

## Co-Ni-B Katalizörü ile Sodyum Borhidrür Hidrolizinden Hidrojenin Elde Edilmesi ve Kinetik Özellikler

Mehmet Salih Keskin<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup> Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Siirt Üniversitesi, Siirt, Türkiye.

\*salih.keskin@siirt.edu.tr

### Özet

Literatürde bor hidrürlerin hidrolizi ile katalizör varlığında isteğe bağlı hidrojen üretimi için katalitik olarak aktif ve düşük maliyetli katalizörlerin kullanımı tercih edilmektedir. Bu çalışmada, etanol ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörü, sodyum bor hidrür hidroliz kinetiğine etkileri, optimum Ni/Co mol oranları, çözeltideki NaOH ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonları, katalizör miktarı ve farklı sıcaklıklara bağlı olarak incelenmiştir. Üretilen Co-Ni-B katalizörünün sodyum bor hidrür hidrolizine karşı aktivitesini gösteren başlangıç hidrojen üretim hızı 30 °C sıcaklıkta, 6491.6 mL/g.dk olarak bulunmuştur. Co-Ni-B katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda elde edilen sodyum bor hidrür hidroliz değerleri n. derece hız mekanizması kullanıldığında reaksiyon hız mertebesinin 0.9 ve aktivasyon enerji değeri 22.850 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Etil alkol varlığında üretilen ve sodyum bor hidrür hidrolizinde oldukça aktif olan Co-Ni-B katalizörünün karakterizasyonu SEM, EDS cihazları ile yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Co-Ni-B, Etanol, Hidrojen enerjisi, Hidroliz, Katalizör.

## Recovery of Hydrogen from Sodium Borohydride Hydrolysis with Co-Ni-B Catalyst and Kinetic Properties

### Abstract

In the literature, the use of catalytically active and low- cost catalysts is preferred for the hydrolysis of boron hydrides and on demand hydrogen production in the presence of a catalyst. In this study, the effects of Co-Ni-B catalyst synthesized in ethanol medium on sodium borohydride hydrolysis kinetics, optimum Co/N mole ratios, NaOH, NaBH<sub>4</sub> concentrations in the solution, amount of catalyst and different temperatures were investigated. The initial hydrogen production rate, which showing the activity of the produced Co-Ni-B catalyst against sodium borohydride hydrolysis, was found to be 6491.6 mL/g.min at 30°C hydrolysis sodium values of borohydride obtained at different temperatures in the presence of Co-Ni-B catalyst n. When the degree rate mechanism was used, the reaction rate order was 0.9 and activation energy value calculated as 22.850 kJ/mol. The characterization of the Co-Ni-B catalyst, which is produced in the presence of ethyl alcohol and is very active in sodium borohydride hydrolysis was performed with SEM, EDS device.

**Keywords:** Co-Ni-B, Ethanol, Hydrogen energy, Hydrolysis, Catalyst.

## 1. GİRİŞ

Teknolojik ilerlemeler neticesinde, enerji kaynakları gündelik yaşamın temel bir unsuru haline geldiğinden, değeri de gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Alternatif, temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi hem çevresel hem de ekonomik açıdan kritik bir öneme sahiptir. Fosil yakıtların küresel ısınma ile birlikte çevresel kirlilik ve canlı organizmalara verdiği zararlar tespit edildikten sonra, bilim insanları daha sürdürülebilir, ekolojik açıdan uyumlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelmişlerdir [1-3]. Alternatif enerji çeşitleri arasında, hidrojen enerjisinin temizliği, suda ve birçok kimyasal bileşikte element olarak bulunması ve her çeşit yakıttan (fosil ve yenilenebilen) elde edilebilir olması gibi özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmeye başlamıştır [4]. Ancak hidrojenin depolanma zorluğu (güvenlik ve ekonomik sebeplerden dolayı) yaygın bir şekilde kullanılmasını engellemektedir. Bu konuda birçok çalışma yapılmasına rağmen sorun tam olarak çözülememiştir [5]. Hidrojen depolama araçlarından biri de kimyasal hidrürlerdir ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  vb.) [6,7]. Bu kimyasal hidrürler arasında özellikle dikkat çekenler, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve hidroliz yolu ile oda sıcaklığında bile hidrojen salma özellikleri nedeniyle araştırmacıların ilgi odağı haline gelmişlerdir [8]. Bunların içinde de sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %10,8), alkali ortamdaki mükemmel stabilitesi, yan ürünlerin yanıcı ve toksin olmaması ve kolay hidrojen üretme özelliği sebebiyle en çok kullanılan bileşiklerden biri haline gelmiştir [9,10].  $\text{NaBH}_4$ 'in oda şartlarında reaksiyonu aşağıdaki şekilde yürümektedir [11].



Meydana gelen dört mol hidrojenin iki molu sudan elde edilmektedir. Ancak reaksiyonun kendiliğinden hidrolizi oldukça yavaş olduğu için istendiğinde istenen miktarda hidrojen üretmek amacıyla elektriksel alan mikrodalga ve metal katalizörler gibi farklı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadırlar [12]. Uygun katalizör seçimi üretilen hidrojen miktarını ve saflığını büyük ölçüde etkilemektedir [13]. Son zamanlarda geçiş metallerden hazırlanan nano partiküller, özellikle de kobalt bazlı katalizörler yüksek aktiviteleri sebebi ile  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizinde hidrojen üretimi için asil metallere nispeten düşük maliyetlerinden dolayı çok ilgi görmekteler [14]. Co-Fe-B, Co-Mo-B, Co@CQDs, Co-Mo-B, Co-B, Ni-B, Co-Fe-P, Co-Fe, Co-La-Mo-B, Ni-Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co-B, Cu-B ve Co-Cu-B, Co-La-Zr-B, Co-Pd-B, Co-Mo-Pd-B, Co-Ni-Mo-P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-B, Co-Fe-B, Co-Cr-B/CeO<sub>2</sub>, Co-Cu-B, Co(II)-Cu (II), Co-Fe-Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Co-B, Fe-Co-B/Ni, Co-Ni-P, Co-Cu-B [15-36].

Bu çalışmada amaç, bor hidrürlerden depolanmış hidrojeni elde etmek için katalitik olarak aktif ve düşük maliyetli katalizör üretmektir. Kobalt bazlı bimetalik nano Co-Ni-B katalizörü, literatürde yapılan çalışmalara alternatif olarak sulu ortam yerine, etilalkol ortamında sentezlenmiş olup  $\text{NaBH}_4$  hidrolizindeki kimyasal aktiviteleri 30°C'de farklı katalizör miktarları, farklı  $\text{NaBH}_4$  ve NaOH konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar kullanarak süreci etkileyen parametreler test edilerek belirlenmiş ve bu sıcaklıklara ait kinetik özellikler de hesaplanmıştır. Ayrıca aynı şartlarda su ve etanol ortamında sentezlenen (Co-Ni-B) katalizörlerin hidrojen üretim hızı ve hidrojen üretim miktarları da karşılaştırılmıştır. Literatürde metanol ortamında yapılan birçok çalışma varken, Etanol ortamında yapılan çalışmalara çok az rastlanmaktadır. Çalışmanın özgünlüğünü artırmak için farklı bir çözücü denenmiş ve etanol ortamında yapılan çalışma su ortamında yapılan çalışmalardan daha iyi performans sergilemiştir. Etil alkol hem polar hem de apolar bileşikler çözme özelliği sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Tekdüze format, okuyuculara makaleleri okurken yardımcı olacak ve dergi açısından bütünlük sağlayacaktır. Bu yüzden, yazarların, makaleleri oluştururken bu örnek dosyayı kullanmalarını öneririz. Bu özel örnek, sol, sağ, üst, alt 25 mm kenar boşluğu olan sayfa formatını kullanılmalıdır.

(Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, NaOH ve  $\text{NaBH}_4$  kimyasallar yüksek saflıkta (%97-98) olup Sigma-Aldırıcı firmasından ticari olarak temin edildi ve %98'lik etanol kullanılmıştır.

Co-Ni-B katalizörü hem etanol hem de su ortamında oda koşullarında kimyasal çöktürme ve indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir Ni/Co molar oranı 1/4 olacak şekilde (Şekil 4) kobalt nitrat heksahidrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) tuzları belirlenen miktarları 20 ml etanolde 15 dakika manyetik karıştırıcıda çözülmüştür.  $\text{NaBH}_4$  molar oranı, toplam kullanılan metal (Co+Ni) mol oranlarının beş katı olacak şekilde [21] 15 ml destile suda çözüldükten sonra, önceden hazırlanmış metal tuzları çözeltisine oda şartlarında damla damla ilave edilerek sentezlenmiştir. İndirgenme den sonra tepkimenin tamamlanması için karışım 45 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda çökeltiden yabancı maddeleri uzaklaştırmak için distile su ve etanol ile üç kez yıkanmıştır. Elde edilen ürün, etüvde 2,5 saat  $110^\circ\text{C}$ 'de azot gazı ortamında kurutulmuş ve katalizör  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki bekletilmiştir.

$\text{NaBH}_4$  hidroliz deneyleri,  $30^\circ\text{C}$ 'de, 25 mg katalizör, %2  $\text{NaBH}_4$  ve %2,5 NaOH içeren 10 ml sodyum bor hidrür çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığı ( $30^\circ\text{C}$ )'ye sabitlenen bir su banyosunda 20mL 'lik kapalı reaktörde ( $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{katalizör}$ ) belirlenen miktarları karıştırılarak bir hortumla su dolu ters çevrilmiş dereceli bir mezüre bağlayarak tepkime başlatılmıştır.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde elde edilen, hidrojen hacmi mezürde su-gaz yer değiştirme yöntemi ile zamana karşı kayıt altına alınarak grafiklerde belirtilmiştir.

### Test edilen parametreler:

Ni/Co metal oranları: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:5)

NaOH kütlece konsa: (%0, %1, %2,5, %5 ve %7,5),

$\text{NaBH}_4$  kütlece konsa: (%1, %2, %4 ve %6),

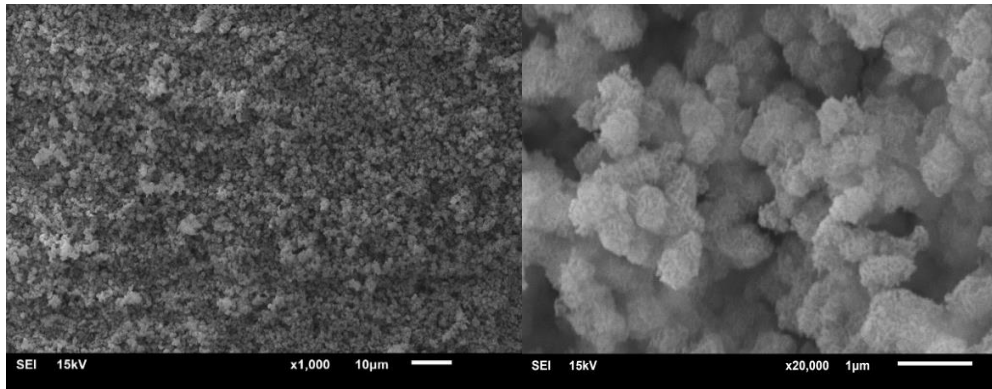
Katalizör miktarı: (15, 25, 35 ve 45 mg),

Sıcaklık: ( $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  ve  $50^\circ\text{C}$ ) gibi parametrelerin farklı değerleri kullanarak sodyum bor hidrür hidrolizine etkileri araştırılmış ve bu etkilerin sonuçları ölçülerek her bir parametre için farklı grafiklerle aşağıda verilmiştir.

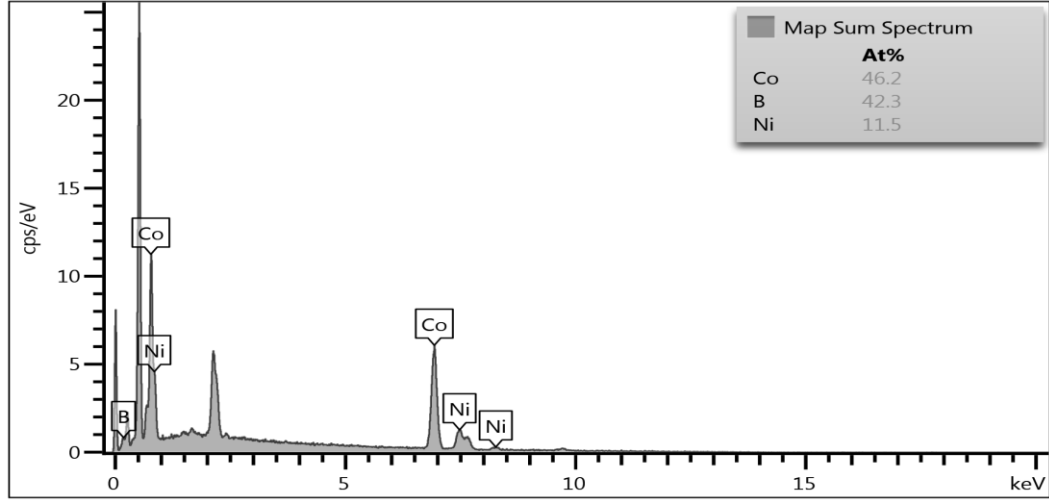
## 3. DENEYSEL SONUÇLAR

### 3.1 Co-Ni-B Katalizörünün Morfolojik Özellikleri ve Element Analizi

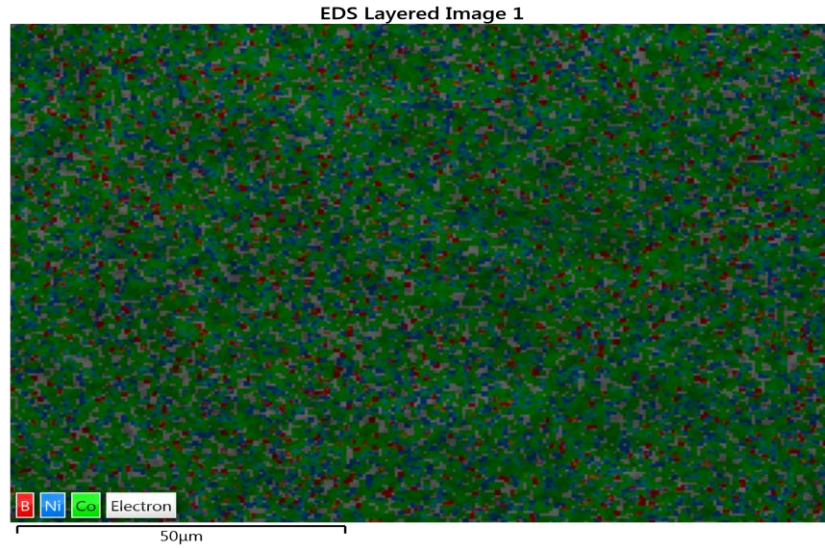
Co-Ni-B katalizörünün mikro yapısını ve morfolojisini tanımlamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM,(JEOL/JSM-6335F)) kullanılmıştır. Co-Ni-B katalizörü için, SEM analizinin sonucu şekil 1'de etanolde sentezlenen katalizörün iki farklı mikro yapıları görüntülenmektedir. Katalizörün çok ince gözenekli homojen bir yapıya sahip olduğu ve  $1\ \mu\text{m}$ 'luk çok küçük boyutu ile iyi dağılımını göstermektedir. Şekil 2'de ise Co-Ni-B tozlarının EDX görüntüsü, katalizördeki element dağılımını ve kullanılan elementlerin yüzdeleri verilmektedir. EDS görüntünün de çok ince gözenekli ve homojen bir yapı sergilemektedir.



Şekil 1. Etanolde Co-Ni-B katalizörünün farklı boyutlardaki SEM görüntüleri



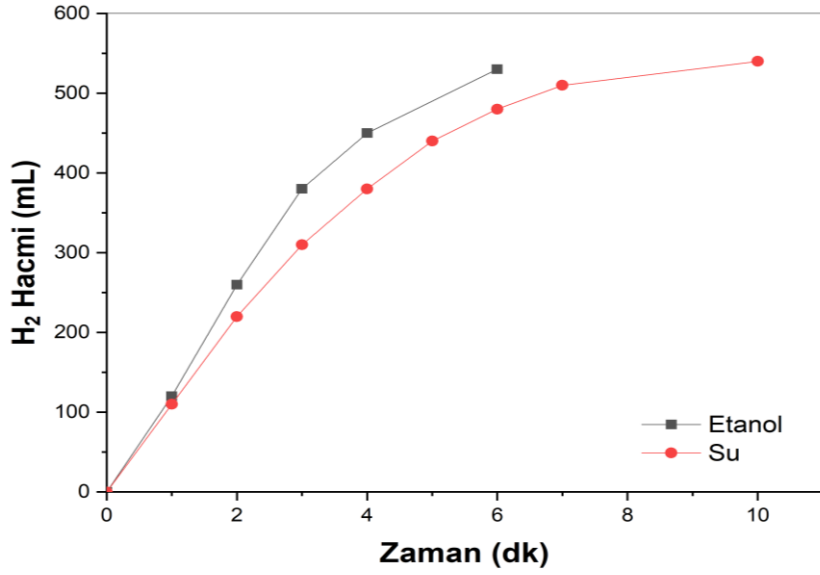
Şekil 2. Etanolde Co-Ni-B'nin EDX görüntüsünü



Şekil 3. Etanolde Co-Ni-B EDS görüntüsü

### 3.2 Etanol ve Su Ortamının Co-Ni-B Katalizörüne Etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılacak Co-Ni-B katalizörü Ni/Co mol oranı 1/4 olacak şekilde kobalt nitrat heksahidrat ve nikel nitrat heksahidrattan gerekli miktar alınarak su ve etil alkol ortamlarında hazırlanan çözeltiler sodyum borhidrür varlığında indirgendikten sonra elde edilen katalizörler sodyum borhidrür hidrolizinde test edilmiştir. Hidroliz boyunca oluşan hidrojen hacimlerinin değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir.

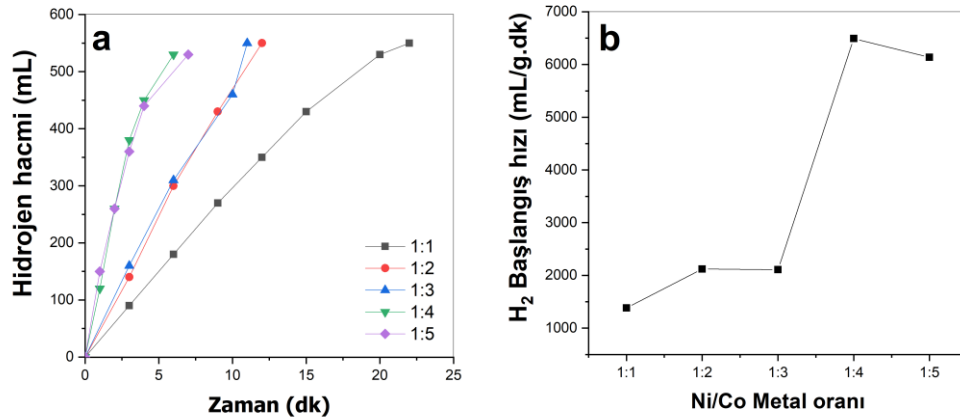


Şekil 4. Su ve etanol ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörünün  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılması ile üretilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi

Şekil 4'te görüleceği gibi etil alkolde sentezlenen Co-Ni-B katalizörü sodyum bor hidrür hidroliz reaksiyonu 6 dakikada biterken aynı şartlarda su ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörü ise 10 dakikada bitmiştir. Su ve alkol ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörlerinin hidrojen üretim hızları sırasıyla 4842.1 mL/g.dk ve 6491.6 mL/g.dk olarak gözlemlenmiştir. Hidroliz hızlarına bakıldığında etil alkol ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörünün su ortamında sentezlenen aynı katalizörden daha iyi katalitik bir aktiviteye sahip olduğu Şekil 4'te görülebilir. Daha sonraki deneyler etanol ortamında sentezlendi. (% 2.5 NaOH, % 2  $\text{NaBH}_4$ , 30 °C'de, 10 mL solusyon ve 25 mg katalizör şartlarında) çalışılmıştır.

### 3.3 Co-Ni-B Katalizörü için Optimum Ni/Co Metal Oranının Belirlenmesi

Co-Ni-B katalizörü, 5 farklı Ni/Co metal oranları değiştirilerek hazırlanan katalizörler oda koşullarında ve alkol ortamında sentezlenmiş ve ardından  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin hidrolizinde, hidrojen üretimi için test edilmiş, hidroliz sonunda gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 5 (a)'de verilmiştir.

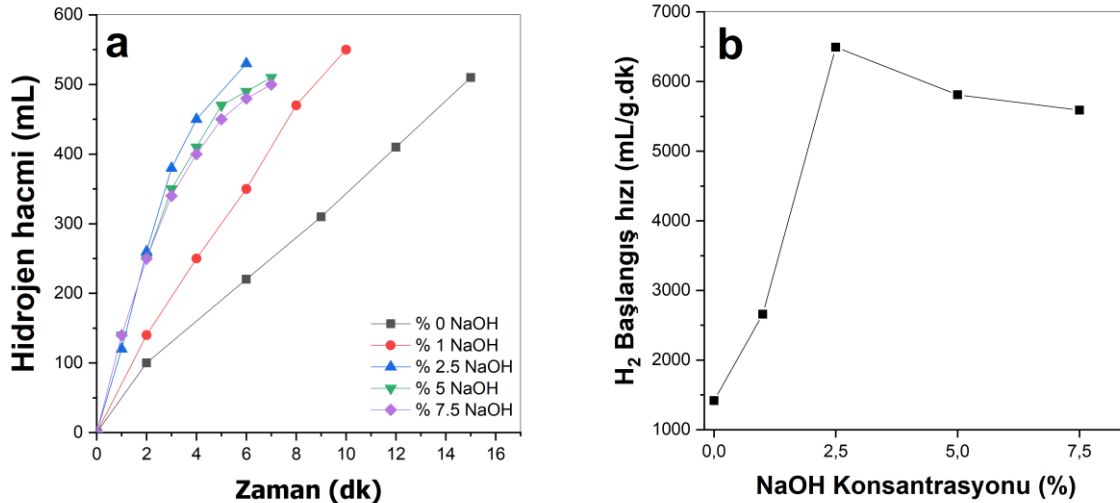


Şekil 5. Farklı metal oranlarında (Ni/Co) oluşan hidrojen hacminin zamanla ve hidrojen ilk hızlarının farklı metal (Ni/Co) oranlarına bağlı olarak değişimi (a-b)

Şekil 5 (a)'da görüleceği gibi Co-Ni-B katalizöründe nikel oranı azaldıkça katalizörün katalitik etkisi artmaktadır. Bu artış Ni/Co mol oranı 1/4 olduğunda sodyum bor hidrür hidrolizindeki aktivitesi en yüksek değere çıkmakta fakat daha düşük miktarlarda nikel kullanıldığında Ni/Co (1/5) mol oranlarında ise katalizörün aktivitesi düşmektedir. Şekil a'da 1/4 ve 1/5 oranları üst üste binmiş gibi görünse de Şekil 5(b)'de çok açık bir şekilde farkları görülüyor. Ni/Co mol oranı 1/4 alındığında üretilen Co-Ni-B katalizörünün hidrojen üretim hızı 6491.6 mL/g.dk ile maksimum değere ulaşmakta, daha düşük miktarlarda nikel alınması durumunda Ni/Co (1/5) şekilde görüleceği gibi hidrojen üretim hızı 6136 mL H<sub>2</sub>/g.dk değerine gerilemektedir. Buna göre maksimum metal oranı (Ni/Co) 1/4 olan değerdir. Amaç kısa sürede çok hidrojen elde etmek olduğu için bundan sonraki çalışmalarda optimum metal (1/4) oranı kullanılmış. (25 mg katalizör, 30°C'de, 10 mL çözelti, %2.5 NaOH, % 2 NaBH<sub>4</sub>) şartlarında çalışılmış.

### 3.4 NaOH Konsantrasyonunun Etkisi

NaBH<sub>4</sub>, sulu ortamda kendiliğinden bozularak H<sub>2</sub> gazını açığa çıkarmaktadır. NaBH<sub>4</sub> çözeltisini kararlı kılmak için çözelti ortamına NaOH ilave edilerek, OH<sup>-</sup> iyonların artımı ile çözeltinin pH değeri artmakta ve böylece bor hidrürlerin kendiliğinden bozunmaları engellenmektedir. NaOH kullanımının bir diğer önemli noktası katalizörün en yüksek etki gösterdiği çözelti derişimini yakalamaktır. Çalışmanın bu kısmında NaBH<sub>4</sub> tepkime hızının en iyi gerçekleştiği NaOH miktarı araştırılmıştır. Bu doğrultuda NaBH<sub>4</sub> çözeltisine farklı oranlarda NaOH katılarak, açığa çıkan H<sub>2</sub> hacminin değişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak araştırılmış ve ortaya çıkan sonuçlar Şekil 6 (a-b)'de gösterilmiştir.



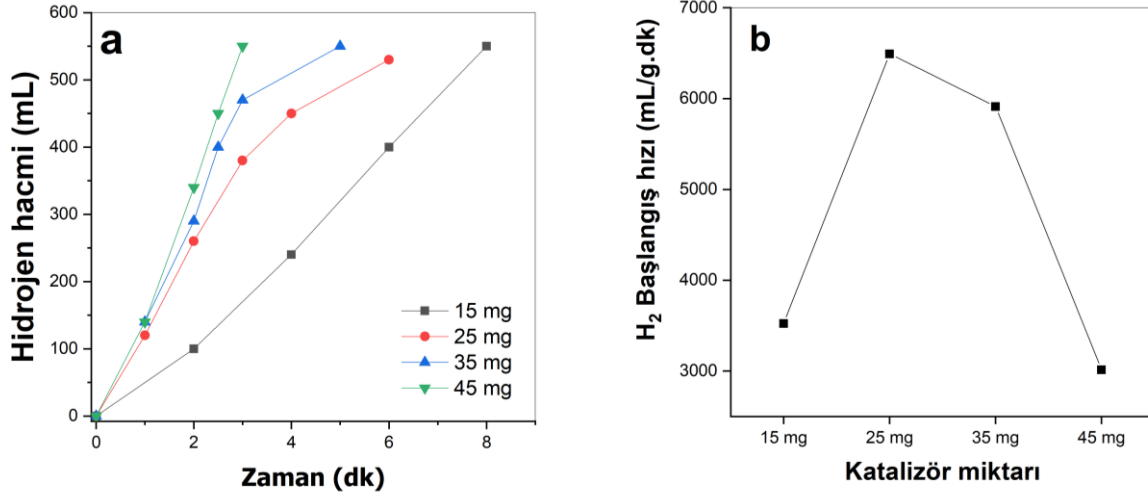
Şekil 6. Co-Ni-B katalizöründe farklı NaOH miktarlarında H<sub>2</sub> hacminin zamanla ve ilk hızlarının NaOH miktarına bağlı değişimi (a-b)

Şekil 6'de görüleceği gibi NaOH konsantrasyonu %0'den %2,5'e kadar yükselerek hidrojen üretim hızı optimum değere ulaşmış ancak daha yüksek NaOH konsantrasyonlarında ise tepkime hızı giderek azalmıştır. Bunun muhtemel nedeni, fazla NaOH miktarında çözeltinin yoğunluğu artırmakta buna bağlı olarak OH<sup>-</sup> iyonların hidroliz üzerinde bazik bir etki oluşturabileceği gibi, aşırı NaOH konsantrasyonu, NaBO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğünün azalmasına neden olmakta ve böylece çözünürlüğü düşen sodyum meta borat katalizörün aktif bölgelerine çökerek aktivitesini düşürmektedir. [36] Şekil 6 b'de de sodyum bor hidrür den hidrojen üretim hızları, NaOH konsantrasyonu %0'den %2,5'e kadar artımı ile artmış ve daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonlarda ise düşüşe geçmiştir. Her iki grafikte de Co-Ni-B katalizörü varlığında sodyum bor hidrür hidrolizi için optimum NaOH konsantrasyon değerinin %2,5 olduğu belirlenmiştir. Benzer araştırmalar da yakın sonuçlar elde edilmiş, NaOH konsantrasyonu ağırlıkça %4'ten %10'a çıktıkça, hidrojen üretim hızı hafif bir artış göstermektedir. Ancak NaOH konsantrasyonu ağırlıkça

%12'ye ulaştığında hidrojen üretim hızı düşüşe geçmiştir [26]. NaOH konsantrasyonu %0'dan %5'e çıktıkça katalizörün aktivitesi önemli ölçüde artmış ve bu artış ağırlıkça %5'ten sonra yavaşlamıştır [38].

### 3.5 Katalizör Miktarının Etkisi

NaBH<sub>4</sub> sulu çözeltilerinde kendiliğinden hidrolizi çok yavaştır. Tepkimenin kontrollü ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için etkili katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu sebeple harcanan katalizör miktarının araştırılması önemli bir etkidir. Farklı katalizör miktarı ile sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen sonuçlar Şekil 7 (a-b) 'de sunulmuştur.

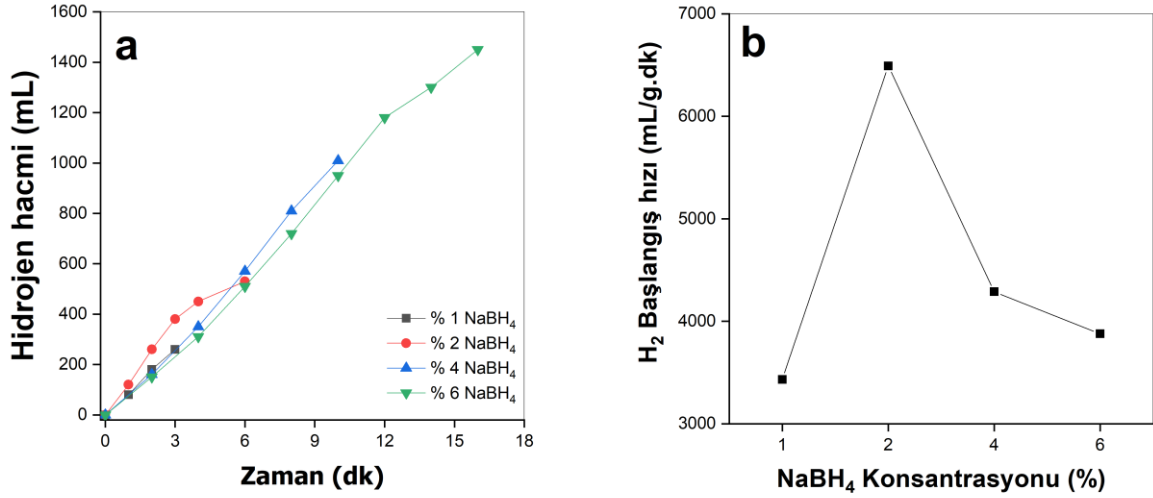


Şekil 7. Farklı katalizör miktarları ile NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde hidrojen hacminin zamanla ve ilk hızlarının Co-Ni-B miktarına bağlı olarak değişimi (a-b)

Şekil 7. (a)'de görüldüğü gibi, katalizör miktarına paralel olarak hidroliz reaksiyon hızı da artmaktadır. Örneğin; 15 mg. katalizör ve %2 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti hidrolizi 8 dakikada sonlanırken, 45 mg. katalizör ile 3 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak NaBH<sub>4</sub>'in hidroliz hızı katalizör miktarı artışı ile artmış ve daha kısa sürede tamamlanmıştır. Benzer çalışmalarda da katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı da artmıştır [36-38]. Şekil 7 (b)'de ise ilk hidrojen oluşum hızlarının katalizör miktarı ile değişimi verilmiş, katalizör miktarı arttıkça gaz üretim hızı önce artarak 25 mg katalizör ile azami değere ulaşmış, 35 mg kullanıldığında ise hidrojen üretim hızı sert bir şekilde düşüşe geçtiği görülmüştür. Bu durumun muhtemel sebebi, artan katalizör miktarına paralel olarak aktif bölgelerin sayısında meydana gelen artıştır; bununla birlikte, söz konusu aktif bölgelerin etkin kullanımı, reaksiyon ortamında bulunan diğer reaktif bileşenlerin konsantrasyonlarına da bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla gereğinden daha fazla miktarda katalizör kullanılması durumunda yine aktif bölgeler artmaktadır ancak bu aktif bölgeleri karşılayabilecek yeterli miktarda NaBH<sub>4</sub> olmadığından birim katalizör miktarı başına düşen üretim azalmaktadır. Diğer bir sebep de katalizör tek tabaka yerine tabakalar şeklinde üst üste binmesidir denebilir. [39-41].

### 3.6 NaBH<sub>4</sub> Miktarının Etkisi

NaBH<sub>4</sub> enerji taşıyıcı olarak, kullanılan miktarın hidroliz üzerindeki etkisini araştırmak önemli bir parametredir. NaBH<sub>4</sub> miktarının etkisi, 10 mL Çözelti, 30°C'de, %2,5 NaOH, 25 mg katalizör ve değişik miktarlarda NaBH<sub>4</sub> kullanılarak yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 8a'da gösterilmiştir.

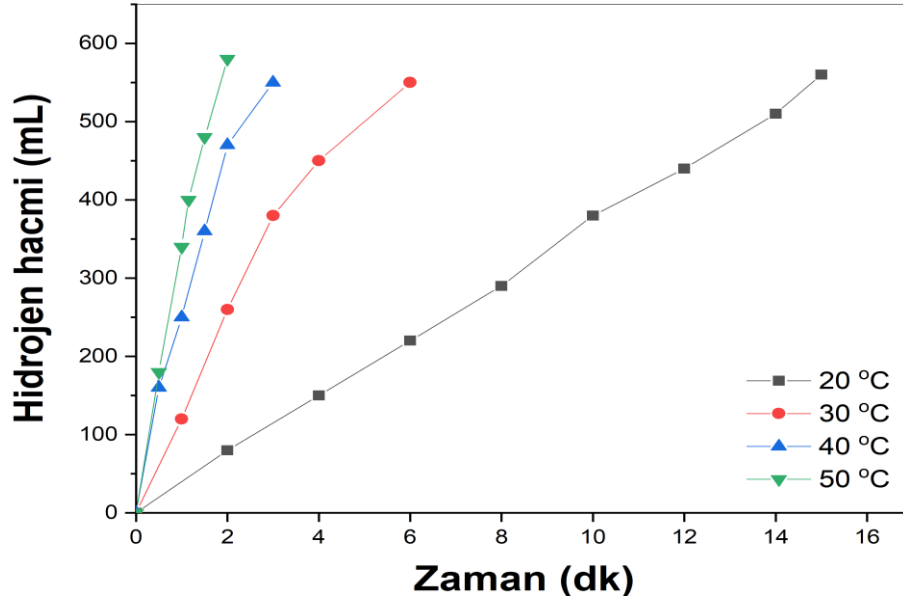


Şekil 8. Farklı NaBH<sub>4</sub> miktarlardaki çözeltilerin Co-Ni-B katalizör varlığında NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde meydana gelen H<sub>2</sub> hacminin zamanla ve ilk hızlarının Co-Ni-B miktarına bağlı değişim (a-b)

Şekil 8 (a ve b)'de çözeltideki NaBH<sub>4</sub> miktarı %1'den %2'ye geçişte tepkime hızı önce artmış ancak daha fazla NaBH<sub>4</sub> miktarının kullanılmasında ise düşüşe geçmiştir. Buna göre Co-Ni-B katalizörü varlığında hidroliz en aktif olduğu NaBH<sub>4</sub> miktarı, %2'lik durumdur. Çünkü %2'den %4'e geçerken sert bir düşüş olmuş, %4'ten %6'ya geçerken biraz artışla birlikte sabite yakın bir hal sergilemiştir. Daha fazla NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile hız düşüşünün muhtemel sebebi, tepkime esnasında oluşan sodyum meta boratın katalizörün aktif bölgelerinin kapatması veya çözelti ortamından NaBH<sub>4</sub> artıkça çözeltinin viskozitesinin de artması ile iyon geçişinin engellenmesinden kaynaklandığı olarak tahmin edilebilir. İkincisi %2 NaBH<sub>4</sub> varlığında katalizör miktarının aktif bölgelerin elverişli koşullarda faal olduğu, daha fazla miktarda NaBH<sub>4</sub> içeren çözeltiler için ise aktif kısımların ihtiyaca cevap veremediğinden kaynaklandığı söylenebilir. Konuyla ilgili olarak literatürde yapılan benzer araştırmalarda farklı sonuçlar rapor edilmiştir. Sodyum borhidrür konsantrasyonunun artırılmasıyla hidrojen hacimsel olarak artmasına rağmen hidrojen üretim hızında bir değişiklik olmadığı görülmüştür [37]. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu %1'den %5'e arttığında hidrojen üretim hızı da artmaktadır. Bununla birlikte, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu %5'ten %10'a arttığında oran neredeyse hiç değişmediği şeklinde rapor edilmiştir [14]. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu %1,5'ten %2,5'e artımı ile hidrojen üretim hızı arttığını daha yüksek artımlarda ise düşüğü görülmektedir [29,30].

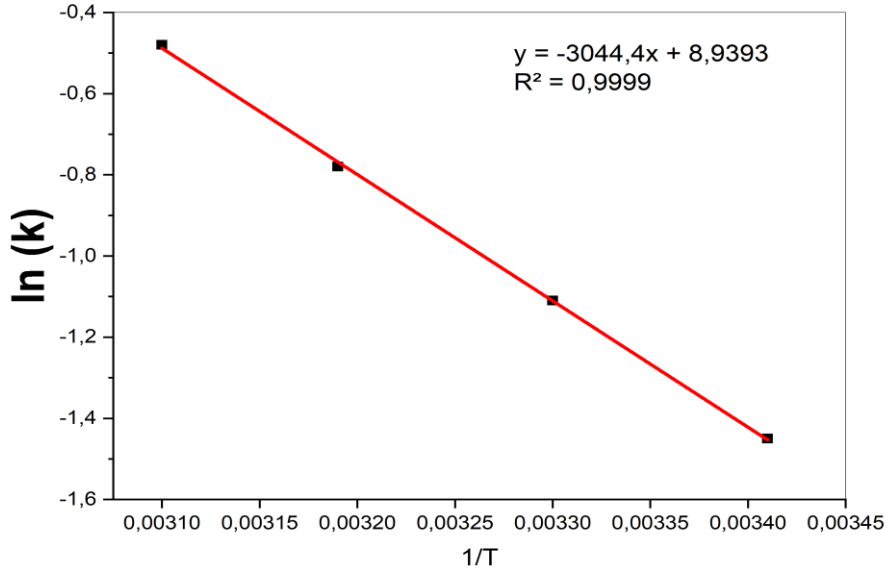
### 3.7 Sıcaklığın Etkisi

Hidroliz tepkimesinin gerçekleştiği ortam sıcaklığı mühim bir parametredir. 10 ml çözeltide %2 NaBH<sub>4</sub> ve 25 mg katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidrolizde oluşan H<sub>2</sub> gaz hacimlerin zamanla değişimi Şekil 9 (a) 'da verilmiştir.



Şekil 9. Değişen sıcaklıklarda NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde oluşan H<sub>2</sub> hacminin zamanla değişimi

Şekil 9 'de beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça tepkime süresi hızlı bir şekilde kısalmaktadır. Yani sıcaklığın NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Mesela, 20 °C 'de 15 dakika ve 50 °C 'de hidroliz reaksiyonu 2.15 dakikada sonlanmış olması, ayrıca 30 °C 'de 6491.6 mL/g.dk iken 50°C'ise 16729.2 mL/g.dk olması da gösterilebilir. Diğer parametrelerde 30°C'de çalışılmış, bu bölümde sıcaklık etkisini test etmek için farklı (20, 30, 40 ve 50°C) sıcaklıklar denenmiştir. Bir çalışmada sıcaklık arttıkça hidroliz süresi arttığı şeklinde rapor edilmiş [31]. Co-Cu katalizörü kullanılırken sıcaklık artışı olumlu netice vermezken bu çalışmada Co-Ni-B katalizöründe sıcaklık H<sub>2</sub> üretim hızını artırmış ve olumlu sonuç vermiştir.



Şekil 10. Ln k' ya karşı 1/T grafiği

### 3.8 NaBH<sub>4</sub> Hidroliz Kinetiği ve Reaksiyon Hız Mertebesi

CoNi-B katalizörü ile NaBH<sub>4</sub> tepkime kinetiği için hız mertebesi ve değişik sıcaklıklardaki tepkime hız sabitlerinin tespit edilmesi endüstriyel çalışmalar için önemli bir faktördür. Bu sebeple Şekil 9’de sabit katalizör, NaOH, NaBH<sub>4</sub> miktarları ve değişen sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerini kullanarak n. derecede bir kinetik model kullanılmıştır. Regresyon hız mertebesi 0,9 olarak hesaplanmış ve oluşan doğru denklemlerin hassasiyeti, regresyon kat sayısı ile çözülmüş. Elde edilen bu doğruların eğim değerinden yararlanılarak her bir sıcaklığa ait hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi ile yani lnk’ ya karşı 1/T’nin sonuçları Şekil 10’da gösterilmiştir. Şekil 9’de verilen doğruların eğiminden NaBH<sub>4</sub> hidrolizine ait tepkimenin aktivasyon enerjisi 22.850 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, kimyasal bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerjidir. Bu enerji “katalizörler” tarafından düşürülerek tepkimenin hızlanması sağlamaktadır. Bu hesaplamalar aşağıdaki denklemlerden elde edilmiştir.

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right) = kt \quad (2)$$

$$1/C_A^{n-1} = (n-1) kt + 1/C_{A0}^{n-1} \quad (3)$$

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (4)$$

Tablo 1. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi için hazırlanan farklı katalizörlerin katalitik performans karşılaştırması

Katalizör	Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	HÜH hızı (mL.dk <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> )	Referans
Co-Ni-B	303	34	1175	(7)
Co-Cu-B	303	30	2110	(13)
Co-Mo-B	303	39	2785	(15)
Co-Ni-P-B/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	49	5600	(9)
Co-Fe-B	298	30	4310	(28)
Co-Cu-B	303	52	3554	(30)
Ni-Co-B	303	33	6400	(33)
Co-Ni-P-B	303	53	2172	(35)
Co-B/Zeolite	323	45	1732	(38)
Co-Ni-B	303	23	6492	<b>Bu çalışma</b>

## 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada bor hidrürlerin hidrolizinden kısa sürede temiz enerji kaynağı olan hidrojeni elde etmek için ucuz maliyetli ve etkili katalizör tasarlamak ve üretmek amaçlanmıştır. Bunun için Co-Ni-B katalizörünü etanol ve su ortamında sentezleyerek NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde çözücü etkisi araştırılmış. Katalizör oda koşullarında etanol ve su ortamında kimyasal indirgeme ve çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve katalitik performansları NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde karşılaştırılmıştır. Etanol ortamında üretilen Co-Ni-B katalizörünün çok daha iyi bir performans sergilediği gözlemlenmiştir. (Şekil 4) Daha sonra en uygun Co/Ni metal oranı için, sabit Ni miktarına karşı Co miktarını farklılaştırılarak maksimum değer (1/4) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5 (a-b) NaOH ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonları, katalizör miktarı ve sıcaklığın etkisi gibi parametreler, sodyum bor hidrür hidrolizinde hidrojen üretim yeteneği ve kinetik davranışlar, katalitik aktiviteler ölçülerek belirlenmiştir. Buna göre NaOH kütlege % (0- 7.5) değerleri arasında araştırılmış, NaOH artışı ile hidroliz hızı önce arttığını %2,5’te azami değere ulaştığı, daha yüksek miktarların kullanımı ile hızın düşüşe geçtiğini gözlemlenmiştir. NaBH<sub>4</sub> ağırlıkça % (1,2,4 ve 6), kullanılmış. %1’den %2’e çıktığında hidroliz hızı başta arttığını daha yüksek miktarlarda ise düştüğü ve hidroliz süresinin uzadığı tespit

edilmiştir. Katalizör miktarı (15, 20, 25 ve 35 mg) artışı ile hidroliz tepkime hızının arttığını ve sürenin kısaldığı belirlenmiş, aynı şekilde sıcaklığın (20, 30, 40 ve 50 °C) hidroliz hızı üzerinde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlarla 30 °C’de ve 25 mg katalizör miktarı ile gaz üretim hızı 6491.6 ml/g.dk iken aynı koşullarda sıcaklık 50°C’de 16729.2 mL/g.dk olduğu anlaşılmıştır. Aktivasyon enerjisi 22.85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu performans, B-1 iyonlarının Co ve Ni metallerinin aktif bölgelerine geçişine ve kütle aktarımına atfedilebilir iki adi metalin kullanımı ile yüksek hidrojen üretim hızı sağlayan kullanışlı katalizörler üretildiğine göstermektedir. Tablo 1’de sunulan benzer çalışmalar göz önüne alındığında, geliştirilen katalizörün son dönemde rapor edilen çalışmalarda katalizörlere kıyasla üstün katalitik aktivite sergilemesi, araştırmanın önemini ortaya koymaktadır [7,9,35]. Sonuç olarak, etanol ortamında sentezlenen Co-Ni-B katalizörünün, alkali bor hidrürlerden hidrojen üretiminde gösterdiği yüksek katalitik aktivite, uygun maliyet ve sürdürülebilir potansiyel özellikleriyle, bu alandaki gelecek çalışmalara kayda değer katkı sağlayabileceği öngörülmektedir.

## 5. TEŞEKKÜR BÖLÜMÜ

Bu çalışma, Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından 2020 SİÜ EĞT.004 projesiyle desteklenmiştir.

## REFERANSLAR

- [1] Ö. Metin, Ş. Şahin, and S. Özkar, “Water-soluble poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium (0) and palladium (0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia–borane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6304–6313, 2009.
- [2] M. S. İzgi, Ö. Şahin, E. Onat, and S. Horoz, “Effect of co-B catalyst synthesized in methanol on the hydrolysis of sodium borohydride,” *J. Inst. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 4, pp. 151–160, 2017.
- [3] F. A. Celik et al., “Hydrogen production mechanism and catalytic productivity of Ni-X@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (X = precious and non-precious promoter metals) catalysts from KBH<sub>4</sub> hydrolysis under stress loading and atmospheric pressure: Experimental analysis and molecular dynamics approach,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 149, no. 111582, 2024.
- [4] J.-X. Kang, T.-W. Chen, D.-F. Zhang, and L. Guo, “PtNiAu trimetallic nanoalloys enabled by a digestive-assisted process as highly efficient catalyst for hydrogen generation,” *Nano Energy*, vol. 23, pp. 145–152, 2016.
- [5] U. Bhattacharai, T. Maraseni, and A. Apan, “Assay of renewable energy transition: A systematic literature review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 833, p. 155159, 2022.
- [6] Y. Bu et al., “Catalytic hydrogen evolution of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis by cobalt nanoparticles supported on bagasse-derived porous carbon,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 11, no. 12, p. 3259, 2021.
- [7] N. Patel, R. Fernandes, and A. Miotello, “Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution,” *J. Catal.*, vol. 271, no. 2, pp. 315–324, 2010.
- [8] S. S. Muir and X. Yao, “Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 5983–5997, 2011.
- [9] L. Wang, Z. Li, Y. Zhang, T. Zhang, and G. Xie, “Hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using electroless-deposited Co–Ni–W–P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalysts,” *J. Alloys Compd.*, vol. 702, pp. 649–658, 2017.
- [10] F. Wang, Y. Zhang, Y. Luo, Y. Wang, and H. Zhu, “Preparation of dandelion-like Co–Mo–P/CNTs–Ni foam catalyst and its performance in hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 55, pp. 30443–30454, 2020.

- [11] E. Onat, M. S. İzgi, Ö. Şahin, and C. Saka, "Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 141, p. 110704, 2024.
- [12] H. J. Kim et al., "Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 22, pp. 12239–12245, 2010.
- [13] A. Kantürk Figen, "Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co–B, Ni–B, Cu–B) under different hydrolysis conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9186–9197, 2013.
- [14] Ö. Şahin, D. Kiliç, and C. Saka, "Hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with a bimetallic solid-state Co-Fe complex catalyst," *Sep. Sci. Technol.*, 2015.
- [15] Y. Wei et al., "Hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using a dandelion-like Co–Mo–B catalyst supported on carbon cloth," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 9945–9951, 2017.
- [16] E. Onat, S. Ekinci, Ö. Şahin, and M. S. İzgi, "Effective and environmentally friendly Co nanocatalyst on sodium borohydride hydrolysis in different solvents," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 142, pp. 864–874, 2025.
- [17] E. Onat, F. A. Celik, E. Karabulut, and M. S. İzgi, "High availability and outstanding catalytic activity in sodium borohydride hydrolytic dehydrogenation of CQD/GO@Co catalyst by green synthesis: Experimental and computational perspective," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 83, pp. 903–915, 2024.
- [18] N. Patel and A. Miotello, "Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 3, pp. 1429–1464, 2015.
- [19] E. Onat, "Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride," *Synth. Met.*, vol. 306, p. 117621, 2024.
- [20] M. S. İzgi, E. Onat, H. Ç. Kazici, and Ö. Şahin, "Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma," *Energy Sources Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 45, no. 3, pp. 8271–8284, 2023.
- [21] E. Onat, M. S. İzgi, Ö. Şahin, and S. Ekinci, "Enhanced hydrogen production from sucrose-derived carbon quantum dots-supported Ru catalysts: A comparative study of KBH<sub>4</sub> and NaBH<sub>4</sub> hydrolysis," *Renew. Energy*, vol. 254, p. 123692, 2025.
- [22] G. Bozkurt, A. Özer, and A. B. Yurtcan, "Hydrogen generation from sodium borohydride with Ni and Co based catalysts supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 49, pp. 22205–22214, 2018.
- [23] Y. Wei et al., "Fast hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis catalyzed by nanostructured Co–Ni–B catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 9, pp. 6072–6079, 2017.
- [24] M. H. Loghmani and A. F. Shojaei, "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co–La–Zr–B nanoparticles as novel catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10470–10478, 2013.
- [25] Y. Zhao et al., "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution on Co–Mo–Pd–B amorphous catalyst with efficient catalytic properties," *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 120–126, 2012.
- [26] L. Wang, Z. Li, P. Zhang, G. Wang, and G. Xie, "Hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using Co–Ni–Mo–P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 3, pp. 1468–1476, 2016.

- [27] S. Ekinci and E. Onat, "A novel and highly active Co-Cr@Perlite/GO catalyst for sustainable hydrogen production via potassium borohydride hydrolysis," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 39, no. 8, 2025.
- [28] Y. P. Wang et al., "Ultrafine amorphous Co-Fe-B catalysts for the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution to generate hydrogen for PEMFC," *Fuel Cells (Weinh.)*, vol. 10, no. 1, pp. 132–138, 2010.
- [29] M. S. İzgi, O. Baytar, Ö. Şahin, and H. Ç. Kazıcı, "CeO<sub>2</sub> supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 34857–34866, 2020.
- [30] Y. Wang et al., "Cobalt-copper-boron nanoparticles as catalysts for the efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9845–9853, 2020.
- [31] E. Onat, S. Horoz, Ö. Şahin, and M. S. İzgi, "Revolutionary carbon quantum dot supported-Co catalyst for record-breaking hydrogen production rate," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 61, no. 1, pp. 117–126, 2025.
- [32] Ö. Şahin, M. S. İzgi, S. Tayboğa, and H. Ç. Kazıcı, "Effect of plasma pretreatment of Co-Cu-B catalyst on hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 133, no. 2, pp. 851–861, 2021.
- [33] J. Guo, Y. Hou, B. Li, and Y. Liu, "Novel Ni-Co-B hollow nanospheres promote hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 15245–15254, 2018.
- [34] Y. Liang, P. Wang, and H.-B. Dai, "Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe-Co-B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 491, no. 1–2, pp. 359–365, 2010.
- [35] Y. Wang et al., "Hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using nanostructured Co-Ni-P catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 26, pp. 16529–16537, 2017.
- [36] X.-L. Ding, X. Yuan, C. Jia, and Z.-F. Ma, "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11077–11084, 2010.
- [37] A. A. Vernekar, S. T. Bugde, and S. Tilve, "Sustainable hydrogen production by catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using recyclable Co-Co<sub>2</sub>B and Ni-Ni<sub>3</sub>B nanocomposites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 327–334, 2012.
- [38] İ. Kıpçak and E. Kalpazan, "Efficient and stable co-B catalyst supported on natural zeolite for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution," *Catal. Lett.*, vol. 154, no. 9, pp. 5006–5021, 2024.
- [39] Ö. Şahin, S. Ekinci, M. S. İzgi, and E. Onat, "Effect of different solvents on hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride with a new and active Ni-based catalyst synthesized by green synthesis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 143, pp. 1098–1107, 2025.
- [40] E. Onat and S. Ekinci, "Study of the sodium borohydride hydrolysis reaction's performance via a kaolin-supported Co-Cr bimetallic catalyst," *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.*, vol. 24, no. 5, pp. 1061–1070, 2024.
- [41] S. Ekinci and E. Onat, "Activated carbon assisted cobalt catalyst for hydrogen production: synthesis and characterization," *Balıkesir Üniv. Fen Bilim. Enst. Derg.*, vol. 26, no. 2, pp. 455–471, 2024.