




KBH₄ hidrolizinde ince film nikel katalizörünü kullanarak hidrojen üretimi ve proses optimizasyonu

Hydrogen production and process optimization using thin film nickel catalyst in KBH₄ hydrolysis

Meryem Sena Akkuş^{1,*} 

¹ Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06010, Ankara, Türkiye

Öz

Bu çalışmada nikel, magnetron saçtırma işlemi ile lam üzerine ince bir film olarak kaplanmış ve alkali potasyum borhidrür hidrolizinde katalizör olarak kullanılmıştır. Ayrıca ortam sıcaklığı, katalizör miktarı, % KBH₄ oranı, HCl hacmi ve % NaOH oranı gibi parametrelerin potasyum borhidrür çözeltisinin katalitik hidrolizinde hidrojen üretimi hızına olan etkileri de yanıt yüzey metodu ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Proses optimizasyonu merkezi kompozit dizaynı kullanılarak yapılmış ve parametrelerin etkinliği varyans analizi ile belirlenmiştir. Oluşturulan model sonucunda, maksimum HGR değeri için optimum parametreler; ortam sıcaklığı 55 °C; %13 oranında KBH₄; %0.6 oranında NaOH; 9 mL 0.5 M HCl olarak belirlenmiştir. Maksimum hidrojen üretim hızı 92.8 L/dk. g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Potasyum borhidrür, Hidroliz, Hidrojen üretimi, Nikel, Magnetron saçtırma

1 Giriş

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve bu kaynakların enerji üretimi için kullanımı sırasında açığa çıkan çevre sorunlarının olumsuz etkilerinin artmasından dolayı sürdürülebilir, çevre dostu enerji kaynakları ve teknolojilerine yönelik araştırmalar yoğunlaşmıştır [1]. Fosil yakıtlara en iyi alternatif olarak, çevre dostu olması, yüksek enerji yoğunluğu ve enerji üretiminde kullanıldığında yüksek verim sağlaması gibi avantajlarından dolayı hidrojen (H₂) ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden, hidrojen geleceğin yakıtı olarak görülmekte ve enerji sistemleri hidrojene dayalı olarak tasarlanmaktadır [2, 3]. Ayrıca hidrojen, fosil yakıtların gazifikasyonundan, biyokütlenin pirolizi veya fermentatif mikroorganizmaların kullanıldığı proseslerden, suyun elektrolizi ya da fotoelektrokimyasal yöntemi gibi farklı kaynak ve proseslerden üretilebilmektedir [4-7]. Hidrojen kullanımının yaygınlaşmasındaki en büyük engel, hidrojenin depolanması ve kontrollü salınımıdır.

Kontrollü hidrojen üretimi üzerine yapılan araştırmalar sonucunda, inorganik bor hidrürlerin, özellikle amonyak boran (NH₃BH₃), lityum borohidrür (LiBH₄), sodyum borhidrür (NaBH₄), potasyum borhidrür (KBH₄, PBH), gibi bileşiklerin hidrolizi ile hidrojen üretiminin verimli, güvenilir ve nispeten düşük maliyetli olduğu görülmüştür. ABD Enerji Bakanlığı tarafından önerilen hidrojen

Abstract

In this study, nickel was coated as a thin film on the slide by magnetron sputtering and used as a catalyst for alkali potassium borohydride hydrolysis. The effects of parameters such as ambient temperature, catalyst amount, wt% KBH₄ ratio, volume of HCl and wt% NaOH ratio rate on the hydrogen production rate in the catalytic hydrolysis of potassium borohydride solution were investigated in detail by response surface method. Process optimization was done using central composite design and the efficiency of the parameters was determined by analysis of variance. As a result of the model created, the optimum parameters for the maximum HGR value; ambient temperature 55 °C; 13% KBH₄; 0.6% NaOH; Determined as 9 mL of 0.5 M HCl. The maximum hydrogen generation rate was calculated as 92.8 L/min g.

Keywords: Potassium borohydride, Hydrolysis, Hydrogen production, Nickel, Magnetron sputtering

depolama kapasitesi için minimum değer ağırlıkça %6.5'tir [8, 9]. NaBH₄ ağırlıkça %10.8 hidrojen içeriğine sahip iken PBH₄'nin ise ağırlıkça %8.9 hidrojen içermektedir. Metal borhidrür bileşiklerinden hidrojen depolama kapasitesinin su miktarına bağlı olduğuna dikkat etmek önemlidir [10]. Ancak, metal bor hidrür bileşiklerinin hidrolizinin reaksiyon kinetiğini hızlandırmak için uygun katalizör kullanılması koşuluyla yüksek saflıkta ve verimli bir şekilde hidrojen üretmek mümkündür (Denklem (1)) [11].



Denklem 1'de verilen denklemden de görüldüğü üzere üretilen hidrojenin 2 molü metal borhidrürden (MeBH₄) geriye kalan 2 molü ise sudan karşılanmaktadır [12, 13]. Metal borhidrür çözeltilerinin raf ömrünü uzatmak ve bekletildiğinde açığa çıkan hidrojeni önlemek amacıyla çözelti içerisine sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH) gibi bazik çözeltiler eklenerek alkali çözeltileri şeklinde depolanabilmektedir [14, 15].

Literatürde birçok katalizör hazırlama yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerden magnetron saçtırma tekniği ile istenen yüzeye düşük yükleme miktarlarıyla, nano boyutta, homojen bir ince film oluşturulması sağlanmaktadır. Uygulanan basınç ve süreye göre

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: msakkus@aybu.edu.tr (M. S. Akkuş)

Geliş / Received: 12.07.2022 Kabul / Accepted: 23.08.2022 Yayınlanma / Published: 14.10.2022

doi: 10.28948/ngumuh.1143291

kaplamanın kalınlığı değişmektedir [16, 17]. Literatürde bu yöntemle hazırlanan bir katalizörün PBH katalitik hidroliz sistemi alanında kullanımı hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır.

KBH_4 'ün katalitik hidroliz çalışmalarından bazıları aşağıda verilmiştir. Genel olarak çalışmalarda öncelikle katalizör sentezi sonra karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmalarda KBH_4 hidroliz reaksiyonuna etki eden ortam sıcaklığı, katalizör miktarı, baz derişimi ve KBH_4 derişimi faktörlerin etkisi de incelenmiştir. Kılınc vd. yaptıkları çalışmada, hidrojen üretimi için potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbutilsalisilaldimin -Pd kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen Palladyum kompleksi katalizörünün PBH hidrolizindeki aktivasyon enerjisi 25.194kJ/mol olarak bulunmuştur [14]. Başka bir çalışmada KBH_4 hidroliz reaksiyonunda Co-Schiff Base kompleksini katalizör olarak kullanılmıştır. KBH_4 hidroliz reaksiyonunun başlangıç hızları 30 °C'de 61220 mL/dk. g iken 50 °C'de ise 99746 mL/dk. g olarak hesaplamışlardır [15]. TiO_2 destekli Ni-Mo-Ru-B katalizörünün PBH çözeltisinin hidrolizindeki çalışmasında denenmiştir. Optimum metal/ TiO_2 oranı %10 olarak belirlenmiş ve hidrojen üretim hızı 30 °C'de 2410 mL/dk. g olarak hesaplanmıştır [18]. Saka ve Balbay'ın yaptıkları çalışmada PBH'nin etanoliz ve hidroliz reaksiyonlarından hidrojen üretimini incelemişlerdir. 1 M fosforik asit ile etanoliz ve hidroliz reaksiyonlarında maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 6423 ve 4296 mL/dk. g olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda, 1 M asit konsantrasyonu ile etanoliz ve hidroliz reaksiyonları sırasıyla 7 ve 9 s içinde tamamlandığını tespit edilmiştir [19]. Onat vd. potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere kobalt ve kromdan oluşan bimetalik nano katalizörün katalitik performansını incelemişlerdir. 30 °C'de, 25 mg katalizör, %10 KOH ve %2 KBH_4 derişiminde hidroliz deneyi gerçekleştirildiğinde maksimum HGR değerine ulaşılmış ve 2448 mL/dk. g olarak hesaplanmıştır [20]. Sahin ve Kılınc'ın yaptıkları çalışmada Ru- Imine kompleks katalizörünü sentezleyip, PBH hidroliz reaksiyonunda kullanmışlardır. Sentezlenen Ru- Imine kompleks katalizörünün kullanıldığı PBH hidrolizinde hidrojen üretim hızları 30 °C ve 50 °C'de sırasıyla 45466 mL/ dk. g ve 76815 mL/ dk. g olarak hesaplanmıştır [21].

Yapılan bu çalışmada magnetron saçırma yöntemiyle hazırlanan ince film nikel katalizörü nün PBH'ın hidrolizindeki etkinliği incelenmiştir. Ayrıca sisteme uygun deney tasarım modeli kullanılarak yapılan çalışmanın kısa zamanda minimum maliyette güvenilir sonuç elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada, ince film nikel katalizörü ile hidrojen üretimini maksimize etmek amacıyla yanıt yüzey metodu kullanılarak sıcaklık, katalizör miktarı, kütlece % PBH miktarı, kütlece % NaOH miktarı ve HCl hacmi gibi parametrelerinin hidrojen üretim hızı (HGR) üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar merkezi kompozit deneysel tasarım modeli kullanılarak planlanmıştır. Bağımsız parametrelerin eş zamanlı olarak bireysel etkinliği ve birbiri ile ikili etkileşimlerinin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Son olarak, bu tasarlanan deney sistemin

maksimum HGR değeri için optimum koşullar belirlenmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Katalizör hazırlığı

Katalitik hidroliz deneylerinde katalizör seçimi ve tasarımı oldukça önemlidir. Bu çalışmada uygun maliyetli ve katalitik olarak aktif olan nikel malzemesi seçilmiştir. PBH deneylerinde daha önce magnetron saçırma yöntemiyle hazırlanan ince film katalizörüyle deney yapılmadığı tespit edilmiştir. Alt tabaka olarak istenen ebatlarda kesimi ve kaplanması kolay olan mikroskop lamı seçilmiştir. Başarılı bir kaplama yapılabilmesi için öncelikle kaplanacak yüzeyin temiz olması gerekmektedir. Aksi takdirde yüzeydeki kir, yüzeyde homojen film oluşmasını engellemektedir. Lamları temizlemek için aşağıdaki adımlar izlenmiştir. Sırasıyla aseton (Isolab, %99.5 saflık), izopropil alkol (Isolab, %99.5 saflık) ve etanol (Sigma - Aldrich, %99.5 saflık) içerisinde 50 °C'de 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Sonra lamlar deiyonize su ile yıkayıp, 80 °C'de etüvde kurutuldu. Temizleme işleminden sonra lamlar 1 cm x 2.5 cm boyutlarında kesildi.

Kaplama için kullanılan nikel target %99.99 saflıkta, boyutları 2" çapında ve 0.125" kalınlığında olup Nanografi markadır. Magnetron saçırma çalışma koşulları; Rf modda saçırma gücü 150 W'da 0.01 mbar argon basıncı altında 1.5 saat kaplama yapılmıştır.

2.2 Hidrojen üretim deneyleri

Hidroliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler KBH_4 (Sigma-Aldrich, %99 saflık), NaOH (Isolab, %99 saflık) ve HCl (Merck, %37 saflık) kullanılmıştır. Suyun gerektiği her kısımda saf su kullanılmıştır.

Deney sisteminde kesikli reaktör kullanılmıştır. Reaktörün her kısmında sıcaklığın aynı olması için su banyosunda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Katalizör ağırlığında, kaplanmış nikel ve lam kesitinin ağırlığının toplamı olarak dikkate alınmıştır. PBH reaktöre çözelti halinde beslendiği için deneye başlamadan önce planlanan miktarda NaOH çözeltisinde PBH eklenerek besleme çözeltisi hazırlanmıştır.

Hidroliz deney planı şöyledir; deneysel planda belirlenen miktarda katalizör üç boyunlu 200 mL hacimli cam reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktörün bir boynundan 2 mL alkali PBH çözeltisi beslemesi, ikinci boynundan HCl çözeltisi beslenirken, üçüncü boynundan çıkan hidrojeni ölçmek için gaz bürete bağlanmıştır. Üretilen hidrojenin hacmi, zamanın bir fonksiyonu olarak gaz büretindeki su hacminin değişim yöntemi ile belirlenmiştir.

2.3 Deney tasarımı

Yapılan çalışmada, deney planının hazırlanmasında ve ANOVA yapmak için Minitab 19 programından faydalanılmıştır. Deney planında maksimum HGR optimizasyonu gerçekleştirmek için merkezi kompozit deneysel tasarım modeli kullanılmıştır. Çalışmada bağımsız parametre olarak sıcaklık (25-55 °C), katalizör miktarı (0.5-1.40 g), kütlece % PBH miktarı (2.5-13), kütlece % NaOH miktarı (0.5-6.5) ve 0.5 M HCl çözeltisinden eklenen hacim

(0-9 mL) olarak seçilmiştir. Seçilen parametrelerden HCl eklenmesinin sebebi katalizör aktivasyon- deaktivasyonuna ve hidroliz reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Yanıt olarak her bir deney için HGR değeri hesaplanmıştır. HGR değeri, üretilen hidrojen hacminin zamana karşı grafiğin eğimi kullanarak Denklem (2)'ye göre hesaplanmıştır [22].

$$HGR = \frac{V (mL)}{t (dk). m (g)} \quad (2)$$

Burada HGR hidrojen üretim hızı (mL dk⁻¹ g⁻¹), V üretilen hidrojen hacmi (mL), t zaman (dk) ve m katalizörün ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Eş zamanlı olarak seçilen bağımsız değişkenlerin bireysel ve ikili etkileşimlerinin HGR'ye etkilerini belirlemek için ANOVA tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğe göre F değeri ne kadar yüksekse yanıt olan HGR üzerine etkisi o kadar çok demektir.

2.4 Katalizörün karakterizasyonu

Hazırlanan ince film katalizörün yüzey morfolojisini ve yapısını, taramalı elektron mikroskobu (Hitachi, yüksek vakumlu FE-SEM SU5000) kullanılarak değerlendirilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Hidroliz deney planı ve hidrojen üretim hızları

Merkezi kompozit modeline göre hazırlanan deney planı ve bu deneylerdeki HGR değeri **Tablo 1**'de verilmiştir.

Tablo 1. Deney planı ve HGR değerleri

Deney no	Sıcaklık (°C)	Katalizör g	% KBH ₄	% NaOH	0,5 M HCl	HGR
1	40	0.5	6	3.5	3	29000
2	40	1	13	3.5	3	46537
3	55	0.66	2.5	2	0	280
4	40	1	6	3.5	3	32647
5	25	0.66	2.5	2	6	40000
6	25	0.75	2.5	5	0	45
7	40	1	6	0.5	3	35207
8	25	1.16	2.5	2	0	62
9	40	1	6	6.5	3	15000
10	25	0.75	10	5	6	32150
11	25	1.25	10	2	6	27748
12	40	1	6	3.5	3	32647
13	25	1.28	2.5	5	6	27195
14	55	1.25	10	2	0	39567
15	40	1	6	3.5	9	55423
16	40	1.4	6	3.5	3	40961
17	40	1	6	3.5	3	32647
18	55	0.66	2.5	2	6	40000
19	40	1	6	3.5	3	32647
20	25	1.25	10	5	0	85
21	55	0.75	10	2	6	67005
22	25	1	10	2	0	70
23	55	0.75	10	5	0	125
24	40	1	6	3.5	3	32647
25	55	1.25	2.5	5	0	308
26	55	1.25	10	5	5.8	37283
27	55	0.75	2.5	5	6	27850
28	40	1	6	3.5	3	32647

3.2 Bağımsız değişkenlerin varyans ve ANOVA analizleri

Bu çalışmada PBH'nin hidrolizi için nikel katalizörünün kullanıldığı deney düzeneğinin optimizasyonunda; sıcaklık, katalizör miktarı, kütlece % PBH miktarı, kütlece % NaOH miktarı ve 0.5 M HCl eklenen hacmi dikkate alınarak yapılmıştır. Optimizasyonda merkezi kompozit deneysel tasarım modeli kullanarak belirlenen çalışma koşulları içerisindeki yanıt yüzey metoduna uygun aşağıda verilen matematiksel eşitlik elde edilmiştir (**Denklem (3)**).

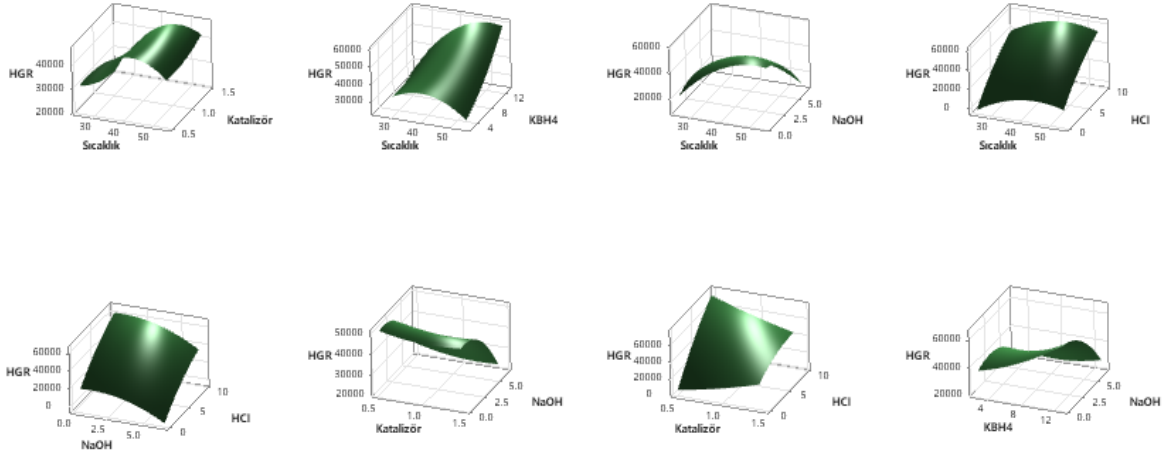
$$HGR = -84793 + 3759 SICAKLIK + 2169 KAT - 3701 KBH_4 + 11671 NaOH + 13176 HCl - 46.93 TEMP * TEMP - 5023 KAT * KAT + 110.1 KBH_4 * KBH_4 - 844.5 NaOH * NaOH - 205.2 HCl * HCl + 431 SICAKLIK * KAT + 106.35 SICAKLIK * KBH_4 - 208.9 SICAKLIK * NaOH - 3.84 SICAKLIK * HCl + 674 KAT * KBH_4 + 2182 CAT * NaOH - 6605 KAT * HCl - 443.2 KBH_4 * NaOH + 69.4 KBH_4 * HCl - 52.7 NaOH * HCl \quad (3)$$

Deneysel çalışma planı ve hesaplanan HGR değerleri **Tablo 1**'de verilmiştir. Bağımsız parametrelerinin HGR üzerindeki etkileşimleri **Tablo 2**'de verilmiştir.

Tablo 2. Varyans analizi

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	20	8871836338	443591817	501.51	0.000
Linear	5	3239955976	647991195	732.59	0.000
SICAKLIK	1	440701567	440701567	498.24	0.000
KAT. MİKTARI	1	29384967	29384967	433.22	0.001
% KBH ₄	1	298378611	298378611	337.33	0.000
% NaOH	1	432922374	432922374	89.44	0.000
HCl MİKTARI	1	1881072944	1881072944	2126.66	0.000
Square	5	862034142	172406828	194.92	0.000
SICAKLIK*SICAKLIK	1	295164996	295164996	333.70	0.000
KAT*KAT	1	1586575	1586575	31.79	0.022
KBH ₄ *KBH ₄	1	16918037	16918037	19.13	0.003
NaOH*NaOH	1	86785562	86785562	98.12	0.000
HCl*HCl	1	35768320	35768320	40.44	0.000
2-Way Interaction	10	1358165802	135816580	153.55	0.000
SICAKLIK*KAT	1	16397548	16397548	18.54	0.004
SICAKLIK*KBH ₄	1	308782429	308782429	349.10	0.000
SICAKLIK*NaOH	1	260563937	260563937	294.58	0.000
SICAKLIK*HCl	1	3586017	3586017	4.05	0.084
KAT*KBH ₄	1	3012585	3012585	3.41	0.107
KAT*NaOH	1	6271744	6271744	7.09	0.032
KAT*HCl	1	156243921	156243921	176.64	0.000
KBH ₄ *NaOH	1	65912007	65912007	74.52	0.000
KBH ₄ *HCl	1	5360519	5360519	6.06	0.043
NaOH*HCl	1	656831	656831	0.74	0.417
Error	7	6191637	884520		
Lack-of-Fit	2	6191637	3095819	*	*
Pure Error	5	0	0		
Total	27	8878027975			

ANOVA analizinde modelin F değeri 501.51 olarak bulunmuştur. Bu durum yanıt için geliştirilen modelin önemli olduğunu göstermektedir. Geliştirilen modele ait korelasyon katsayısı (R²) %99.93 ve ayarlanmış korelasyon katsayısı (Adj-R²) %99.73 olarak bulunmuştur. Bu korelasyon katsayılarının değerlerinin 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel ve teorik verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca bağımsız parametrelerin yanıt üzerindeki etkinliğini gösteren bir diğer gösterge ise P değeridir.



Şekil 1. Bağımsız parametrelerin HGR değeri üzerine etkisinin üç boyutlu grafiği (Sabit tutulan değerler; 40°C, 0.95 g katalizör, %7.75 KBH₄, %3.5 NaOH ve 4.5 mL 0.5 M HCl)

P değeri 0.05'ten küçük olan parametrelerin yanıt üzerindeki etkisinin önemli olduğunu, büyük etkisinin çok olmadığını göstermektedir. F değerine göre her bir parametrelerin HGR'ye olan etkisi, sırasıyla, asit miktarı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, KBH₄ miktarı ve NaOH miktarı olarak bulunmuştur. P değerine göre değerlendirildiğinde ise katalizör ile KBH₄ ikili etkileşimi ve NaOH ile HCl ikili etkileşimi ifadelerinin **Denklem 3**'te verilen regresyon eşitliğinden çıkarılabileceği görülmektedir.

Yanıt yüzey metodolojisinden faydalanılarak hazırlanan deney tasarımına göre, seçilen değişkenlerin değişiminin HGR ile değişimlerini üç boyutlu olarak gösteren 3-boyutlu model eğrileri **Şekil 1**'de verilmiştir. Bu eğriler çizilirken iki parametrenin değişiminin HGR üzerine etkisi görülürken diğer parametreler sabit tutulmaktadır. **Şekil 1**'den de görüldüğü gibi HCl miktarı, sıcaklık, KBH₄ ve katalizör miktarı arttıkça HGR değeri de artmaktadır. NaOH miktarı arttıkça da HGR hızı da azalmaktadır [23].

NaOH konsantrasyonundaki artışın neden olduğu hidroksil iyonlarının, katalizör yüzeyine adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu nedenle, fazla miktarda OH konsantrasyonu, hidroliz reaksiyonunu ve hidrojen üretim hızını olumsuz yönde etkilemektedir [24]. Hidroliz reaksiyonunda HGR miktarını etkileyen diğer bir durumda yan ürün olan KBO₂'nin katalizör yüzeyinde birikerek

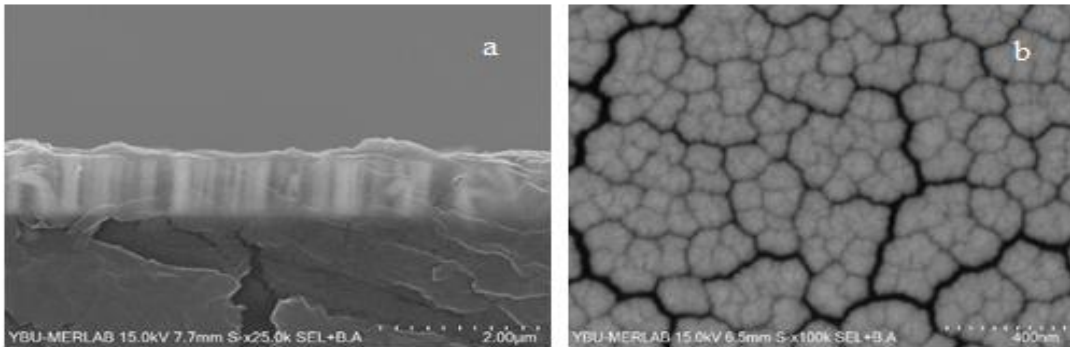
katalizör dektivasyonu ile birlikte PBH'nin kütle transfer hızı yavaşlatmasıdır. HCl burada pH'ı azaltarak reaksiyonu hızlandırmakla birlikte katalizör yüzeyini de temizlemektedir. PH değeri HGR üzerinde oldukça etkin olduğu görülmektedir.

Katalizör miktarı arttırıldığında reaksiyon süresi azalmakla dolayısıyla HGR değeri de artmaktadır. Reaksiyon süresince katalizörün aktif bölgelerinin tıkanması ve katalitik aktivitenin azalmasına neden olmaktadır [14]. Katalizörün miktarı bu yüzden önemlidir.

Şekil 1 ve **Tablo 2**'de de görüldüğü üzere ortam sıcaklığı reaksiyon kinetiği üzerine en etkin parametredir. Sıcaklığı artırarak daha kısa sürede daha hızlı hidrojen üretimini gerçekleştirmek mümkündür. Metal borhidür hidroliz reaksiyonlarında ortamın sıcaklığındaki bir artışın hidrojen üretim sürecini hızlandıracağı bilgisi literatürde mevcuttur [9, 24].

3.3 Katalizörün karakterizasyonu

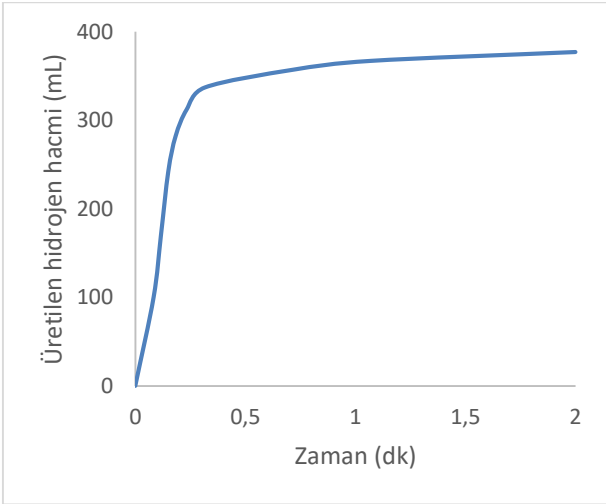
Hazırlanan ince film nikel katalizörün yapısı ve morfolojisini anlamak için FE-SEM'de bakılmış ve **Şekil 2**'de verilmiştir. Hazırlanan katalizörün kalınlığı 800 nm olup gözenekli kolon yapılı olarak lamın üzerine kaplandığı görülmektedir. Gözenekli yapı yüzey alanını artırdığı için katalizörün etkinliği de artmaktadır [25].



Şekil 2. Magnetron saçırma yöntemiyle hazırlanan nikel katalizörün SEM'deki kesit (a) ve yüzey (b) görüntüleri

3.4 Optimizasyon ve validasyon

Yanıt yüzey metodundan elde edilen modele göre yapılan deney deneyler doğrultusunda maksimum HGR değeri için önerilen optimum koşullar; 55°C, 0.6 g katalizör, kütlece %13 oranında KBH_4 , kütlece %0.6 oranında NaOH ve 9 mL 0.5 M HCl çözeltisinin ilave edildiği durumdur. Bu koşullarında yapılan deneyde ön görülen HGR değeri 108.6 L/dk. g olarak hesaplanmıştır. Yanıt yüzey metodolojisine göre yapılan deneysel sonuçlardan elde edilen regresyon modelinin %95 güven aralığı seçilmiştir. Seçilen güven aralığında alt güven limiti 85 L/ dk. g ve üst güven limiti 131 L/ dk. g'dir. Bu şartlar altında deney yürütüldüğünde HGR değeri 92.8 L/ dk. g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonucun teorikle uyumlu olduğu ve %95 güven aralığı içerisinde olduğu görülmektedir. Yapılan validasyon da bu durumu doğrulamaktadır. Validasyon sonucunun bu kadar yüksek çıkmasının sebebi, reaksiyonun düşük pH'ta, yüksek sıcaklıkta, nano yapıli gözenekli katalizör kullanımı, hidrojen kaynağı olan PBH miktarının fazla olması ve düşük NaOH miktarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3'te validasyon deneyinin üretilen hidrojen hacmine karşı zaman grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere reaksiyon oldukça hızlıdır. 30 saniyeden daha kısa bir sürede reaksiyonun büyük çoğunluğu tamamlanmıştır.



Şekil 3. Üretilen hidrojen hacmine karşı zaman grafiği (55°C, 0.6 g katalizör, %13 KBH_4 , %0.6 NaOH ve 9 ml 0.5 M HCl'dir.)

Yapılan deney sistemi küçük ölçekli olduğundan hidrojen üretiminin kontrolü daha kolaydır. Büyük ölçekli yapılacak benzer deneylerde özellikle sıcaklık ve yan ürün kontrolünü sağlamakta sıkıntılar olabileceği unutulmamalıdır. Ayrıca aynı deney koşulları 24°C'de gerçekleştirildiğinde ise HGR değeri 49.1 L/ dk. g olarak bulunmuştur. Hesaplanan HGR değerleri literatürle kıyaslandığında birçok çalışmaya göre oldukça heyecan vericidir. Yapılan KBH_4 katalitik hidroliz çalışmalarında benzer çalışma şartları ve HGR değerleri olan çalışma Kılinc ve Şahin'in yaptıkları çalışmadır. Katalizör olarak Co-Schiff Base kompleksi kullanılmıştır. En yüksek HGR değerine 10

mL besleme çözeltisi içinde %2 KBH_4 , %10 KOH, 15 mg katalizör ve 50 °C ortamında gerçekleşmiş ve 99.7 L/dk. g olarak hesaplanmıştır [15].

4 Sonuçlar

Yanıt yüzey metodunu kullanarak deney sistemi kolaylıkla modellenebilmekte, sistemin yanıtını etkileyen değişkenlerin eşzamanlı olarak bireysel ve ikili etkileşimleri incelenebilmektedir. Oluşturulan deneysel tasarım modeli az sayıda deneme yapılarak kısa zamanda en iyi şekilde tanımlamak mümkündür. Yapılan çalışmada KBH_4 çözeltisinin hidrolizi için magnetron saçtırma yöntemiyle hazırlanan ince film nikel katalizörü kullanılmıştır.

Deney sisteminde sıcaklık, katalizör miktarı, ağırlıkça % KBH_4 , HCl hacmi ve ağırlıkça % NaOH gibi parametrelerin HGR değerine etkisi yanıt yüzey metodu ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar merkezi kompozit dizaynı kullanılarak planlanmış ve parametrelerin etkinliği varyans analizi ile belirlenmiştir. Bu varyans analizi sonucunda hidrojen üretimi hızına etkisi çok olan parametreler sırasıyla, asit miktarı, ortam sıcaklığı, katalizör miktarı, KBH_4 oranı ve NaOH oranıdır.

Yanıt yüzey metodundan elde edilen regresyon model ile deneysel verilerin birbiriyle tutarlı olduğu görülmüştür. Validasyon sonucunda, KBH_4 çözeltisinin hidrolizinde maksimum HGR değeri için optimum parametreler; ortam sıcaklığı 55 °C; %13 KBH_4 ; %0.6 NaOH; 9 mL 0.5 M HCl olarak belirlenmiştir. Maksimum hidrojen üretim hızı 92.8 L/dk. g olarak hesaplanmıştır. Son olarak, ince film nikel katalizörü - KBH_4 hidroliz deney sistemi yakıt hücresi uygulamaları için gerekli olan hidrojeni sağlayabilen potansiyel adaylardan birisi haline gelmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi (2148 No'lu Proje) tarafından desteklenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %10

Kaynaklar

- [1] H. Ç. Kazıcı, M. S. İzgi and Ö. Şahin, A comprehensive study on the synthesis, characterization and mathematical modeling of nanostructured Co-based catalysts using different support materials for AB hydrolysis. Chemical Papers, 75, 2713-2725, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01514-0>.
- [2] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe and S. Liao, Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. International Journal of Hydrogen Energy, 42, 289-311, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- [3] L. Ouyang, M. Liu, K. Chen, J. Liu, H. Wang and M. Zhu, Recent progress on hydrogen generation from the hydrolysis of light metals and hydrides. Journal of

- Alloys and Compounds, 164831, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164831>.
- [4] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [5] I. Dincer and C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11094-11111, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- [6] I. Dincer, Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1954-1971, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- [7] M. Balat, Possible methods for hydrogen production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31, 39-50, 2008. <https://doi.org/10.1080/15567030701468068>.
- [8] Technical System Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles 2022. https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto_myredd_table_onboard_h2_storage_systems_doe_targets_ldv_1.pdf, Accessed 20 August 2022.
- [9] M. S. Akkuş, H. B. Murathan, D. Ö. Özgür, G. Özkan and G. Özkan, New insights on the mechanism of vapour phase hydrolysis of sodium borohydride in a fed-batch reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 10734-10740, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.177>.
- [10] A. Garron, D. Świerczyński, S. Bennici and A. Auroux, New insights into the mechanism of H₂ generation through NaBH₄ hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1185-1199, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.027>.
- [11] N. Rusman and M. Dahari, A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 12108-12126, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>.
- [12] I. Jain, P. Jain and A. Jain, Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 303-339, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.250>.
- [13] L. Damjanović, S. Bennici and A. Auroux, A direct measurement of the heat evolved during the sodium and potassium borohydride catalytic hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 195, 3284-3292, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.105>.
- [14] D. Kilinc and O. Sahin, High volume hydrogen evolution from KBH₄ hydrolysis with palladium complex catalyst. *Renewable Energy*, 161, 257-264, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.035>.
- [15] D. Kılınç and Ö. Şahin, Metal-Schiff Base complex catalyst in KBH₄ hydrolysis reaction for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 18848-18857, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.229>.
- [16] P. J. Kelly and R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 159-172, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [17] L. Shaginyan, M. Mišina, S. Kadlec, L. Jastrabík, A. Mackova and V. Peřina, Mechanism of the film composition formation during magnetron sputtering of WTi. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19, 2554-2566, 2001. <https://doi.org/10.1116/1.1392401>.
- [18] M. Salih Keskin, Ö. Şahin and S. Horoz, Efficiency of TiO₂-supported Ni-Mo-Ru-B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-7, 2022. <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00755>.
- [19] C. Saka and A. Balbay, Fast and effective hydrogen production from ethanolysis and hydrolysis reactions of potassium borohydride using phosphoric acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 19976-19983, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.048>.
- [20] O. Erhan, M. Aslan ve M. S. İzgi, Kobalt bazlı bimetalik nanokatalizörün potasyum borhidrür hidroliz tepkimesi üzerindeki katalitik etkisinin incelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 200-212, 2021. <https://doi.org/10.36306/konjes.997368>.
- [21] D. Kilinc and O. Sahin, Ruthenium-Imine catalyzed KBH₄ hydrolysis as an efficient hydrogen production system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 20984-20994, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.236>.
- [22] Ö. Şahin, A. Bozkurt, M. Yayla, H. Ç. Kazıcı and M. S. İzgi, As a highly efficient reduced graphene oxide-supported ternary catalysts for the fast hydrogen release from NaBH₄. *Graphene Technology*, 5, 103-111, 2020. <https://doi.org/10.1007/s41127-020-00036-y>.
- [23] D. Xu, H. Wang, Q. Guo and S. Ji, Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH₄. *Fuel Processing Technology*, 92, 1606-1610, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.006>.
- [24] E. Onat, Ö. Şahin, M. S. İzgi and S. Horoz, An efficient synergistic Co@ CQDs catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of NH₃BH₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 27251-27259, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07094-9>.
- [25] M. Paladini, G. Arzac, V. Godinho, M. J. De Haro and A. Fernández, Supported Co catalysts prepared as thin films by magnetron sputtering for sodium borohydride and ammonia borane hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158, 400-409, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.047>.

