



NaBH₄ hydrolysis performance and kinetic evaluation of synthetic Co-Mn-Pt catalyst prepared with different supports

Çetin Çakanyıldırım^{1*}, Metin Gürü²

¹Hitit University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 19030, Çorum, Turkey

²Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 0657, Maltepe, Ankara, Turkey

Highlights:

- Co-Mn-Pt precursors are fitted well on TiO₂ and Al₂O₃.
- 6,250 mL H₂/min.g_{cat} rate achieved.
- H₂ generation mainly depends on temperature and catalyst amount.

Keywords:

- NaBH₄
- Hydrolysis
- Supported catalyst
- Kinetics

Graphical/Tabular Abstract

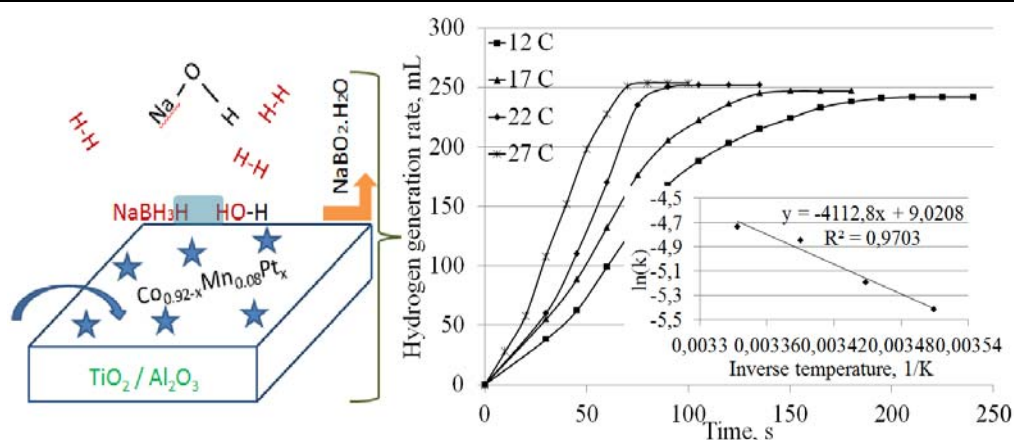


Figure A. Supported Co_{0.92-x}Mn_{0.08}Pt_x catalyst synthesis and its hydrolyzing kinetics

Article Info:

Research Article

Received: 09.02.2021

Accepted: 18.06.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.877826

Acknowledgement:

This study was supported by Hitit University Scientific Research Project numbered as MUH19001.19.001

Correspondence:

Author: Çetin Çakanyıldırım
e-mail:
cetincakanyildirim@hitit.edu.tr
phone: +90 364 227 4536

Purpose: In this study, it was aimed to determine the hydrolysis and hydrogen generation rate of NaBH₄ with TiO₂ and Al₂O₃ supported Co_{0.92-x}Mn_{0.08}Pt_x catalysts. The determination of the effects of NaOH, catalyst and NaBH₄ amounts on the reaction was achieved by using kinetic methods and this constitutes a part of the study.

Theory and Methods:

Hydrogen production with high rates were studied with three different precursors supported on TiO₂ and Al₂O₃ by wet impregnation technique. Precursors were arranged to constitute (x=0.03, 0.07 and 0.15) catalyst. 40 mg of catalyst were tested at 22°C, in alkaline medium and produced hydrogen volume was measured by inverse burette system and graphed with time. Transmission and scanning electron microscopies, X-ray diffraction, BET analysis and energy dispersion X-ray spectroscopy techniques are used to determine the catalyst properties. Different NaOH, NaBH₄ and temperatures were investigated to obtain kinetic data. Arrhenius equation was used to calculate the activation energy and order of the reactions.

Results:

It was observed that the support type changes the morphology of the catalyst surface and activity. TiO₂ supported Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07} catalyst gave the highest hydrogen generation rate with 6,250 mL H₂/min.g_{cat} at 22°C. Optimum NaOH amount was determined as 0.15 M for both supports. Hydrolysis experiments showed that at high NaBH₄ concentration the reaction could not produce the expected hydrogen amount due to increased viscosity and decreased solubility. Kinetic studies reveal that the hydrolysis reaction happens according to zero order kinetics for NaBH₄ and catalyst amount is main parameter on rate. Activation energy of the reaction was calculated as 34.19 and 40.02 kJ/mol for the TiO₂ and Al₂O₃ supports.

Conclusion:

Precursors were strongly embedded on supports and provide satisfactory hydrogen generation rates. It may be suggested to increase the catalyst amount and temperature to further increase production.



Farklı destekler ile hazırlanan sentetik Co-Mn-Pt katalizörünün NaBH₄ hidroliz performansı ve kinetik değerlendirmesi

Çetin Çakanyıldırım^{1*}, Metin Gürü²

¹Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030 Çorum, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Maltepe, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Co-Mn-Pt metalleri TiO₂ and Al₂O₃ yüzeyine başarı ile yerleştirilmiştir
- 6,250 mL H₂/min.g_{kat} hızı ulaşılmıştır
- H₂ üretimi esas olarak sıcaklığa ve katalizör miktarına bağlıdır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 09.02.2021

Kabul: 18.06.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.877826

Anahtar Kelimeler:

NaBH₄,
hidroliz,
destekli katalizör,
kinetik

ÖZ

Bu çalışmada Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/TiO₂ ve Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/Al₂O₃ nano katalizörleri sentezlenmiştir. Destekli katalizörlerin üretilmesinde impregnasyon tekniği kullanılmıştır. Katalizörlerin hidroliz yöntemi ile NaBH₄'ü parçalararak yüksek hızda hidrojen üretme yetenekleri belirlenmiştir. Katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi için geçirimli ve taramalı electron mikroskopları (TEM ve SEM), X-ışını difraktometresi (XRD), yüzey alanı ölçüm ve gözenek dağılımı (Brunauer Emmett Teller) analizleri, enerji dağılım spektroskopisi (EDX) ve hidroliz testleri gerçekleştirilmiştir. Testler destek ile aktif bileşenin birbiri ile iyi bir uyum içinde ve sıkıca tutunmuş halde olduğunu göstermiştir. TiO₂ destek ile aktivitenin daha yüksek olduğu ve 22°C sıcaklıkta 40 mg Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ katalizör ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde 5 mL (0,525 M) NaBH₄ çözeltisinin hidrojen üretim hızı 6,250 mL H₂/min.g_{kat} olarak bulunmuştur. Değişik NaOH, NaBH₄ miktarları ve sıcaklıklarda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Hidroliz tepkimesi için uygun NaOH miktarı 0,15 M olarak tespit edilmiştir. Tepkime hızı üzerinde katalizör miktarının etkin, NaBH₄ miktarına göre ise sıfırıncı dereceden kinetiğe sahip olduğu belirlenmiştir. Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07} içerikli katalizörlerin TiO₂ ve Al₂O₃ destekleri için sırasıyla 34,19 ve 40,02 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir.

NaBH₄ hydrolysis performance and kinetic evaluation of synthetic Co-Mn-Pt catalyst prepared with different supports

H I G H L I G H T S

- Co-Mn-Pt precursors are fitted well on TiO₂ and Al₂O₃
- 6,250 mL H₂/min.g_{cat} rate achieved
- H₂ generation mainly depends on temperature and catalyst amount

Article Info

Research Article

Received: 09.02.2021

Accepted: 18.06.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.877826

Keywords:

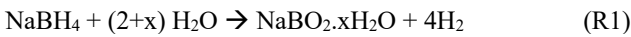
NaBH₄,
hydrolysis,
supported catalyst,
kinetics

ABSTRACT

In this study, Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/TiO₂ and Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/Al₂O₃ nano catalysts were synthesized. Impregnation method was applied for the supported catalyst synthesis. Catalyst's abilities were tested on decomposing of NaBH₄ and produce hydrogen with high rate. Transmission and scanning electron microscopies (TEM and SEM), X-ray diffraction (XRD), surface area and porosity (Brunauer Emmett Teller) and energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX) techniques are used to determine the catalyst properties. Tests prove that the catalyst active sites and support are fit well and embeded strongly. 40 mg Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ catalyst results in 6,250 mL H₂/min.g_{cat} hydrogen production rate with 5 mL (0,525 M) NaBH₄ at 22°C. Different NaOH, catalyst, NaBH₄ amounts and temperatures were investigated to obtain kinetic data. Optimum NaOH amount was obtained as 0.15 M for the hydrolysis reaction. Results reveals that the catalyst amounts mainly change the rate whereas hydrolysis reaction occurs according to zero order for NaBH₄. Activation energies of Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07} containing TiO₂ and Al₂O₃ supported catalysts were calculated as 34.19 and 40.02 kJ/mol, respectively.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

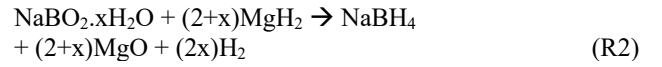
Artan nüfus ve bol enerji tüketir yaşam tarzı sebebi ile kullanılmakta olan enerji üretim teknolojileri çevre sorunlarına sebep olmaya başlamıştır. Bu durum enerji üretim teknolojilerimizi gözden geçirmemiz ve çevre dostu süreçlere şans verilmesi gerektiğini göstermektedir [1]. Bu konuda hidrojen kullanan enerji üretim sistemleri popüler hale gelmektedir [2]. Karbon salınımına neden olmadan kullanılabilen ve çevreci bir yakıt olan hidrojen üretiminin de alternatif kaynaklar vasıtası ile gerçekleştirilmesi durumunda çevre tam anlamı korunmuş olacaktır [3]. Bu durum hidrojen kullanımının avantajını ve yaygınlaşmasını artıracaktır. Hidrojenin yaygın olarak kullanımını kısıtlayan temel sorunlardan biri depolama problemidir [1, 4]. Moleküler kütlesi (2,016 g/mol) çok düşük olan bu gaz molekülünün saklanması için büyük hacimler gereklidir. Daha yoğun depolama yapabilmek için soğuk ortamlar ve(veya) basınçlı saklama tekniklerinin kullanılması gerekmektedir [5-7]. Bu yöntemler hidrojenin uzun süre düşük sıcaklıkta tutulmasındaki teknik ve basınçlı kapların ağırlık sorunları nedeni ile tam çözüm sağlayamamaktadır. Hidrojenin amidler, imidler, alanatlar ve metal hidrürler gibi sistemlerde veya adsorpsiyon ile saklanması ise ekonomik, tersinmezlik, düşük enerji yoğunluğu ve sürdürülemezlik gibi sebeplerden dolayı yaygın kullanım imkânı bulamamaktadır. Hidrojenin kimyasal bileşik halinde saklanması ve ihtiyaç halinde bileşiğin parçalanarak hidrojenin alınması ise uygulanabilecek diğer bir yöntemdir. Bu son yöntemin uygulamasında birçok metal borhidrürden faydalanma olasılığı bulunmaktadır [8-10]. Bu borhidrürler arasında sodyum borhidrür (NaBH_4) kendisine özgü yüksek hidrojen yoğunluğu, yanmazlık, zehirsiz olması [3], yakıt hücrelerinde kullanılabilirliği [11, 12] su ve alkoller ile çözültü haline gelebilmesi bakımından avantaja sahiptir. Hidrolizi esnasında, NaBH_4 'e eşdeğer miktarda hidrojenin sudan sağlanıyor olması da bu bileşiğin kullanım şansını artırmaktadır. Bu süreç reaksiyon 1'de verildiği gibi 80 °C'nin altındaki sıcaklıklarda katalitik olarak gerçekleştirilebilmekte ve yan ürün sodyum metaborat (NaBO_2) [13, 14] farklı yöntemler ile (R2) geri kazanılabilmektedir.



NaBH_4 farklı asitler varlığında veya katı fazdaki metaller ve borürleri vasıtasıyla hidroliz işlemine tabi tutulabilmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi esnasında katı ve destekli (heterojen) katalizörlerin kullanılması ürünler arasında fiziksel olarak katalizörün bulunmasını engellemekte ve saflaştırma işlemlerini kolaylaştırmaktadır. Hidroliz tepkimesinde kullanılacak katalizörler genellikle ekonomik 3d geçiş elementleri veya soy metaller arasından seçilmektedir. Mn, Fe, Co [1, 11, 15], Ni, Cu, ve Zn gibi kolayca temin edilebilecek metallerin tuzları hidroliz tepkimesi için uygun koşulları sağlayabilmektedir. Kolay temin edilebilen bu katalizörler yüzeyde kümelenmeye neden olabilirler [13, 14] ve kimi durumlarda yüksek hidrojen üretim hızı (HUH)

beklentisini karşılayamazlar. Aktivitenin artırılması için metal tuzlarının birlikte kullanılması [6] veya mikrodalga radyasyonundan faydalanmak mümkündür [16]. Çokça uygulanan ve aktiviteyi artıran yöntem ise soy metaller olan Ru, Rh, Pd, Ir ve Pt gibi ekonomik değeri yüksek [7, 14] metallerin katalizör yapısını iyileştirmek [5, 6] ve HUH'nı artırmak için kullanılmasıdır [17, 18]. Üretilen katalizörün maliyetinin makul seviyelerde tutulabilmesi için uygun ve yüksek fiyatlı metallerin hibrit şekilde kullanımı kabul görmektedir. Genellikle düşük miktarda soy metalin katalizör yapısına eklenmesi tepkimenin hızını istenen seviyeye ulaştırmaktadır. Katalizör aktif metallerinin tek kullanımı yerine ikili, üçlü ve daha fazla sayıda karışımlarının kullanımı çok daha elverişli tepkime koşulları, karşılanabilir maliyet ve yüksek HUH'ları sağlayabilmektedir.

Hidroliz sürecinde yan ürün olarak alınan NaBO_2 'nin bünyesindeki oksijen atomlarının hidrojenler ile değiştirilmesi ile NaBH_4 tekrar kazanılabilir. Bu sürecin farklı koşullarda gerçekleştirilmesi mümkün olsa da bu alternatifler gerekli süre, kapasite ve enerji bakımından ekonomik değildir. Eksilen hidrojenin telafisi için reaksiyon 2'de görülen katı hal tepkimelerinde MgH_2 kullanımı olumlu sonuçlar vermektedir [19-21]. Mg veya Mg_2Si kullanımı ile süreç, verim ve koşullarında iyileşmeler sağlanmıştır [22, 23].



Katalizörün desteklenmesi maksadı ile birçok destek malzemesinden faydalanmak mümkündür. Çoğunlukla kullanılan destekler arasında SiO_2 , TiO_2 , aktif karbon [24], Al_2O_3 [25], ZrO_2 , CeO_2 ve ZnO [5] ilk sırada sunulabileceği gibi, fiber veya nanoteller [8, 11, 26], karbon nano tüp (CNT) [15], amberlit reçine [3], bakteriel selülozdan sentezlenen karbon (BC) [1], modifiye kaolin [27] ve montmorillonit (MMT) [14], zeolitler, MCM-41 [28] ve benzer suni gözenekli malzemelerin destek olarak kullanılması da mümkündür. Al_2O_3 avantajlı metal-yüzey etkileşimi, yüksek yüzey alanı, fiziksel ve kimyasal dayanımı sebebi ile destek malzemesi olarak tercih edilmektedir [29, 30]. TiO_2 , alümina gibi uygun fiyatlı ve yüksek yüzey alanlı bir destek olmasının yanında farklı gözenek boyutları ve yüzey-metal arasında yük değişimleri sağlayabilmesi sebebi ile de katalitik aktiviteye katkı sağlamaktadır [31, 32]. Kullanılan bu destekler sayesinde aktif özelliğe sahip amorf metal borürler kristal bir yapıda organize olmakta ve daha fazla aktivite kazanmaktadır [32]. Kullanılacak destek malzemesi ile aktif bileşenin uyumu, tepkime ortamındaki dayanımı, kinetik sürece katkıda bulunması, kolay üretilir, ekonomik ve uzun ömürlü olması gibi kriterler destek seçimindeki temel parametrelerdir. Bu çalışmada NaBH_4 'ün TiO_2 ve Al_2O_3 destekli $\text{Co}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_x$ katalizörleri ile alkali ortamda hidrolizi ve HUH'nın belirlenmesi amaçlanmıştır. Tek kullanımı halinde inaktif olan mangan metali ikili ve üçlü bileşenlerinin hidroliz tepkimesi için oldukça etkin

oldukları gösterilmiştir. Tepkime ortamı alkalinite, NaBH_4 ve katalizör miktarının hidroliz işlemi üzerindeki kinetik özelliklerinin belirlenmesi de çalışmanın diğer özgün bir yönünü oluşturmaktadır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , heksadesiltrimetilamoyum bromür (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) ve NaBH_4 %98 saflıkla Merck firmasından temin edildi. Al_2O_3 %98 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ %99 ve TiO_2 ise %99,99 saflıkla yine Merck firmasından alındı. Tüm deneylerde deiyonize su ($8,5 \mu\text{S}/\text{cm}$) kullanıldı. Katalizörlerin nano ve mikro boyuttaki fotoğrafları Jem Joel 2100F geçirimli ve Quanta 450FEG taramalı elektron mikroskopu kullanılarak çekildi. Katalizörün kristal yapısının tespiti için Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazından ($1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyu, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu), yüzey alanı ve gözenek boyutunun belirlenmesi için ise Quantachrome Autosorb marka BET cihazından faydalanıldı.

2.1. Katalizörün Hazırlanması (Catalyst Preparation)

Metal tuzları 5 mL deiyonize su içinde çözündü ve üzerine 100 mg Al_2O_3 veya TiO_2 destek katıldı. Metal tuzları ve destek, katalizör içeriğinin kütlece %25'i aktif metallere olacak şekilde tasarlandı. Destekli $\text{Co}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_x$ katalizörlerin hazırlanması için uygun metal kütle oranını (Örneğin; $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ sentezi için $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve K_2PtCl_4 tuzlarından sırasıyla 85,80, 7,21 ve 3,73 mg kullanıldı) verecek şekilde metal tuzları tartıldı. 6 mg yüzey aktifleştirici (CTAB) çözeltiye eklenerek ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırıldı. 3 mL NaBH_4 ($1,973 \text{ mmol}$) çözeltisi ana çözeltiye eklenerek metal tuzlarının 5 dakika süresince indirgenmesi sağlandı. Çözelti 6000 rpm dönüş hızında santrifüj cihazında 3 dakika tutularak katı faz alındı ve yıkandı. Santrifüj ve yıkama işlemi 3 kere tekrar edildikten sonra katalizör parçacıkları 60°C sıcaklık ve 150 mmHg vakum altında 1 saat kurultularak kullanım için hazır hale getirildi.

2.2. Hidroliz Testleri (Hydrolysis Tests)

Al_2O_3 veya TiO_2 destekli $\text{Co}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_x$ katalizörlerinden 40 mg 22°C sıcaklıktaki su banyosu içindeki hidroliz sistemine yerleştirildi. 5 mL 0,15 M NaOH çözeltisi içinde 100 mg NaBH_4 çözündü. NaBH_4 çözeltisi ve hidroliz sisteminin su banyosunun sıcaklığına erişmesi için 10 dakika beklendi. NaBH_4 çözeltisi hidroliz sistemine eklenerek tepkime ve dolayısıyla hidrojen çıkışı başlatıldı. Tepkimenin sebep olduğu gaz hacmi ters büret sistemi ile belirli zaman aralıklarında ölçüldü ve kayıt altına alındı. Elde edilen veriler kullanılarak zamana karşı tepkime ortamının molar değişimleri hesaplandı ve grafik haline getirildi.

2.3. Kinetik Deneyler (Kinetic Experiments)

Sıcaklığın sabit tutulması dışında, hidroliz testlerinde uygulanan yöntemin aynı kinetik çalışmalarda da uygulandı. Tepkime hızlı seyrettiği ve takip edilebilirliği

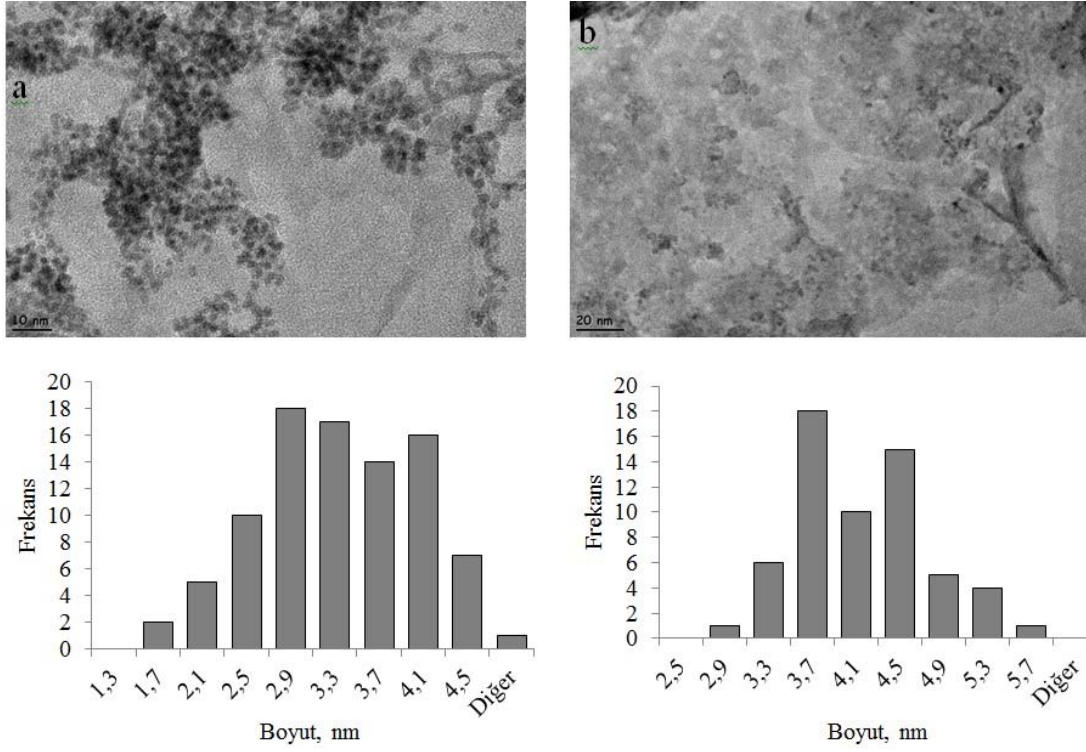
kolaylaştırmak için çoğunlukla oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklar tercih edildi. Reaktör sıcaklığı $12-27^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında 5'er derecelik artışlar ile çalışıldı. Sıcaklığın sabit kalması için $0,1^\circ\text{C}$ hassasiyete sahip su banyosu kullanıldı. Kinetik verilerin toplanması için sıcaklık parametresinden farklı olarak; NaOH derişimi (0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 ve 0,25 M), NaBH_4 miktarı (25, 50, 100, 150 ve 200 mg) ve katalizör miktarı (10, 20, 40 ve 80 mg) gibi parametrelerin hidroliz hızına etkisi de incelendi. Her bir kinetik denemede kütlece %25 aktif metal içeren taze katalizörler kullanıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

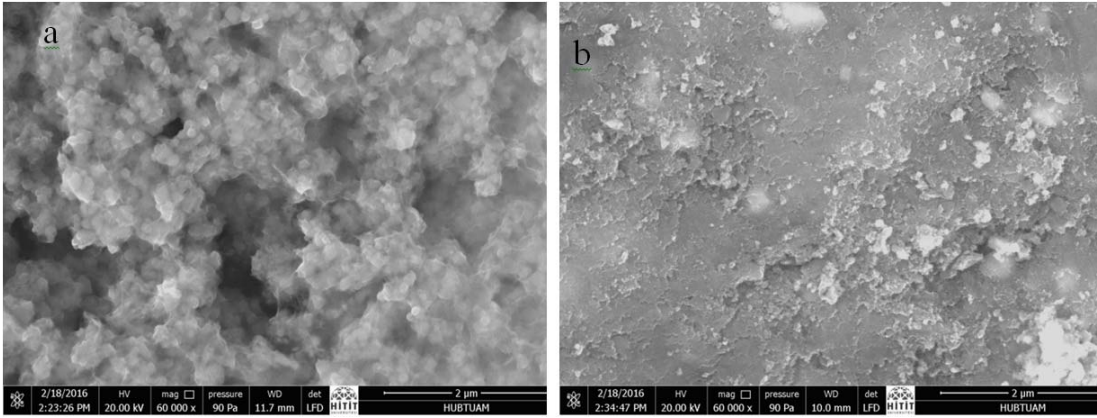
3.1. Geçirimli ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (Transmission and Scanning Electron Microscopy)

Hazırlanan bir katalizörün aktif bileşenlerinin ve destek malzemesinin bireysel nitelikleri yanında bir araya getirilen bu bileşenlerin uyum içinde çalışarak daha üstün özellikler sergileyebilmeleri de önemlidir. Aktif metallere yüzey ile uyumu, homojen dağılımları, boyut ve şekilleri, destek üzerinde kalıcı olmaları gibi pek çok parametre katalizörün başarısını etkilemektedir [33]. $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin TEM fotoğrafları Şekil 1'de sunulmuştur. Fotoğraflardaki cetvellerden parçacıkların 5 nm'nin altında boyuta sahip olduğu kolaylıkla anlaşılmaktadır. Nano boyutta sentezlenen yapılar ile birçok alanda tatmin edici sonuçlar alınmaktadır [34]. Şekil 1'de verilen boyut analizinde TiO_2 ve Al_2O_3 destekli katalizörlerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 3,14 ve 3,95 nm olarak ölçülmüştür. TiO_2 destek üzerindeki katalizör parçacıkları 3d geçiş metallere sebep olduğu öbeklenmeler [27] görülürken Al_2O_3 üzerinde belirgin bir öbeklenme gözlenmemektedir. Öbeklenmelerin önlenmesi, yüzey aktif maddenin artırılması ve katalizör hazırlama reçetesinin farklılaştırılması ile çözümlenebilir. Diğer taraftan destek malzemelerinin yüzey ve yapısal farklılıkları parçacık dağılımının farklılık göstermesine sebep olabilir. Bu durumda reçetede farklılaştırmaların sonuç üzerindeki etkisi kısıtlı olabilir. Heterojen katalizörlerde aktif parçacık boyutlarının mümkün olduğunca küçük tutulması amaçlanır. Bu sayede tepkimeye girecek moleküller için daha fazla aktif yüzey ile temas imkânı ve az bekleme süresi sağlanır. Kısacası tepkime hızı artırılmış olur [35]. Parçacıkların küçük olması katalizör parçacıkları üzerinde daha fazla sayıda kenar ve köşelerin bulunmasına, moleküler düzensizliklere ve değişik iyonik yüklere sebep olabilir. Bu düzensizlik ve farklılıkların imkân verdiği uç koşullar tepkimelerin kolayca gerçekleşmesine zemin hazırlarlar [2].

$\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait SEM mikro fotoğrafları Şekil 2'de sunulmuştur. TiO_2 destekli katalizörün daha iri tanecikli ve bulutsu bir yapısı varken Al_2O_3 üzerine desteklenen katalizör daha düz bir görünüme sahip, ince yapıli taneciklerden oluşmaktadır. TiO_2 destekli katalizör üzerinde belirgin olan irili ufaklı gözenekler tepkime esnasında reaktant ve ürünlerin hareketine olanak sağlayacak tarzdadır. Dolayısı



Şekil 1. Hidroliz sonrası katalizörlerin nano fotoğrafları ve boyut dağılımları a) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/TiO₂ b) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃
(Size distribution and nano pictures of catalysts after hydrolysis a) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/TiO₂ b) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃)



Şekil 2. Hidroliz öncesi katalizörlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM fotoğrafları a) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/TiO₂ b) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃
(SEM pictures that depict the surface morphologies of the catalysts before hydrolysis a) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/TiO₂ b) Co_{0.85}Mn_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃)

ile TiO₂ katalizöründe difüzyon direncinin daha kısıtlı olması ve bu durumun HUH'na katkıda bulunması beklenmelidir.

3.2. Enerji Dağılımlı X-Işımları Spectroskopisi (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy)

Katalizörlerin hidroliz öncesi ve tek kullanım sonrasındaki elementel içeriklerini gösteren EDX sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Katalizör aktif parçacıklarının destek yüzeyine kalıcılığı ve katalizörlerin tepkimedden ne denli etkilendikleri bu test ile anlaşılabilir. Tablo 1'de görüleceği üzere

Co, Mn ve Pt kütle oranları kullanım sonrasında fazlaca etkilenmemiştir. Bu durum hem aktif sitelerin yüzeyde kalıcı olduğunu hem de tepkime yan ürünleri ile tamamen örtülmediğini işaret etmektedir. Kullanım öncesi analizlerinde Na miktarı özellikle Al₂O₃ destekli katalizörde fazlaca görülmektedir. Bu durum katalizörler hazırlanırken yapılan yıkamanın yeterli olmadığını göstermektedir ve aktiviteyi azaltmaktadır. Diğer taraftan katalizör yüzeyinin oksijen içeriğinde artış dikkat çekmektedir. Destek malzemesinde hali hazırda bulunan oksijen miktarına, tepkime esnasında olabilecek oksitlenmeler, su ve NaBO₂.xH₂O bileşiğinin varlığı katkıda bulunmaktadır.

Tepkime esnasındaki iki fazlı (gaz-sıvı) akışları katalizör yüzeyindeki birikimlerin ve oksitlenmenin daha fazla olmasına mani olmakta ve yüzeyin aktivitesini korumaktadır. Tüm bu olaylar esnasında yüzey elementel derişiminin kontrol altında olması ve hidroliz için gerekli aktif yüzeylerin faal tutulması önemlidir. Tablo 1 bu konuda katalizörlerin yeterli niteliklere sahip olduğunu göstermektedir.

3.3. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Geometrisi
(*BET Surface Area and Pore Geometry*)

Katalizör yüzey alanlarının ve gözenek karakterlerinin belirlenebilmesi için BET (Brunauer Emmett Teller) anazleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör aktif bölgelerinin destek üzerine tutturulmasının bir amacı destek malzemelerinin yüksek yüzey alanlarından faydalanmaktır. Katalizörün reaktantlara sunduğu geniş yüzey alanı tepkimenin aktivitesine katkı sağlamaktadır. Numunelere 170 °C sıcaklıkta 2 saat degaz işlemi uygulandıktan sonra gerçekleştirilen ölçümlerde Al₂O₃ ile desteklenen katalizörün 163,091 m²/g yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmıştır. Al₂O₃ desteği ayrıca Tablo 2’de verildiği üzere daha ufak gözenek boyutuna ve daha yüksek gözenek hacmine sahiptir.

3.4. Katalizör Performansları (*Catalyst Performances*)

Bir sürecin ekonomik olarak sürdürülebilirliği faydalanılan her bir bileşenin karşılanabilir maliyetlere sahip olması ile sağlanabilir. Kimyasal süreçlerde kullanılan katalizörler içeriklerine ve üretim şartlarına bağlı olarak sürecin

maliyetini artırabilirler. Bu sebeple üretilen katalizörlerin makul fiyatlardaki malzemelerden üretilmesi gereklidir. Maalesef katalizörlerde kullanılan aktif yapıların pek çoğu soy metallere olmaktadır [36-39]. Soy metallere yüksek maliyetleri katalizörlerin kısıtlı kullanım süreleri ile birleşince ekonomik bir çıkmaza neden olabilmektedir. Hibrit katalizör denemelerinde oldukça aktif olan soy metallere katalizör yapısında bir miktar bulunmasının yeterli aktiviteyi sağladığını, miktarın artmasının aktiviteyi daha iyiye götürmediği ve hatta düşürdüğünü göstermektedir. Dolayısı ile soy metallere ile birlikte kullanılan 3d geçiş elementleri sayesinde üretilen hibrit katalizörler hem istenen aktiviteyi sağlamakta hemde katalizör maliyetlerini karşılanabilir düzeyde tutmaktadır. Şekil 3 kütlece farklı Pt içeriklerine sahip Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/TiO₂ katalizörünün hidroliz performansını göstermektedir. Desteklenmiş Co katalizörü performans beklentileri karşılamaktan uzak kalmakta, Mn ise inaktif davranmaktadır. Tablo 3’de Co-Mn işbirliğinde de sonucun değişmediği görülmektedir. Ekonomik olarak avantajlı fakat aktiviteyi kısıtlı bu elementlere az miktarda Pt eklenmesi ile aktivite oldukça yükselmektedir. Şekil 3’de görüldüğü üzere kütlece sadece %3 Pt içeren katalizör hızla hidroliz sürecini başlatmıştır. Toplam hidrojen üretimlerine dikkat edildiğinde ise kütlece %7 ve 15 Pt içeren katalizörler önde gelmektedir. Dolayısı ile kütlece %25’i aktif metallere ve bu metallere de sadece %3’ü Pt içeren katalizörün istenen hızlarda hidroliz işlemini gerçekleştirebildiği açıktır. Metallere katalizör yapılarındaki birlikteliğinin aktiviteye olumlu etkisi görülmektedir. Kullanılan aktif metaller destek yüzeyine tutunurken elementel düzeyde yeniden sıralanmaktadır. Oluşan yeni düzen tepkimeler için olumlu

Tablo 1. Hidroliz öncesi ve sonrasında katalizörlerin EDX analizleri (EDX analysis of catalysts before and after hydrolysis)

Element	Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /TiO ₂		Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /Al ₂ O ₃	
	Taze, küt%	Kullanılmış, küt%	Taze, küt%	Kullanılmış, küt%
Pt	0,88	0,81	1,18	1,07
Mn	1,08	1,19	0,98	1,03
Co	9,05	8,94	11,04	10,87
C	5,72	4,06	7,76	4,45
Ti	36,38	32,43	-	-
Al	-	-	29,38	26,63
Na	1,56	4,36	6,81	4,47
O	45,33	48,21	42,85	51,48

Tablo 2. Katalizörlerin BET (Brunauer, Emmett ve Teller) analiz sonuçları
(BET (Brunauer, Emmett and Teller) analysis results of catalysts)

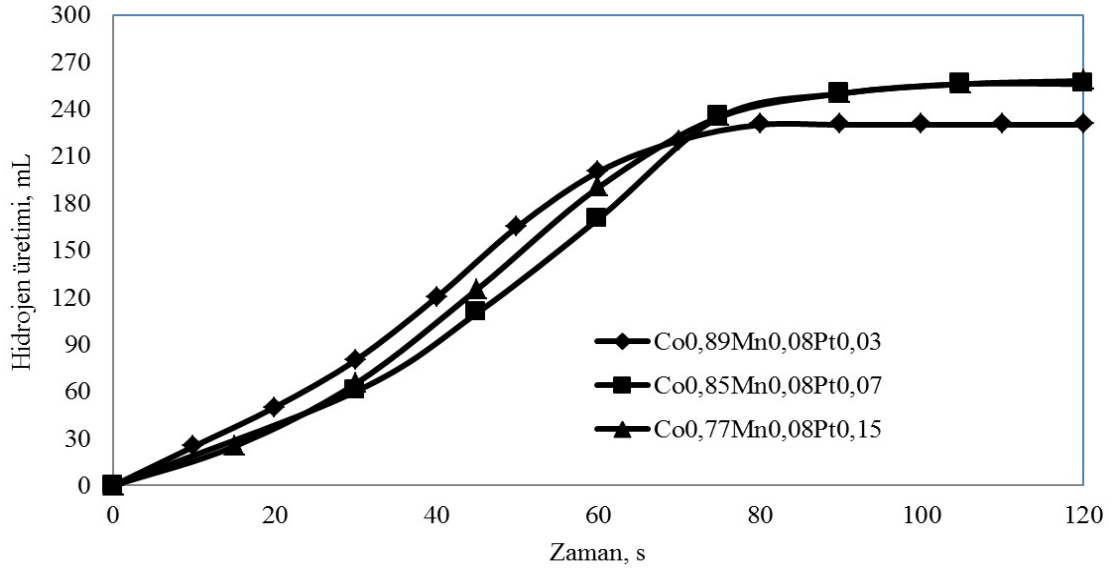
Katalizör	S _{BET} , m ² /g	Gözenek boyutu, Å	Gözenek hacmi, mL/g
Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /Al ₂ O ₃	163,091	31,1	0,2535
Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /TiO ₂	14,486	114,0	0,0826

Tablo 3. Sadece Co ve/veya Mn içeren destekli katalizörlerin performansları
(Supported catalyst performances that only contains Co and/or Mn)

Katalizör içeriği	HUH, mL/min.g _{kat}	Katalizör içeriği	HUH, mL/min.g _{kat}
Co/TiO ₂	1725	Co/Al ₂ O ₃	1470
Mn/TiO ₂	Aktif değil	Mn/Al ₂ O ₃	Aktif değil
Co _{0,9} Mn _{0,1} /TiO ₂	1314	Co _{0,9} Mn _{0,1} /Al ₂ O ₃	3980
Co _{0,5} Mn _{0,5} /TiO ₂	2129	Co _{0,5} Mn _{0,5} /Al ₂ O ₃	2088

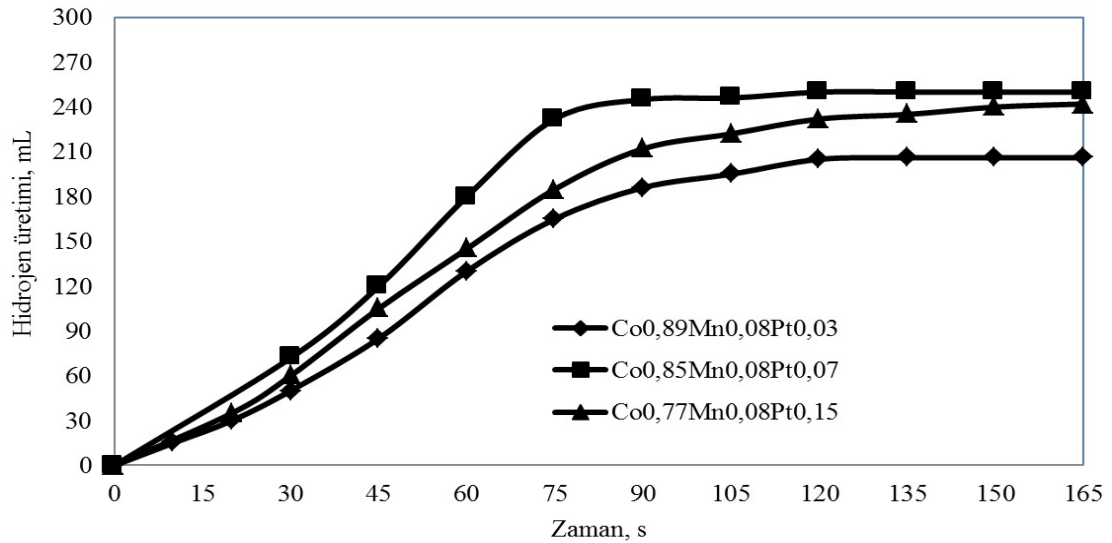
koşullar sağlamaktadır [40-42]. Alümina ile desteklenen katalizör ile gerçekleştirilen hidroliz testlerinde hidrojen üretim hızlarının birbirinden ayrıştıkları Şekil 4’de görülmektedir. Katalizör bünyesindeki kütlece %3 Pt miktarının %7’ye yükselmesi ile tepkime hızı kazanmış fakat Pt yüzdesinin daha fazla artırılmasının tepkime üzerinde olumlu etkisi olmamıştır. Dolayısı ile tepkimenin hızlı gerçekleşmesi için daha aktif soy metalin bolca kullanılmasından ziyade metallerin uygun düzende bulunması, hibrit karakter kazanması ve işbirliğinin daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Vurgulanması gereken başka bir sonuç ise TiO₂ desteği ile gerçekleştirilen katalizörün aktivitesinin az farkla daha yüksek olduğudur. TiO₂ destek

ile tüm Pt yüzdelinde tepkime 80’inci saniyede tamamlanırken, Al₂O₃ destekliler arasında en yüksek hızı sahip %7 Pt içeren katalizör ile aynı noktaya erişmek için dahi 90 saniye gerekli olmaktadır. Pt yüzdesinin daha düşük veya yüksek olduğu durumlarda ise daha fazla zaman gerekmemekte ve hatta %3 Pt içeren katalizörün süreci tamamlayamadığı görülmektedir. İki destek birlikte değerlendirildiğinde kütlece %7 Pt içeren katalizörün en iyi sonuçları verdiği anlaşılmaktadır. Al₂O₃ desteğinin yüzey alanı TiO₂’e göre daha geniştir. Ayrıca Al₂O₃ daha büyük gözenek hacmi ve ince gözenek boyutu sunmaktadır (Tablo 2). Dolayısı ile Al₂O₃ desteği ile hazırlanan katalizörlerin daha aktif olması beklenebilir. Diğer taraftan, TiO₂ yüzeyine



Şekil 3. Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/TiO₂ katalizörü hidrojen üretim hızları (22°C sıcaklıkta, 5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH₄ ve 40 mg katalizör)

(Hydrogen generation rates of Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/TiO₂ catalyts (at 22°C, 100 mg NaBH₄ in 5 mL deionized water and 40 mg catalyts))



Şekil 4. Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/Al₂O₃ katalizörü hidrojen üretim hızları (22°C sıcaklıkta, 5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH₄ ve 40 mg katalizör)

(Hydrogen generation rates of Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x/ Al₂O₃ catalyts (at 22°C, 100 mg NaBH₄ in 5 mL deionized water and 40 mg catalyts))

emdirilen aktif bileşenler ile yük değişimleri gerçekleştirebildiği için düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen yüksek aktivite gösterebilmektedir [31, 32]. Ayrıca ince gözenek boyutunun bazı tepkimelerdeki difüzyon sürecini ve dolayısı ile hızı kısıtlayacağı da dikkate alınmalıdır.

3.5. X-Işını Kırınım Grafikleri (XRD) (X-Ray Diffractograms (XRD))

Destek üzerindeki yeni oluşumların kristal yapılarının çözülmesi için yapılan XRD çalışmaları Şekil 5’de verilmektedir. Özellikle TiO_2 desteği ile hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri sonucunda sadece desteğe ait anataz fazının kırınımı tespit edilmiştir. Analizin tekrarı da aynı sonucu vermiştir. Kullanılan aktif metal miktarının az, aktif parçacıkların küçük boyutta olması ve yeni dizilimin yeteri kadar kristal yapıya sahip olmaması nedeni ile aktif bileşenler pik vermemiş olabilirler. Al_2O_3 ile desteklenen Co-Mn-Pt katalizörünün de yeteri kadar kristal yapıya sahip olmadığı Şekil 5’de verilen X-ışını kırınım deseninden anlaşılmaktadır. Şekil 5’de görülen ve $Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al_2O_3$ katalizörüne ait $34,93\ 2\theta$ açısındaki oluşum CoPt ve MnO’e [43, 44], $37,81$ noktasındaki pik CoO, $MnCo_2O_4$ [45] ve $\delta-MnO$ ’e, $39,76$ ve $45,85\ 2\theta$ değerindeki pikler $CoMn_2$ ’a ve $67,47$ açısında daha belirgin olan pik $\delta-MnO$ ve Co_2Mn bileşiklerine ait muhtemel alaşımları ifade etmektedir. Bununla birlikte kullanılan Al_2O_3 desteği de $34,93$, $45,85$ ve $67,47\ 2\theta$ açılarında pik verebilmektedir [46].

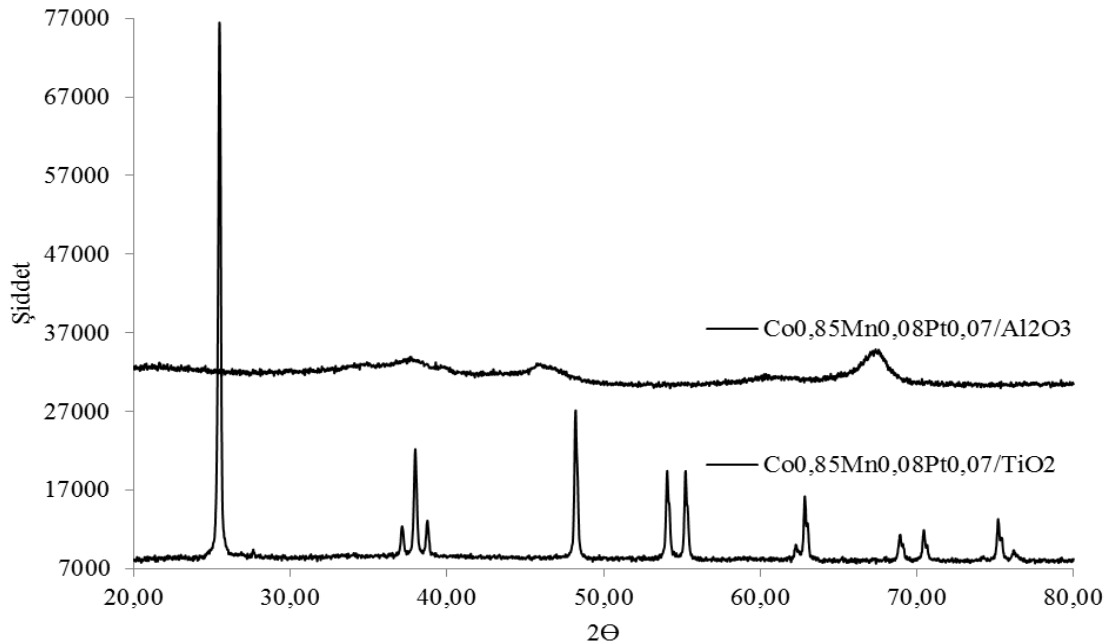
3.6. Kinetik Çalışmalar (Kinetic Studies)

$NaBH_4$ bileşiğinin parçalanması ile hidrojen ve yan ürün olarak $NaBO_2$ oluşur. $NaBH_4$ 2 mol hidrojen içerirken

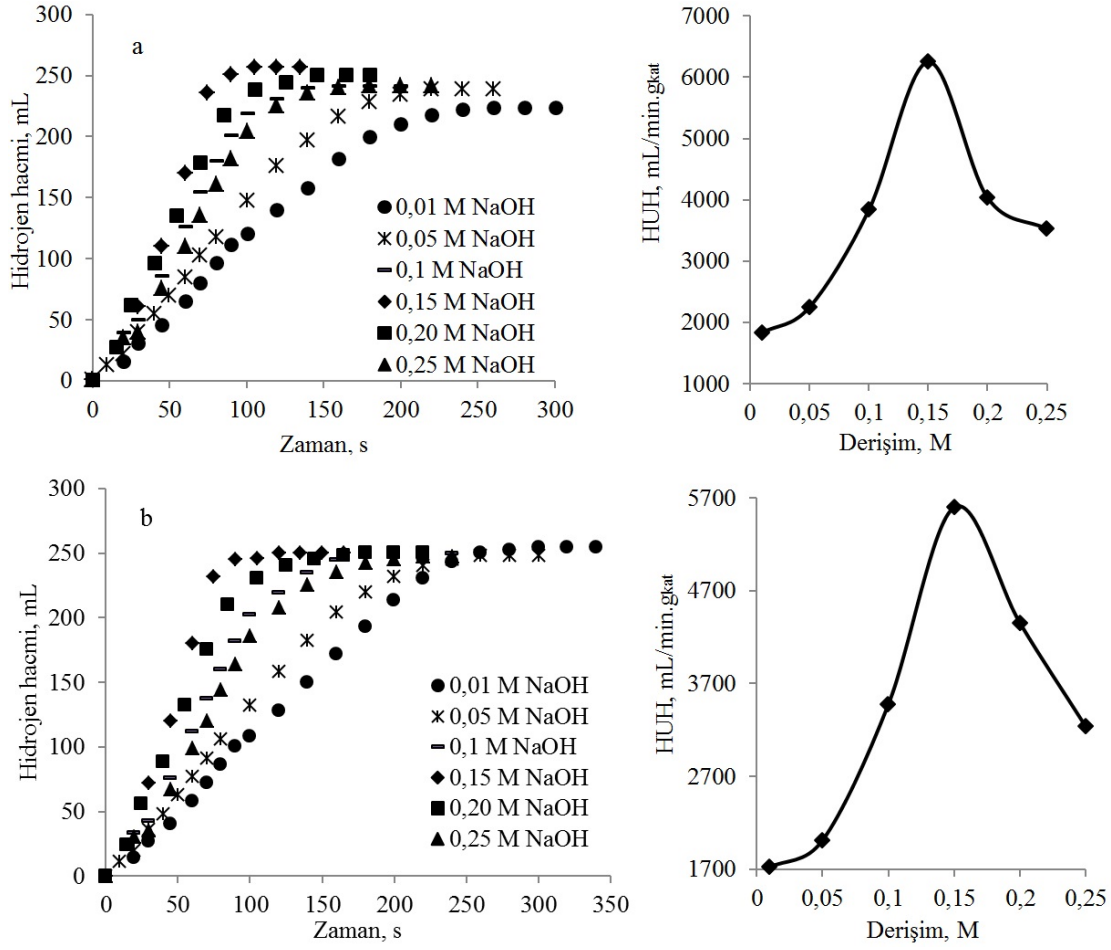
tepkime ile 4 mol hidrojen üretilir. Fazladan kazanılan hidrojenler suyun parçalanması sayesinde. Kinetik çalışmalar değişik NaOH derişimleri, $NaBH_4$, katalizör miktarları ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler atmosferik koşullarda yürütülmüş ve üretilen gazın ideal olduğu varsayılmıştır. Tepkime sonucunda üretilen hidrojen ters bürette toplanırken zamana karşı hacim kaydedilmiştir. Grafiksel olarak ifade edilen deneysel sonuçların daha iyi anlaşılabilmesini sağlamak maksadı ile HUH sonuçları da dikkate alınmıştır.

3.6.1. NaOH derişiminin etkisi (Effects of NaOH concentration)

Hidroлиз tepkimesine NaOH derişiminin etkisinin görülmesi için TiO_2 ve Al_2O_3 destekli katalizörler ile 6’şar farklı deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde NaOH derişimleri 0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 ve 0,25 molar olacak şekilde ayarlanmıştır. Katalizörler için NaOH derişimine göre hidroлиз hızı değişimlerini ifade eden grafik Şekil 6a ve Şekil 6b’de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere iki katalizör için de NaOH derişiminin 0,15 M’a kadar artışı ile tepkime hızı kazanmıştır. Daha yüksek NaOH derişimlerinde ise ortamda bulunan hidroksil iyonları serbest su molekülleri ile etkileşerek tepkime için gerekli olan suya ulaşımı güçleştirmiştir [17]. Bir diğer olası durum ise NaOH derişiminin artması ile tepkime ortam viskozitesinin ve dolayısı ile difüzyon direçlerinin artmasıdır. Ayrıca ortamda artan hidroksil iyonları proton derişiminin düşmesine sebep olarak hidroлиз tepkimesinin yavaşlamasına sebep olabilir [3, 13]. NaOH miktarının artması ile aktivite kaybına dair bir farklı görüşte ise; yüksek pH değerlerinde Co-B katalizörünün parçacık boyutunun artışı ve tepkime için gerekli serbest yüzey alanının ve tepkime hızının düştüğü rapor edilmiştir [47].



Şekil 5. Sentezlenen bazı katalizörlerin XRD desenleri (XRD patterns of some synthesized catalysts)



Şekil 6. Farklı NaOH miktarlarında hidroliz a) $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ b) $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (22°C sıcaklıkta, 5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH_4 ve 40 mg katalizör) (Hydrolysis with various NaOH amounts a) $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ b) $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (at 22°C , 100 mg NaBH_4 in 5 mL deionized water and 40 mg catalyst))

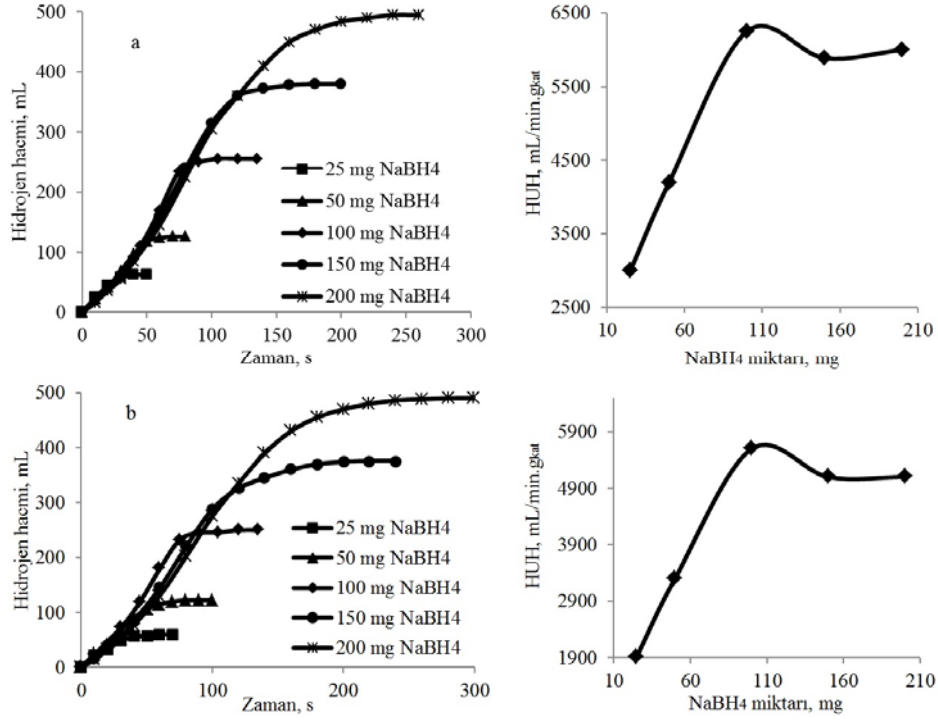
3.6.2. NaBH_4 miktarının etkisi (Effect of NaBH_4 amount)

NaBH_4 miktarının hidroliz tepkimesine etkisinin anlaşılması için 25, 50, 100, 150 ve 200 mg NaBH_4 kullanılmıştır. Katalizörler için derlenen sonuçlar Şekil 7a ve Şekil 7b’de görülmektedir. Hidroliz işlemi uygulanan çözeltideki NaBH_4 miktarının artırılması ile elde edilen gaz hacminde de artış görülmüştür. Düşük NaBH_4 değerlerinde tepkime hızlanmaya yetecek kadar vakit bulamadan sonlandığı ve çözelti derişiminin düşüklüğünden dolayı 25 ve 50 mg NaBH_4 kullanımına ait HUH değerleri düşük çıkmıştır. 100, 150 ve 200 mg NaBH_4 ile gerçekleştirilen denemelerde ise HUH’larının birbirine yakın olduğu ve hidroliz hızının kullanılan NaBH_4 miktarı ile değişmediği görülmüştür. 150 ve 200 mg NaBH_4 kullanılan çalışmalarda HUH değerlerinde bir miktar düşme görülmektedir. Bu azalış Şekil 7b’deki grafikte de fark edilmektedir. Yüksek NaBH_4 derişimlerinde çözelti viskozitesinin artması, tepkimenin ilerlemesi ile yükselen yan ürün NaBO_2 miktarının da bu artışa katkıda bulunması ve ayrıca aktif sitelerin erişimi sınırlaması bu azalışın nedeni olarak düşünülmelidir [48]. Değişen NaBH_4 miktarları için başlangıç hızları dikkate

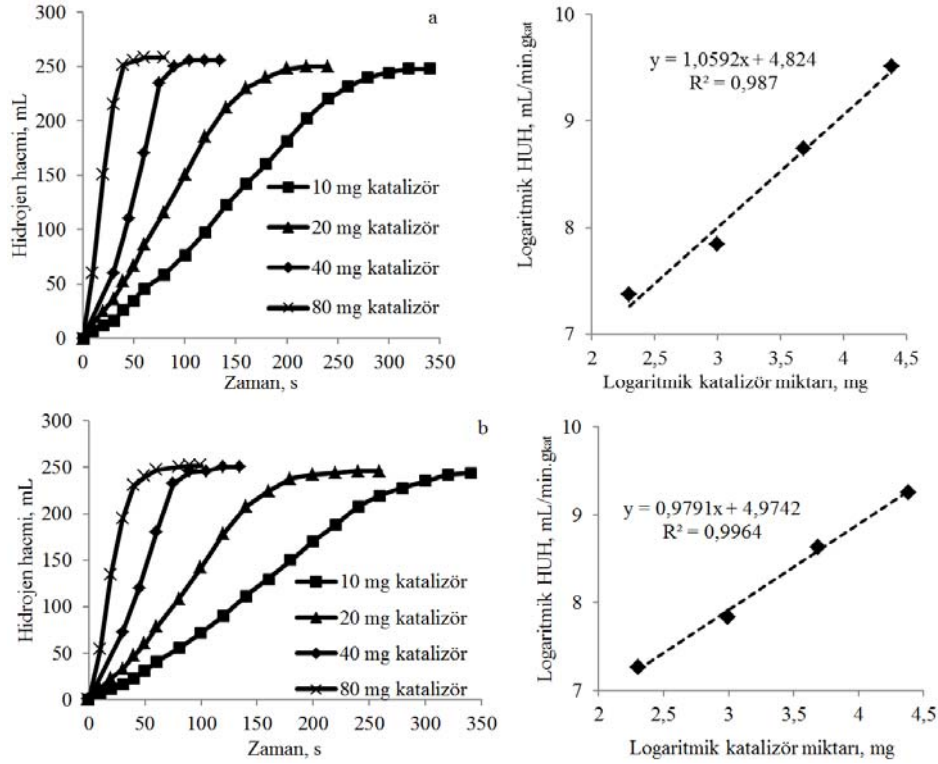
alındığında, hidroliz tepkimesinin NaBH_4 miktarından bağımsız ve sıfırıncı mertebeden olduğu fark edilmektedir.

3.6.3. Katalizör miktarının etkisi (Effects of catalyst amount)

Katalizör miktarının hidroliz tepkimesine etkisinin anlaşılması için 10, 20, 40 ve 80 mg katalizör kullanılarak her destek için 4’er adet çalışma yapılmıştır. Şekil 8a ve Şekil 8b’de katalizörler için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Katalizör miktarının artması ile reaktantlar daha fazla tepkime alanı bulabilmiştir, reaktörde kalış süresi kısalmış ve hidroliz işlemi hızlanmıştır [5, 7]. Tepkimenin kazandığı hızın katalizör miktarı ile olan ilişkisinin belirlenebilmesi için $\ln(\text{HUH}) = \ln(k) + n \ln(\text{katalizör miktarı})$ eşitliğine göre grafikler oluşturulmuştur [17]. Şekil 8a ve Şekil 8b’deki grafiklerin eğiminden hidroliz tepkimesinin katalizör miktarına göre yaklaşık birinci mertebeden etkilendiği görülmektedir. Tepkime mekanizmasının kontrolünde olan tepkimelerde katalizör miktarının artırılması ile ürün artacaktır. Bu yükseliş tepkime için difüzyon ve kinetik kontrol terimlerinin eşitlendiği miktara kadar devam eder. Bu kritik noktada tepkime kütle transfer (difüzyon) kontrolüne geçer [17].



Şekil 7. Farklı NaBH₄ miktarlarında hidroliz a) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ b) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ (22 °C sıcaklıkta, 0,15 M NaOH ve 40 mg katalizör)
(Hydrolysis with various NaBH₄ amounts a) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ b) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ (at 22 °C, 0.15 M NaOH and 40 mg catalyst))



Şekil 8. Farklı katalizör miktarlarında hidroliz a) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ b) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ (22 °C sıcaklıkta, 5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH₄) (Hydrolysis with various catalyst amounts a) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ b) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ (at 22 °C, 0.15 M NaOH and 100 mg NaBH₄ in 5 mL deionized water))

3.6.4. Sıcaklığın etkisi (Effects of the temperature)

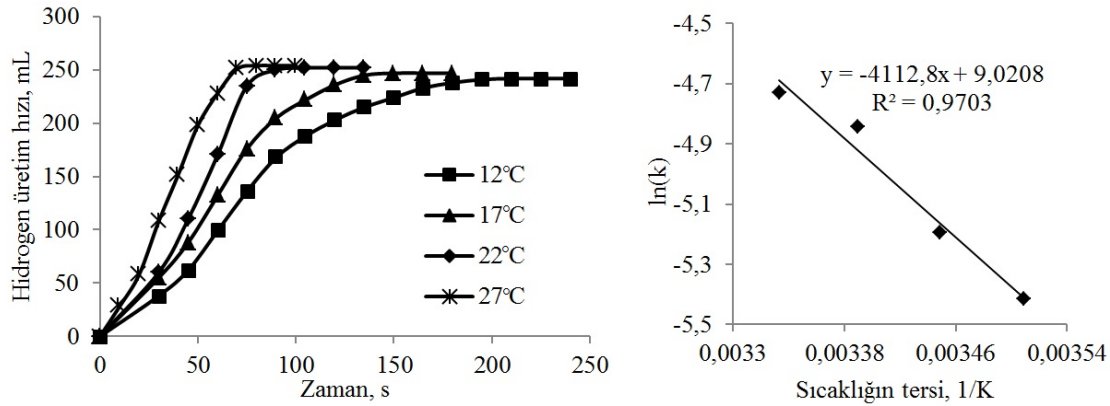
Aktivasyon enerjisi ve tepkime mertebesi hesaplanırken, üretilen hidrojen miktarı kullanılarak tepkime ortamının zamanla NaBH_4 bakımından molar değişimleri tespit edilmiştir. Arrhenius Eşitliğine uygun olarak artan sıcaklıklar ile Şekil 9 ve Şekil 10'da görüleceği gibi hidrojen üretim hızları yükselmiştir. Elde edilen grafiklerin pozitif eğimli lineer bölgeleri dikkate alınarak tepkime mertebesinin tespiti yapılmıştır.

Yapılan hesaplamalarda NaBH_4 'ün parçalanma sürecinin sıfırıncı dereceden kinetiğe sahip olduğu, Şekil 7a ve Şekil 7b'de de görüldüğü gibi, tespit edilmiştir. Dolayısı ile tepkimeler NaBH_4 derişiminden bağımsız gerçekleşmektedir. Arrhenius eşitliğinden aktivasyon enerjisinin hesaplanması için de faydalanılmış, bu amaç ile sıcaklığın tersine karşı hız sabitini logaritması grafik haline getirilmiştir. Şekil 9 ve Şekil 10'nun yan kısmında verilen bu grafiklerin eğimlerinin ideal gaz sabiti ile çarpılması ile aktivasyon enerjileri; $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri için sırasıyla 34,19 ve 40,02 kJ/mol şeklinde hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjilerinin nispeten düşük değerlerde olması tepkimenin

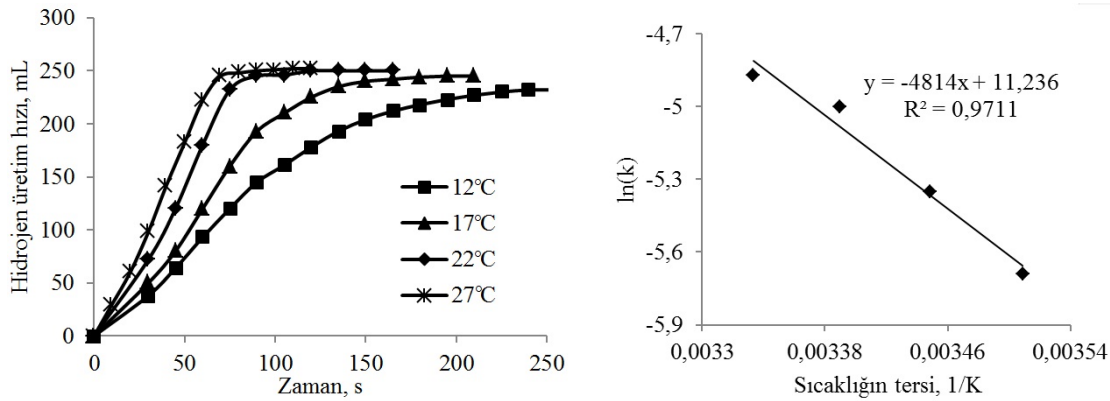
sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyeceğini ve dolayısıyla düşük sıcaklık çalışmalarında da katalizör performansının yeterli düzeyde olacağını işaret etmektedir. Benzer çalışmalar ile sentezlenen katalizörlerin kıyaslaması Tablo 4'de sunulmaktadır.

3.7. Katalizörlerin Tekrar Kullanım Testleri (Reusability Tests of the Catalysts)

Tepkimelerde kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin yüksek olmasının yanında tekrar kullanımlarının da mümkün olması beklenmektedir. TiO_2 ve Al_2O_3 destekli $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ katalizörlerinin tekrar kullanım testleri hidroliz sürecindeki şartlar altında çalışılmıştır. Her iki katalizörün ilk 3 kullanım için aktivitesi ve dönüşüm oranını beklentileri karşılamaktadır. 4'üncü kullanım ve sonrasında ise Şekil 11'de de görüldüğü gibi toplam hidrojen üretim miktarındaki azalma hızlanmaktadır. Sürdürülen tekrar çalışmalarının son denemesi olan 8'inci test ile elde edilen üretim ilk denemenin yaklaşık %80'ine eşittir. Katalizörlerin tekrarlı kullanımları ile üretim kapasite ve aktivitelerinde düşüş gözlenmektedir. Katalizör destek yapısının özelliklerini yitirmesi, aktif bölgelerin oksitlenmesi, yüzeyin kaplanması gibi sebepler ile etkinliklerinin azalması ve kullanımlar arasındaki katalizör



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü hidrojen üretim davranışı ve Arrhenius grafiği (5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH_4 ve 40 mg katalizör) (Hydrogen production behavior and Arrhenius plot of $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ catalyst at various temperatures (100 mg NaBH_4 in 5 mL deionized water, 40 mg catalyst))

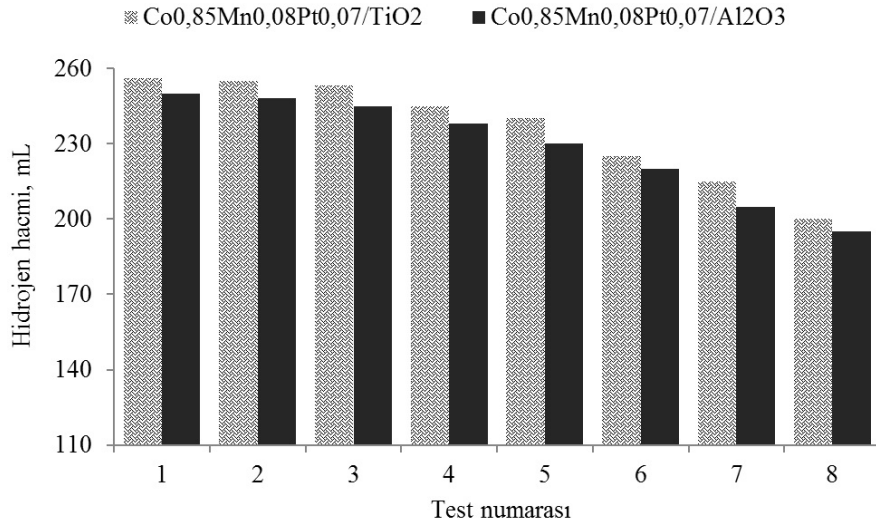


Şekil 10. Farklı sıcaklıklarda $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü hidrojen üretim karakteri ve sürecin Arrhenius grafiği (5 mL deiyonize su içinde 100 mg NaBH_4 ve 40 mg katalizör) (Hydrogen production behavior and Arrhenius plot of $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at various temperatures (100 mg NaBH_4 in 5 mL deionized water, 40 mg catalyst))

Tablo 4. Bazı katalizörlerin kinetik veri ve koşulları (Kinetic properties and conditions of some catalysts)

Katalizör	Ea, kJ/mol	HUH, mL/min.g _{kat}	Koşullar	Kaynak
Co ₃ O ₄ /PAN	56±3	2.080	1,2 mmol 10 mL, 60°C	8
Co-Ce-B/Chi-C	33,1	4.760	Küt%1,5 NaBH ₄ , 30°C	49
Co-B-F	-	3.400-8.228	Küt%2,5 NaBH ₄ , 30-60°C	50
Co/PVFM sünger	-	200 ^a	10 mL Küt%10 NaBH ₄ , 25°C	11
MoRu/CNT	35,11	82.758	0,26 M NaBH ₄ , 30°C	17
CoFeRu/TiO ₂	34,5	18.800	0,525 M 5 mL NaBH ₄ , 20°C	51
Co/Reçine	46,9-59,42	221-211	10 mL Küt%10-15NaBH ₄ , 30°C	3
Co/BC	56,37	3.887,1	Küt%1,5 NaBH ₄ , 30°C	1
Pt-Co/CNS	38,09	8.943 ^b	6 mL 0,25 M NaBH ₄ , 30°C	18
CoCrB/CeO ₂	35,52	9.182 ^b	Küt%2,5 NaBH ₄ , 30°C	13
Co/Modifiye kaolin	49,41	1.533	10 mL küt%5 NaBH ₄ , 30°C	27
CoFeB/MMT	38,9	4.536	10 mL küt%5 NaBH ₄ , 30°C	14
Ni komp./CeO ₂	20,587	19.630	10 mL küt%2 NaBH ₄ , 30°C	5
NiB	26,33	-	15 mL küt%1,5 NaBH ₄ , 100W mikrodalga radyasyonu, 40°C	16
CoBMo/Cu	27,0	15,30 ^a	15 mL küt%5 NaBH ₄ , 40°C	6
V ₀ B-Co ₃ O ₄ /NF	29,7	7.055	3 mL küt%1 NaBH ₄ , 25°C	26
Zn kompleks	22,978	614,4 ^c	Küt%10 NaBH ₄ , 30°C	7
Co/CNS	40,79	7.447 ^b	6 mL 0,25M NaBH ₄ , 30°C	52
Co-Ti(II)-B	56,16	13.870	10 mL küt%7,5 NaBH ₄ , 50°C	48
CoMnPt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	34,19-40,02	6.250-5.600	0,525 M 5 mL NaBH ₄ 22°C	Bu çalışma

^amL H₂/min / ^bmL H₂/min.g_{metal} / ^cmmol H₂/min.g_{kat}



Şekil 11. TiO₂ ve Al₂O₃ destekli Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07} katalizörlerinin tekrar kullanım testleri (Reusability tests of TiO₂ and Al₂O₃ supported Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07} catalysts)

yıkama işlemlerinde, özellikle küçük boyuta sahip ve yüksek aktiviteyi sağlayan parçacıkların yıkama sıvısı ile sürüklenmesi katalizörlerin performans kaybının temel sebepleridir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, TiO₂ ve Al₂O₃ ile desteklenen Co_{0,92-x}Mn_{0,08}Pt_x (x=0,03, 0,07 and 0,15) katalizörleri 5 mL (0,525 M) NaBH₄ çözeltisi ile 22°C sıcaklıkta etkileştirilerek yüksek hızda hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Sentezlenen

Co-Mn-Pt aktif metali katalizörlerinin tümünün yeterli hızda hidrojen ürettikleri görülmüştür. En fazla hidrojen üretim hızı ise (6.250 mL H₂/min.g_{kat}, 22 °C sıcaklıkta) Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂ katalizörü ile sağlanmıştır. Katalizör yüzeyinin özellikleri SEM-EDX analizleri ile çalışılmış ve TiO₂ destek kullanılan katalizörlerde daha engelbeli ve gözenekli bir yapı gözlenmiştir. Yüzey elementlerinin incelenmesi sonucu taze katalizörler ile kullanılan katalizörler arasında aktif metallerin varlığı bakımından fazlaca fark gözlenmez iken kullanım ile yüzeydeki oksijen miktarı TiO₂ ve Al₂O₃ destekli katalizörler için sırasıyla

%6,35 ve 20,14 oranında artmıştır. Bu artış borat bileşiklerinin yüzeyde birikimine işaret etmektedir. TEM nano fotoğraflarında katalizör aktif parçacıklarının ortalama 3-4 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Al_2O_3 desteğinin daha geniş yüzey alanına sahip olduğu BET analizinde tespit edilmiş olmasına rağmen TiO_2 desteği avantajlı yüzey kimyası sebebi ile daha fazla aktivite sergilemiştir. Katalizör aktif bileşenlerine dair güçlü bir kristal yapı oluşumu X-ışını kırınım desenlerinde gözlenmemiştir. Değişen NaOH, $NaBH_4$ ve katalizör miktarları ile yapılan çalışmalar sonucunda; en uygun alkalinite miktarının 0,15 M NaOH ile sağlandığı, tepkimenin $NaBH_4$ miktarından bağımsız olduğu fakat katalizör miktarının artırılması ile tepkimenin hissedilir şekilde hızlandığı tespit edilmiştir. 12-27°C sıcaklıkları arasında toplanan kinetik veriler tepkimenin sıfırıncı mertebe ile uyumlu olduğunu tekrar göstermiştir. Kinetik verilerin kullanılması ile oluşturulan Arrhenius grafiği yardımıyla, tepkime aktivasyon enerjisi $Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO_2$ ve $Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/Al_2O_3$ katalizörleri için sırasıyla 34,19 ve 40,02 kJ/mol şeklinde hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Hitit Üniversitesi BAP MUH19001.19.001 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Peng C., Li T., Zou Y., Xiang C., Xu F., Zhang J., Sun L., Bacterial cellulose derived Carbon as a support for catalytically active CoB alloy for hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 666-675, 2021.
- Li J., Hong X., Wang Y., Luo Y., Huang P., Li B., Zhang K., Zou Y., Sun L., Xu F., Rosei F., Verevkin S.P., Pimerzin A.A., Encapsulated cobalt nanoparticles as a recoverable catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride, *Energy Storage Mater.*, 27, 187-197, 2020.
- Ceyhan A.A., Edebali S., Fangaj E., A study on hydrogen generation from $NaBH_4$ solution using Co loaded resin catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 34761-34772, 2020.
- Eugénio S., Demirci U.B., Silva T.M., Carmezim M.J., Montemor M.F., Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 8438-8448, 2016.
- Kilinc D., Sahin O., Highly active and stable CeO_2 supported nickel complex catalyst in hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 499-507, 2021.
- Balciunaite A., Sukackiene Z., Antabaviciute K., Vaiciuniene J., Naujokaitis A., Tamasauskaite-Tamasiunaite L., Norkus E., Investigation of hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 1989-1996, 2021.
- Kılınç D., Şahin Ö., Performance of Zn Schiff Base complex catalyst in $NaBH_4$ hydrolysis reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 34783-34792, 2020.
- Filiz B.C., Figen A.K., Hydrogen production from sodium borohydride originated compounds: Fabrication of electrospun nano-crystalline Co_3O_4 catalyst and its activity, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 9883-9895, 2019.
- Çakanyıldırım Ç., Gürü M., Processing of $LiBH_4$ from its elements by ball milling method, *Renewable Energy*, 33 (11), 2388-2392, 2008.
- Çakanyıldırım Ç., Demirci Ü., Şener T., Qiang X., Philippe M., Nickel based bimetallic nanocatalysts in high extent dehydrogenation of hydrazine borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 9722-9729, 2012.
- Deng J., Sun B., Xu J., Shi Y., Xie L., Zheng J., Li X., A monolithic sponge catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solution for portable fuel cells, *Inorganic Chemistry Frontiers*, *Inorg. Chem. Front.*, 8, 35-40, 2021.
- Bilgili M., Sivrioğlu M., 3d numerical analysis of pem fuel cell at different mea thicknesses and operating pressure conditions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (1), 51-63, 2016.
- İzgi M.S., Baytar O., Şahin Ö., Kazıcı H.Ç., CeO_2 supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of $NaBH_4$, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 34857-34866, 2020.
- Balbay A., Selvitepe N., Saka C., Fe doped CoB catalysts with phosphoric acidactivated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via $NaBH_4$ hydrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 425-438, 2021.
- Güçbilmez Y., Synthesis and characterization of supported and non-supported iron-incorporated catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 24 (2), 369-377, 2009.
- Ekinci A., Cengiz E., Kuncan M., Şahin Ö., Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of NiB catalyst and in the case of microwave application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 34749-34760, 2020.
- Hansu T.A., Sahin O., Caglar A., Kivrak H., A remarkable Mo doped Ru catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride the effect of Mo addition and estimation of kinetic parameters, *React. Kinet. Mec. Cat.*, 131, 661-676, 2020.
- Zhang H., Zhang L., Rodriguez-Perez I.A., Miao W., Chen K., Wang W., Li Y., Han S., Carbon nanospheres supported bimetallic PtCo as an efficient catalyst for $NaBH_4$ hydrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 540, 148296, 2021.
- Bilen M., Gürü M., Çakanyıldırım Ç., Conversion of KCl into KBH_4 by mechano-chemical reaction and its catalytic decomposition, *J. Electron. Mater.*, 46, 4126-4132, 2017.
- Ar İ., Güler Ö.U., Gürü M., Synthesis and characterization of sodium borohydride and novel catalyst for its dehydrogenation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 20214-20233, 2018.
- Chen W., Ouyang L.Z., Liu J.W., Yao X.D., Wang H., Liu Z.W., Zhu M., Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride ($NaBH_4$)-A combination of hydrogen production and storage, *J. Power Sources*, 359, 400-407, 2017.

22. Ouyang L., Chen W., Liu J., Felderhoff M., Wang H., Zhu M., Enhancing the regeneration process of consumed NaBH₄ for hydrogen storage, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1700299 1-8, 2017.
23. Zhong H., Ouyang L.Z., Ye J.S., Liu J.W., Wang H., Yao X.D., Zhu M., An one-step approach towards hydrogen production and storage through regeneration of NaBH₄, *Energy Storage Mater.*, 7, 222-228 2017.
24. Şahbudak B., Özkan G., Özkan G., The effect of water/ethanol mol ratio to H₂ yield and selectivity for hydrogen production from reforming of ethanol with the Pd-NiO, Ni-Cu-Pd/activated carbon catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 417-424, 2016.
25. Arbağ H., Yaşyerli S., Yaşyerli N., Doğu G., Doğu T., Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 63-73, 2018.
26. Yuan, H., Wang S., Ma Z., Kundu M., Tang B., Li J., Wang X., Oxygen vacancies engineered self-supported B doped Co₃O₄ nanowires as an efficient multifunctional catalyst for electrochemical water splitting and hydrolysis of sodium borohydride, *Chem. Eng. J.*, 404, 126474, 2021.
27. Saka C., Eygi M.S., Balbay A., Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 3876-3886, 2021.
28. Kılıçarslan S.Ç., Doğan M., Erol Z., Investigation of the effectiveness of Cr@MCM-41 catalysts in isobutane dehydrogenation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 1075-1088, 2021.
29. Wang L., Li Z., Zhang Y., Zhang T., Xie G., Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using electroless-deposited Co-Ni-W-P/γ-Al₂O₃ as catalysts, *J. Alloys Compd.*, 702, 649-658, 2017.
30. Li Z. Wang L., Zhang Y., Xie G., Properties of Cu-Co-P/γ-Al₂O₃ catalysts for efficient hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 5749-5757, 2017.
31. Yao Z., Zhao J.Y., Zhao C., Deng S., Zhuang G., Zhong X., Wei Z., Li Y., Wang S., Wang J., A first-principles study of reaction mechanism over Carbon decorated oxygen-deficient TiO₂ supported Pd catalyst in direct synthesis of H₂O₂, *Chin. J. Chem. Eng.*, 31, 126-134, 2021.
32. Shen X., Wang Q., Wu Q., Guo S., Zhang Z., Sun Z., Liu B., Wang Z., Zhao B., Ding W., CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Energy*, 90, 464-474, 2015.
33. Liao J., Feng Y., Lin W., Su X., Ji S., Li L., Zhang W., Pollet B.G., Li H., CuO-NiO/Co₃O₄ hybrid nanoplates as highly active catalyst for ammonia borane hydrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 8168-8176, 2020.
34. Aydın S., Investigation of the effects of nanoparticles on metal adhesives, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (3), 1289-1301, 2021.
35. Wang C., Wang H., Wang Z., Li X., Chi Y., Wang M., Gao D., Zhao Z., Mo remarkably enhances catalytic activity of Cu@MoCo core-shell nanoparticles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 7347-7355, 2018.
36. Dai P., Zhao X., Xu D., Wang C., Tao X., Liu X., Gao J., Preparation, characterization, and properties of Pt/Al₂O₃/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (53), 28463-28470, 2019.
37. Salameh C., Bruma A., Malo S., Demirci U.B., Miele P., Bernard S., Monodisperse platinum nanoparticles supported on highly ordered mesoporous silicon nitride nanoblocks: superior catalytic activity for hydrogen generation from sodium borohydride, *RSC Adv.* 5, 58943-58951, 2015.
38. Akbayrak S., Özkar S., Inverse relation between the catalytic activity and catalyst concentration for the ruthenium(0) nanoparticles supported on xonotlite nanowire in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 424, 254-260, 2016.
39. Wei Y., Wang Y., Wei L., Zhao X., Zhou X., Liu H., Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 592-600, 2018.
40. Wang H.L., Yan J.M., Wang Z.L., Jiang Q., One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 10229-10235, 2012.
41. Chang J., Tian H., Du F., Investigation into hydrolysis and alcoholysis of sodium borohydride in ethanol-water solutions in the presence of supported Co-Ce-B catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 13087-13097, 2014.
42. Izgi M.S., Şahin Ö., Saka C., γ-Al₂O₃ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH₃BH₃ hydrolysis, *Energy Source Part A*, 34 (14), 1620-1626, 2019.
43. Sehdev N., Medwal R., Annapoorni S., Enhanced phase stabilization of CoPt in the presence of Ag, *J. Appl. Phys.*, 110 (3), 033901, 2011.
44. Cao Y., Geng K., Geng H., Ang H., Pei J., Liu Y., Cao X., Zheng J., Gu H., Metal-Oleate Complex-Derived Bimetallic Oxides Nanoparticles Encapsulated in 3D Graphene Networks as Anodes for Efficient Lithium Storage with Pseudocapacitance, *Nano Micro Lett.*, 11 (15) 1-14, 2019.
45. Huang X., Liu L., Gao H., Dong W., Yang M., Wang G., Hierarchically nanostructured MnCo₂O₄ as active catalysts for the synthesis of N-benzylideneaniline from benzyl alcohol and aniline, *Green Chem.*, 19, 769-777, 2017.

46. Ansari S.A., Husain Q., Immobilization of *Kluyveromyces lactis* galactosidase on concanavalin A layered aluminium oxide nanoparticles—Its future aspects in biosensor applications, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 70, 119–126, 2011.
47. Tian H., Guo Q., Xu D., Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst, *J. Power Sources*, 195(8), 2136-2142, 2010.
48. Özdemir O.K., Analysis of kinetic properties for the hydrolysis reaction of NaBH₄ and environmental effects in the hydrogen production of activated Co-Ti (II) -B alloy catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1585-1594, 2019.
49. Zou Y.J., Yin Y., Gao Y.B., Xiang C.L., Chu H.L., Qiu S.J., Yan E.H., Xu F., Sun L.X., Chitosan-mediated Co-Ce-B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 4912-4921, 2018.
50. Izgi M.S., Sahin O., Odemis O., Saka C., Microwave treatment and fluorine addition on Co-B catalyst to improve the hydrogen production rate, *Mater. Manuf. Process.*, 33, 196-201, 2018.
51. Çakanyıldırım Ç., An effective trimetallic crystalline catalyst for sodium borohydride hydrolysis, *Energ source Part A*, In press.
52. Zhang H., Xu G., Zhang L., Wang W., Miao W., Chen K., Cheng L., Li Y., Han S., Ultrafine cobalt nanoparticles supported on Carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride, *Renewable Energy*, 162, 345-354, 2020.

