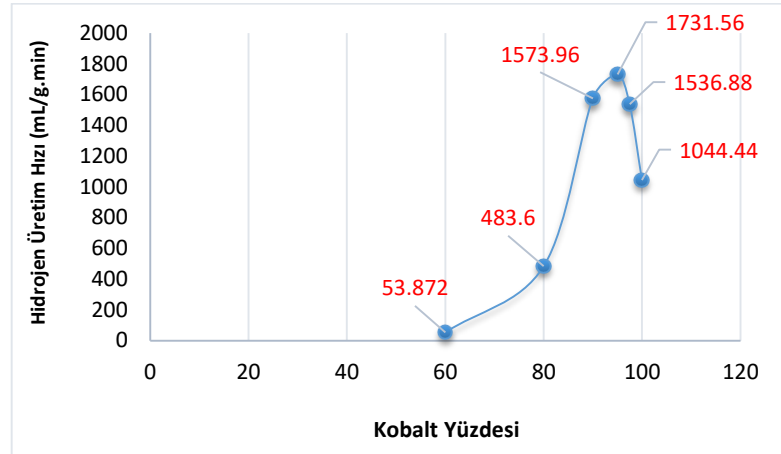
### Metal birleşme oranı (Metal incorporation rate)

Proje çalışmasının ilk aşaması katalizör olarak kullanılan metallerin birleşme oranıdır. Bu kapsamda yapılan sentezler sonucunda elde edilen katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizine ilişkin hidrojen üretim verileri Şekil 3' te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde %95 oranında kobalt, %5 oranında krom içeren katalizör yapısının hidroliz tepkimesini en iyi şekilde katalizlediği görülecektir.



Şekil 3. Katalizördeki kobalt oranına göre hidrojen üretimi, 30 ° C, 25 mg katalizör, %5 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
Figure 3. Hydrogen production by cobalt ratio in the catalyst, 30 ° C, 25 mg catalyst, 5% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

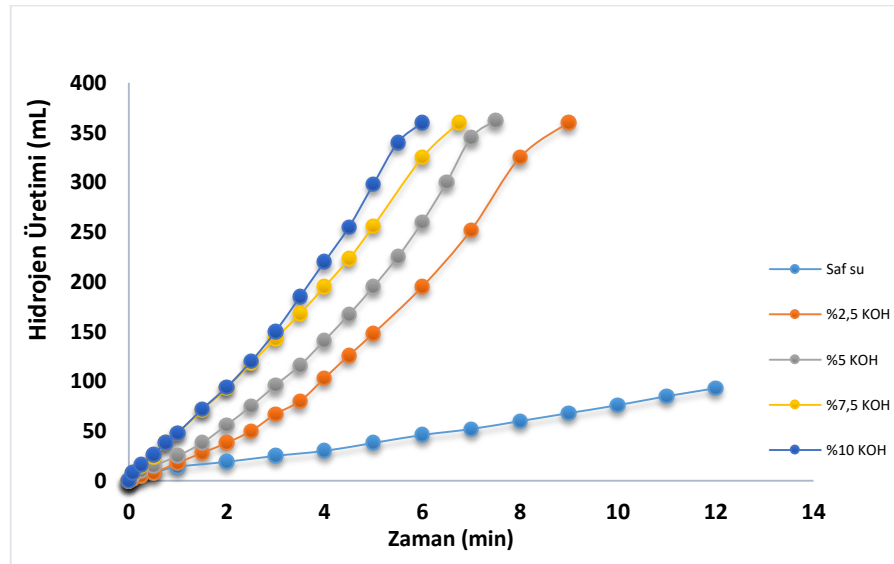
Kobalt oranına bağlı hidroliz tepkimeleri grafikleri Şekil 3' te verilmiştir. Şekil 4' te elde edilen verilerden yola çıkarak türetilen hidrojen üretim hızına ilişkin grafik Şekil 4' te verilmiştir. Katalizör miktarı başına en iyi hidrojen üretim hızının %95 oranında kobalt, %5 oranında krom içeren katalizör yapısında elde edildiği belirlendi. En iyi metal oranına karşın elde edilen hidrojen üretim hızı 1731,56 mL/g.min' dir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında metal molar birleşme oranı olarak %95 kobalt, %5 krom içeren katalizör yapısıyla devam edilmiştir.



Şekil 4. Katalizör kobalt oranına bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, 25 mg katalizör, %5 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 4. Hydrogen production rate depending on the cobalt ratio in the catalyst, 30 ° C, 25 mg catalyst, 5% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

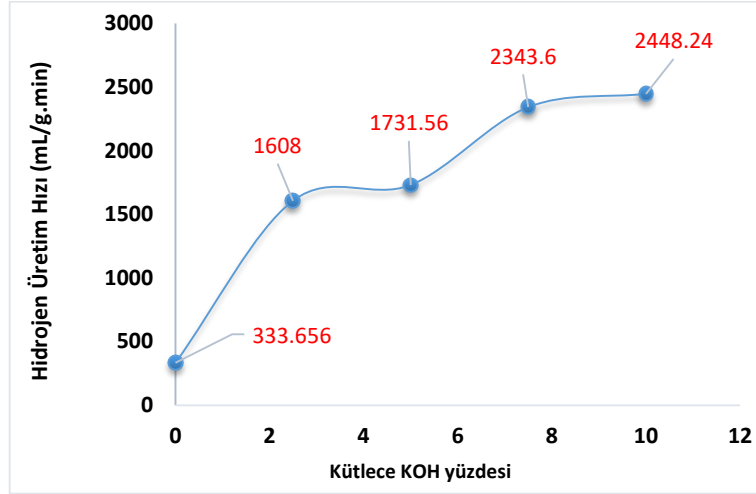
#### KOH etkisi (KOH effect)

Katalizör metal birleşme oranı belirleme işleminden sonra çözücü etkisi incelendi. Potasyum borhidürün hidrojen kaynağı olarak kullanılması nedeniyle, çözücü ortamı etkisine KOH ile bakılmıştır. Hidroliz verilerine ilişkin grafik Şekil 5' te verilmiştir. Potasyum borhidürün az da olsa kendiliğinden hidrolizlenmesinin önüne geçmek ve katalizöre çözücü etkisini belirlemek için yapılan hidroliz çalışmaları sonucunda potasyum hidroksit oranının artmasıyla birlikte tepkime hızının arttığı belirlendi. Katalitik sürecin fazla KOH kullanımından zarar görmesi ve maliyet artıran nedenlerden dolayı KOH çözücü konsantrasyonu en yüksek derişim değeri olarak kütlece % 10' luk KOH derişiminde çözücü ortamı ile veri incelemesi tamamlanmıştır.



Şekil 5. KOH derişimine bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr), 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 5. Hydrogen production depending on KOH concentration in solution, 30 ° C, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr), 0,2 g KBH<sub>4</sub>

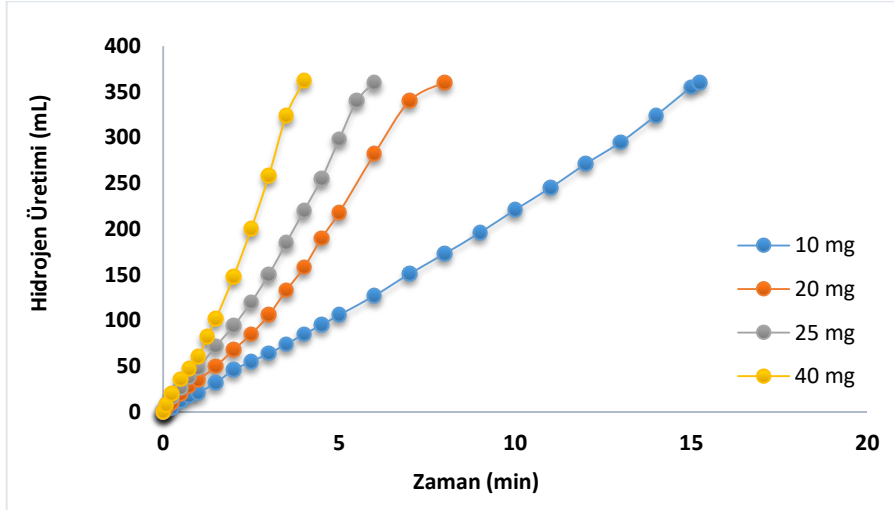
Hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidürün kullanılmasından dolayı çözücü ortamı olarak potasyum hidroksit incelemesine ilişkin hidrojen üretim hızı verileri Şekil 6' da verilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde Co-Cr katalizörünün % 10' luk KOH varlığında en iyi performansı gösterdiği görülecektir. % 10' luk KOH varlığında yapılan hidroliz sonucunda elde edilen hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min' dir.



**Şekil 6.** KOH derişimine bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr), 02 g KBH<sub>4</sub>  
**Figure 6.** Hydrogen production rate depending on KOH concentration in solution, 30 ° C, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr), 02 g KBH<sub>4</sub>

#### Katalizör miktarı (Amount of catalyst)

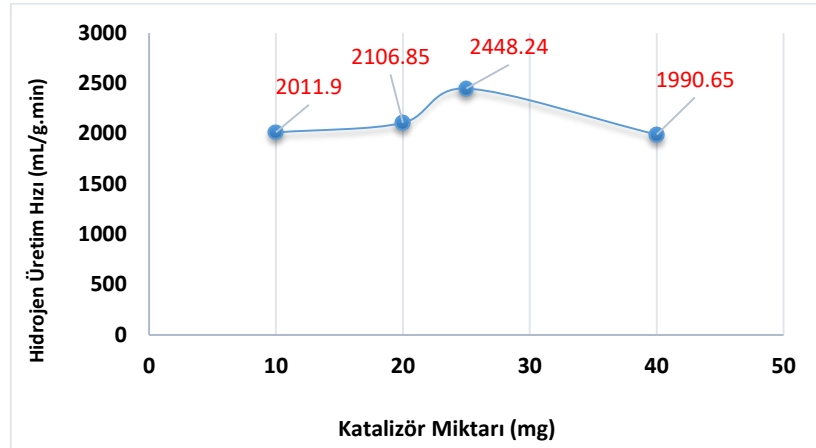
Çözücü ortamı için uygun KOH derişimi belirlendikten sonra en iyi katalizör miktarı oranı belirleme işlemi için diğer şartlar sabit tutulmak şartıyla farklı katalizör değerlerindeki hidrolizler gerçekleştirildi. Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretimleri Şekil 7' de verilmiştir. Katalizör miktarının artmasına paralel hidrolizin daha kısa sürede tamamlandığı Şekil 7' de görülmektedir.



**Şekil 7.** Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, %10 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
**Figure 7.** Hydrogen production depending on the amount of catalyst, 30 ° C, 10% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızı Şekil 7' deki verilerden yararlanılarak hesaplandığında Şekil 8' deki hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Artan katalizör miktarıyla tepkime hızı artmasına paralel en iyi hidrojen üretim hızınının 25 miligramlık katalizör miktarı kullanımında elde edildiği belirlenmiştir. 25 mg' daki hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min' dir. Hidroliz çalışmalarında bundan sonraki süreçte katalizör miktarı olarak 25 mg ile devam edilmiştir.

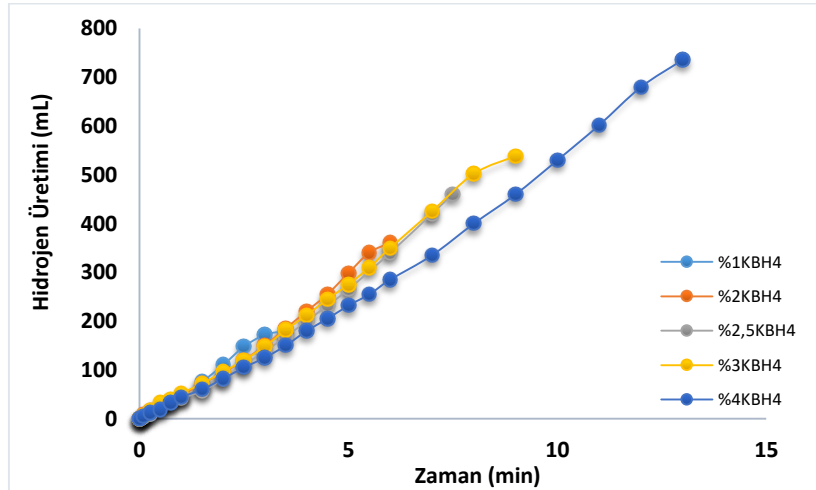




Şekil 8. Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 8. Hydrogen production rate depending on the amount of catalyst, 30 ° C, 10% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

#### Potasyum borhidrür konsantrasyonu (Potassium borohydrite concentration)

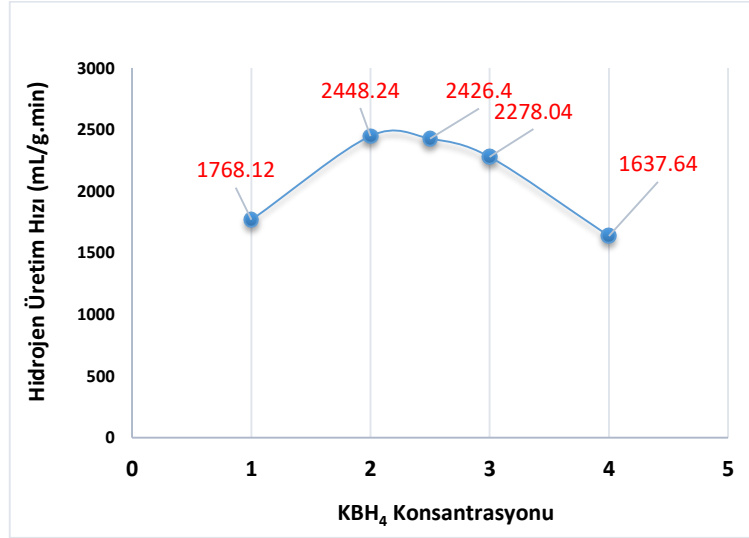
Katalizör etkinliğinde önemli rol alan çözücü ortamı ve katalizör miktarı belirleme işlemlerinden sonra potasyum borhidrür konsantrasyonu hidroliz verilerine bakıldı. Farklı potasyum borhidrür konsantrasyonları hidroliz verilerine ilişkin hidrojen üretim grafiği Şekil 9' da verilmiştir. Artan potasyum borhidrür konsantrasyonlarına karşın hidrojen üretim hızında az da olsa düşmenin olduğu belirlendi. Bu durum oluşan potasyum meta boratın katalizör etkinliğini azaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9. KBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretimi, 30 °C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
 Figure 9. Hydrogen production due to KBH<sub>4</sub> concentration, 30 °C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

Potasyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretim hızı grafiği Şekil 10' da verilmiştir. Grafik incelendiğinde en iyi hidrojen üretim hızının %2 lik KBH<sub>4</sub> konsantrasyonunda elde edildiği görülecektir.

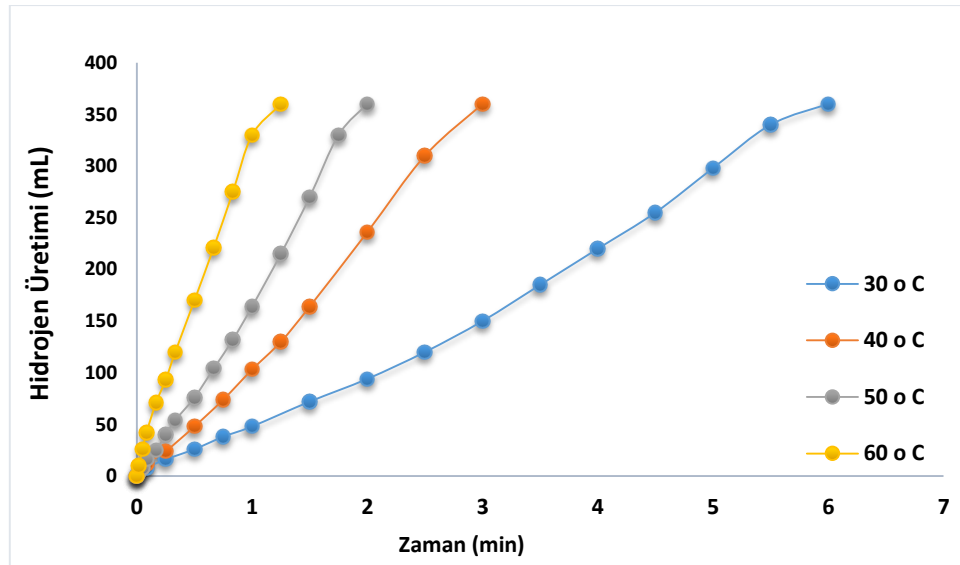




Şekil 10. KBH<sub>4</sub> konstantrasyonuna bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 10. Hydrogen production rate due to KBH<sub>4</sub> concentration, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

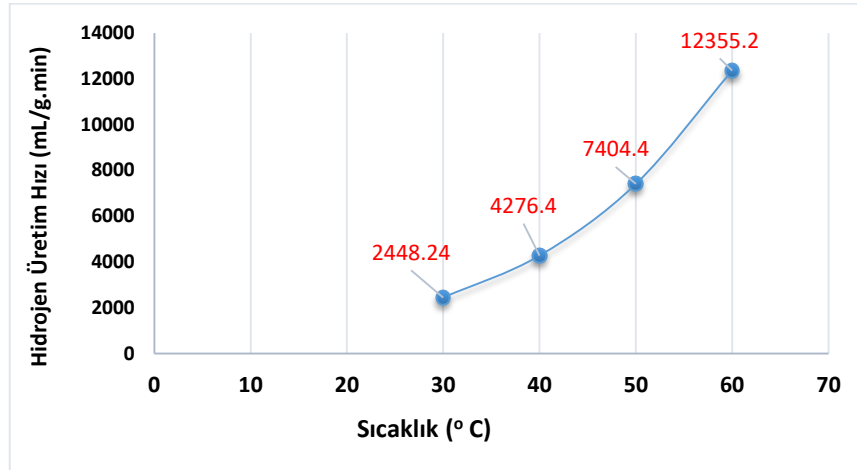
#### Sıcaklık etkisi (Effect of Temperature)

Katalitik tepkimelerin önemli parametrelerinden biri de sıcaklığın reaksiyon hızına olan etkisidir. Bu çalışmada sıcaklığın Co-Cr katalizörü hidroliz tepkimesine olan etkisi Şekil 11' de verilen grafikte görülmektedir. Etkin çarpışma teorisini destekler nitelikte sıcaklık artışına bağlı raksiyon hızı artmaktadır.



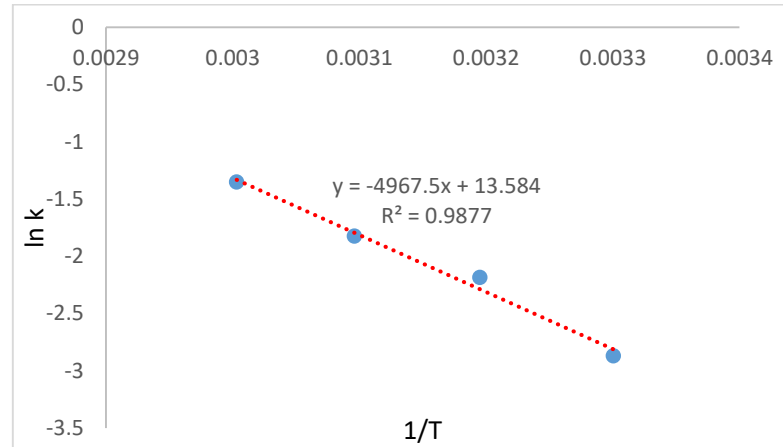
Şekil 11. Sıcaklığa bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 11. Temperature dependent hydrogen production, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

Sıcaklık artışına bağlı hidrojen üretim hızı Şekil 12' deki grafikte verilmiştir. 30, 40, 50 ve 60 ° C taki deney şartlarında yapılan hidrolizlerde sırasıyla 2448,24, 4276,4, 7404,4 ve 12355,2 mL/g.min hızında hidrojen üretimi hızları elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak Co-Cr katalizörü varlığında çok yüksek oranlarda hidrojen üretiminin mümkün olduğunu Şekil 12 de açıkça görmekteyiz.



Şekil 12. Sıcaklığa bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 12. Temperature dependent hydrogen production rate, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

### Tepkime kinetiği (Kinetics of Reaction)



Şekil 13. KBH<sub>4</sub> hidroliz tepkimesi Co-Cr katalizörü katalitik etkisi 0. derece Arrhenius eşitliği grafiği  
Figure 13. 0th order Arrhenius equation graph of the catalytic effect of Co-Cr catalyst on the KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction

Sıcaklık verilerinden elde edilen önemli parametrelerden biri de Arrhenius eşitliğinden yola çıkarak belirlenen aktivasyon enerjisidir (Onat, 2016). Hidroliz tepkimesinde katalizör tarafından katalize edilen potasyum borhidür hidrolizinin hidrojen üretimi, aşağıdaki Arrhenius denklemi (Eşitlik 3) ile tarif edilebilir:

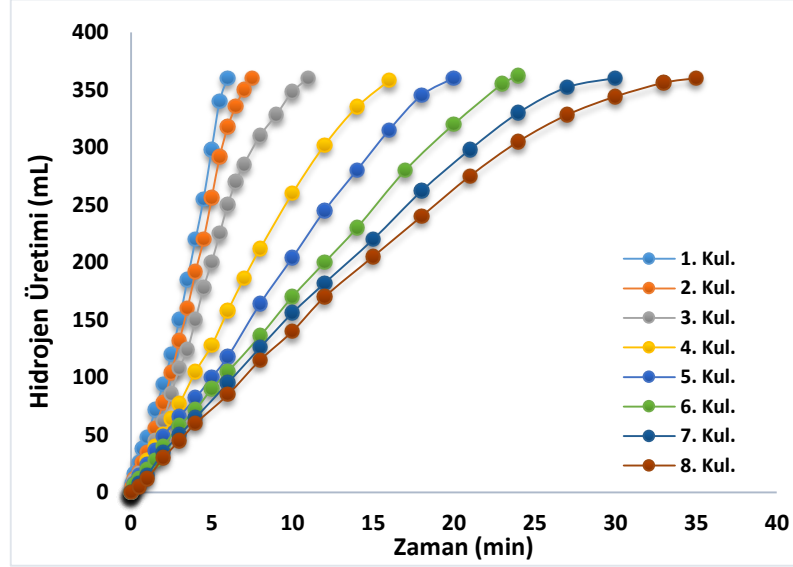
$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (3)$$

Burada R, evrensel gaz sabiti (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), k, oran sabiti A, Arrhenius faktörü olarak bilinen bir sabittir ve T, mutlak sıcaklıktır (K). Şekil 13' te görülen değerler, Şekil 11' den elde edilen değerlerdir. Şekil 11' de elde edilen verilerden yola çıkarak Şekil 13' teki gibi ln k' ya karşı 1/T grafiği çizildiğinde elde edilen eğim değeri Eşitlik 3' de verilen Arrhenius denkleminde yerine yazıldığında tepkimenin aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 41,3 kJ/mol olarak bulunur.

### Tekrarlı kullanım (Repeated use)

Co-Cr katalizörünün potasyum borhidür hidrolizine ilişkin tekrarlı hidrojen üretim verileri Şekil 14' te verilen grafikteki gibidir. Tekrarlı kullanımlarda her seferinde katalizör süzme işlemi sırasında dört

defa saf suyla yıkandı. Ardından katalizör sentez sürecinde belirtildiği gibi azot atmosferinde kurutuldu. Katalizör yüzde dönüşüm verileri için yapılan tekrarlı deneylerinden 8. tekrarın sonunda bile katalizörün %100 dönüşüm değerlerinde tepkimeyi katalizlediği belirlenmiştir. Başta katalizör etkin yüzeyine etki eden meta borat yapısı olmak üzere çoklu kullanıma bağlı katalizör etkinliğinin düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 14. KBH<sub>4</sub> hidroliz tepkimesi Co-Cr katalizörü çoklu kullanım grafiği

Figure 14. KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction Co-Cr catalyst multiple use graph

## SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizör yapısının aydınlatılması için SEM ve EDX analizlerinin arzu edildiği gibi çalışma amacına uygun olduğu belirlendi.

Kobalt ve kromdan oluşan bimetalik katalizör yapısı için en iyi birleşme oranı molar derişim cinsinden %95 kobalt, %5 krom olarak belirlenmiştir. Hidroliz çalışmaları sonucunda en iyi potasyum hidroksit derişimi %10, en iyi katalizör miktarı 25 mg ve en iyi potasyum borhidrür konsantrasyonu %2 olarak belirlenmiştir. Co-Cr katalizörünün en iyi şartlardaki (30 ° C, 25 mg katalizör, %10 KOH ve %2 KBH<sub>4</sub> konsantrasyonu) hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min olarak belirlenmiştir. Yüksek potasyum borhidrür konsantrasyonuna karşılık hidrojen üretim hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum potasyum metaboratın katalizör etkin yüzeyini kapattığını göstermektedir.

Katalitik tepkime reaksiyon hızının katalizör miktarı ve sıcaklık artışıyla orantılı bir şekilde arttığı belirlendi. Sıcaklık verilerinden yola çıkarak belirlenen tepkimenin 0. dereceden olduğu belirlendi. 0. derece tepkime denklemi verilerinden yola çıkarak Arrhenius eşitliğinde gerekli veriler yerine yazıldığında tepkimenin aktivasyon enerjisi 41,3 kJ/mol olarak belirlendi.

Potasyum borhidrür düşük miktarda hidrojen depolama özellikte bir bileşiktir. Buna rağmen sentezlenen Co-Cr katalizörleri varlığında 2448,24 mL/g.min gibi yüksek miktarda hidrojen üretimi gibi yüksek oranda hidrojen üretimi sağlamıştır. Bu değer literatürle karşılaştırıldığında (Keskin, 2019) bu çalışma kapsamında özgün bir şekilde sentezlenen Co-Cr katalizörleri varlığında yüksek oranda hidrojen üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir.

Hidrolizin sıcaklık ve kinetik verilerini gösterir değerler Çizelge 1' de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Co-Cr Katalizörü Farklı Sıcaklık Değerlerindeki Hidroliz Verileri**Table 1.** Co-Cr Catalyst Hydrolysis Data at Different Temperatures

Sıcaklık ( ° C)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g.min)	Tepkime Derecesi	R <sup>2</sup>	k
30	2448,24	0. Derece	0,9892	0,0568
40	4276,4	0. Derece	0,9942	0,1127
50	7404,4	0. Derece	0,993	0,1618
60	12355,2	0. Derece	0,9904	0,2589

**ÖNERİLER (SUGGESTIONS)**

Hidrojen yakıt teknolojisinde hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidrürün kullanılması durumunda bu çalışma kapsamında elde edilen verilerden yola çıkarak yüksek değerlerde hidrojen üretiminin sağlanması mümkündür. Yüksek maliyetli malzemelerin kataliz çalışmalarında kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda, kobalt ve kromdan üretilen katalizör yapısının yüksek katalitik etki yanında düşük maliyetli teknolojilerin oluşmasını mümkün kıldığı görülmektedir. Ülkemizin bor minerali bakımından çok zengin olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmaya benzer konularda yapılacak çalışmaların ülke ekonomisine olumlu katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Potasyum borhidrürün diğer bor bazlı hidrojen depolayan bileşiklere göre düşük değerlerde hidrojen depolaması daha az araştırılmasına neden olduğu söylenebilir. Fakat bu çalışma sonucunda görüldüğü gibi yüksek oranlarda hidrojen kazanımının mümkün olması, bundan sonraki süreçte potasyum borhidrürün daha çok araştırılacağına göstermektedir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Dincer, İ., 2002, "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems", *International journal of hydrogen energy*, 27(3), 265-285.
- Hagen, J., 2015, "Industrial catalysis: a practical approach", John Wiley & Sons.
- İzgi, M. S., 2016, "Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(17), 2590-2597.
- İzgi, M. S., Ece, M. Ş., Kazici, H. Ç., Şahin, Ö., ve Onat, E., 2020, "Hydrogen production by using Ru nanoparticle decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> core-shell microspheres", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30415-30430.
- Jain, I. P., Jain, P., ve Jain, A., 2010, "Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides", *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303-339.
- Keskin, S., 2019, "Potasyum borhidrür (KBH<sub>4</sub>) hidrolizinin çeşitli katalizörler varlığında farklı parametrelere bağlı olarak incelenmesi", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Keskin, M.S., Ağırtaş, M.S., Şahin, Ö., ve Horoz, S. 2020. An efficient TiO<sub>2</sub>-supported ruthenium (Ru/TiO<sub>2</sub>) catalyst for electrochemical hydrogen generation from aqueous potassium borohydride. *Digest journal of nanomaterials & biostructures (dijnb)*, 15(2).
- Kılınc, D., ve Şahin, Ö., 2019, "Metal-Schiff Base complex catalyst in KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18848-18857.
- Kim, K. C., ve Sholl, D. S., 2010, "Crystal structures and thermodynamic investigations of LiK (BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KBH<sub>4</sub>, and NaBH<sub>4</sub> from first-principles calculations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 678-686.
- Laversenne, L., Goutaudier, C., Chiriac, R., Sigala, C., ve Bonnetot, B., 2008, "Hydrogen storage in borohydrides comparison of hydrolysis conditions of LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> and KBH<sub>4</sub>", *Journal of*

- thermal analysis and calorimetry*, 94(3), 785-790.
- Onat, E., 2016, "Farklı şartlarda katalitik aktivitesi artırılan Co-B, Co-Ti-B, Ni-B katalizörleri varlığında sodyum borhidrür hidrolizinin incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis.
- Onat, E., Çevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., ve İzgi, M. S., 2021, "Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@ MOF", *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-7.
- Onder, A., ve 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.
- Özkar, S., ve Zahmakıran, M., 2005, "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru (0) nanoclusters as catalyst", *Journal of alloys and compounds*, 404, 728-731.
- Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., ve Saka, C., 2016, "Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production by NaBH<sub>4</sub> hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2539-2546.
- Taştaban, M., 2019, "Katalitik ıslak peroksit oksidasyonu yoluyla azo boyar madde gideriminde kullanılmak üzere bentonit destekli katalizör sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., ve Macquarrie, D. J., 2009, "Supported metal nanoparticles on porous materials", Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(2), 481-494.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., ve Ji, S., 2011, "Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH<sub>4</sub>", *Fuel processing technology*, 92(8), 1606-1610.