

Potasyum Borhidrür Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Co-Mn-B Katalizörün Etkinliğinin İncelenmesi

Orhan Baytar^{1*}, Ömer Şahin², Halil Demir¹, Sinan KUTLUAY², Mehmet Sait İzgi¹

¹Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

*(orhanbaytar@siirt.edu.tr)

Özet – Hidrojen üretimi için yüksek aktiviteye sahip uygun maliyetli katalizörlerin geliştirilmesi, hidrojenle çalışan portatif uygulamalar için oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmada, kimyasal indirgenme ve çöktürme metoduyla sentezlenmiş Co-Mn-B katalizörü kullanılarak KBH₄'ün katalitik hidrolizi incelenmiştir. Sentezlenen Co-Mn-B katalizörün karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını kırınımı (XRD) cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinde; KOH ve KBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinin Co-Mn-B katalizörü ile bozunma kinetiğinin derecesinin 0,7 olduğu ve aktivasyon enerjisinin 27,23 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar KBH₄ kullanılan PEMFC sistemlerinin mobil uygulamaları için Co-Mn-B katalizörün kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler – Potasyum Borhidrür, Hidroliz, Hidrojen, Co-Mn-B

I. GİRİŞ

Ekonominin hızla gelişmesiyle birlikte, giderek artan ciddi enerji krizi ve çevre sorunları nedeniyle düşük maliyetli, yüksek verimli ve çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması büyük ilgi görmektedir [1, 2]. Son zamanlarda hidrojen, çevre dostu ve son derece yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle fosil kaynaklardan (örneğin petrol, kömür ve doğal gaz) hidrokarbon yakıtlara en yüksek potansiyele sahip alternatif enerji kaynaklarından biri olarak kapsamlı bir şekilde kabul edilmektedir [3].

Hidrojen, düşük emisyon ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajları nedeniyle en umut verici yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir [3, 4]. Bu avantajlara rağmen, hidrojenin depolanması ve taşınması, büyük ölçekli uygulamalar için hala

bazı sorunlar vardır. Genellikle hidrojen, yüksek basınçlı gaz veya sıvılaştırılmış gaz formlarında depolanır ve taşınmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin ekipman için aşırı gereksinimleri vardır [5, 6].

Birçok hidrojen depolama teknolojisi olmasına rağmen, güvenlik ve ekonomik problemler hidrojenin yaygın olarak kullanılmasına engel teşkil etmektedir. Hidrojenin kimyasal bileşiklerde depolanması kullanılabilir başka bir yöntemdir. Hidrojenin depolanabileceği birçok bileşik vardır (LiBH₄, KBH₄, NaBH₄, NH₃BH₃, N₂H₄BH₃ vb.) [7, 8]. Bu kimyasallardan NaBH₄ ve KBH₄, kolayca ayıklandıkları için iyi kaynaklardır. Kimyasal bileşiklerin hidrojenin depolanması güvenlik açısından çok avantajlıdır ve enerjinin kayıpsız depolanmasını sağlar. Ayrıca, KBH₄, NaBH₄'ten daha iyi higroskopik özelliklere sahiptir

ve potansiyel reaktör tasarımı için önemli olabilecek hidroliz işlemi sırasında daha az ısı yayar [9, 10].

Bu çalışmada, KBH₄ hidrolizi için kimyasal çöktürme yöntemiyle Co-Mn-B katalizörü sentezlenmiştir. Co-Mn-B katalizörü KBH₄ hidrolizinde aktif olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Potasyum borhidrürün Co-Mn-B katalizörü varlığındaki hidroliz aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Malzeme

Çalışma kapsamında kullanılan bütün kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmada deiyonize saf su kullanılmıştır.

Katalizör Sentezlenmesi

Co-Mn-B katalizörü NaBH₄ indirgeyicisi kullanılarak kimyasal indirgenme ve çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Co-Mn-B katalizörün sentezlenmesinde; 0,01 mol CoCl₂.6H₂O ve 0,09 mol (CH₃COO)₃Mn.2H₂O 50 mL saf suda ultrasonik ses banyosunda çözündürüldü. Daha sonra metal karışımını buz banyosunda sıcaklığı 0-5 °C olacak şekilde ve indirgenme işlemi boyunca da buz banyosunda bekletildi ve daha sonra 0,5 mol NaBH₄ 50 mL saf su içinde çözündürüldü ve metal karışımın üzerine azot atmosferi altında damla damla eklenerek metallerin indirgenmesi sağlandı. Sentezlenen katalizör süzülerek saf su ve etanol ile yıkandı ve elde edilen katalizör azot ortamında 110 °C'de 6 saat boyunca kurutuldu. Sentezlenen Co-Mn-B katalizörü KBH₄ hidrolizinde kullanılmak için kapalı bir kaptaki azot ortamında muhafaza edildi.

Katalizör Karakterizasyonu

Co-Mn-B katalizörün karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL 6510) ve Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510) ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDX analizleri yapılmadan önce numuneler Au ile kaplanmıştır X-ışını kırınımı (XRD) (TruSpec Micro) kullanılarak Cu-K α radyasyonu ile numunelere uygulandı ve 2 θ değerleri 10° ve 80° olacak şekilde dakikada 1 derece hızla her numune tarandı.

Katalizör Etkinliğinin Belirlenmesi

Potasyum borhidrür hidrolizi 30 °C de 10 mL çözelti, % 2 KBH₄'lik ve 40 mg katalizör varlığında gerçekleştirildi ve açığa çıkan hidrojen dereceli mezürde biriktirildi. Hidrojen hacmi kümülatif olarak belirlenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinde KOH konsantrasyonu (% 1, % 2.5, % 5 ve % 7.5), KBH₄ konsantrasyonu (% 1, % 2, % 3 ve %4), katalizör miktarı (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) ve sıcaklık (30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C) parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Potasyum borhidrür hidroliz kinetiği n. derece kinetik model ile tespit edilmiştir (Eşitlik 1).

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt \quad 1$$

Eşitlik 1'de C_A ve C_{A0} sırasıyla potasyum borhidrürün t anındaki ve başlangıç konsantrasyonu ve k hız sabitidir. Eşitlik 1'de n belirlenirken deneme yanılma yöntemiyle tespit edildi. Deneme yanılma yönteminde R² değeri en yüksek oluncaya kadar n' değer verilmektedir. Her bir sıcaklık için hız sabiti tespit edildi.

Eşitlik 1'de her bir sıcaklık için bulunan hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliğiyle (Eşitlik 2) potasyum borhidrür hidrolizinin aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

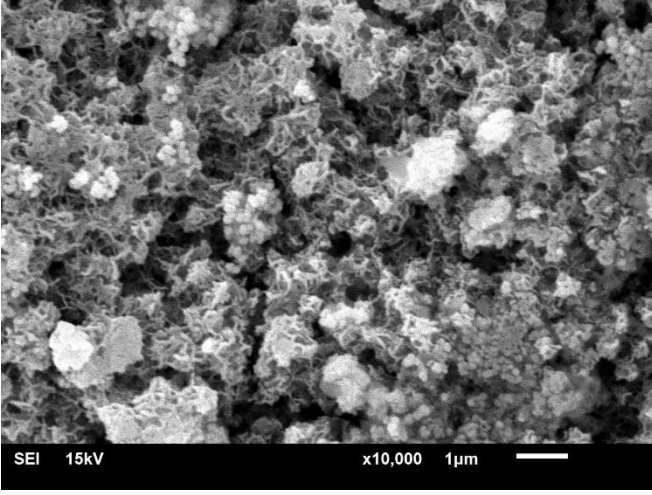
$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad 2$$

Eşitlik 2 doğrusallaştığında Eşitlik 3 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad 3$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

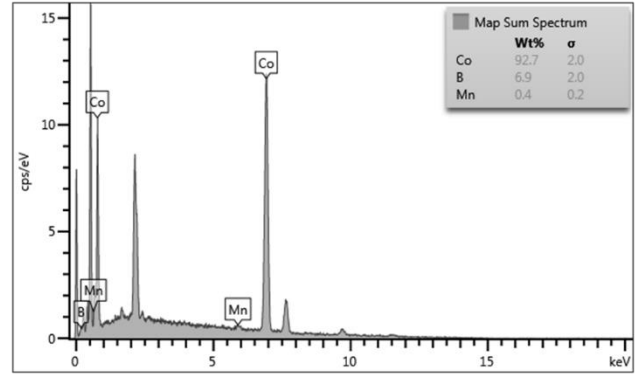
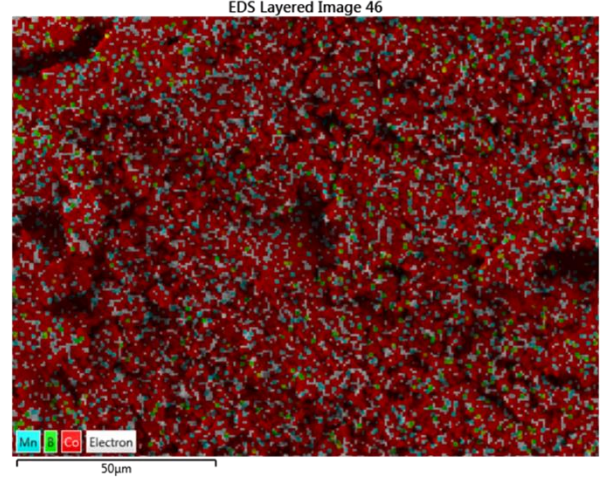
Co-Mn-B katalizörün morfolojik yapısının belirlenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiş ve görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Co-Mn-B katalizörün SEM görüntüsü

Şekil 1'den Co-Mn-B katalizörün gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Co-Mn-B katalizörün daha çok örgü yapıya sahip olduğu Şekil 1'den görülmektedir. Co-Mn-B katalizörün aglomere olduğu Şekil 1'den görülmektedir. Co-Mn-B katalizörün aglomere olması onun katalizör aktivitesini artırmaktadır[11]. Aglomerizasyon her ne kadar katalizörün yüzey alanını azaltsada gözenekli bir yapının oluşmasına neden olduğu ve bunun sonucundan da katalizör aktivitesinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

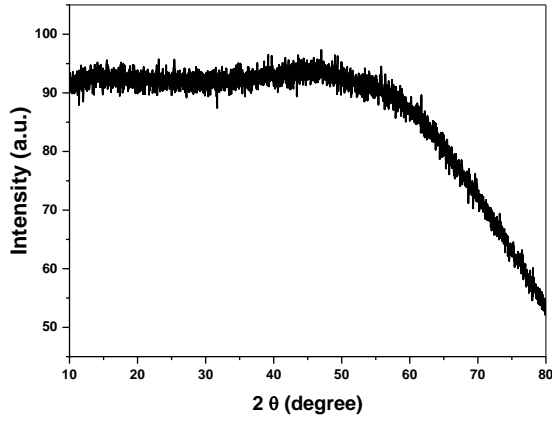
Co-Mn-B katalizörün bileşiminin nitel ve nicel analiz için EDX analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2: Co-Mn-B katalizörün EDX sonucu

Şekil 2'den görüldüğü gibi Co-Mn-B katalizörü başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Şekil 2'deki 0,6 KeV ve 7 KeV karakteristik spektral pikler Co varlığını ve 0,5 KeV ve 5,8 KeV karakteristik spektral pikler Mn varlığını ve 0.2 KeV karakteristik spektral pik B varlığını göstermektedir. Şekil 2'den Co-Mn-B katalizörün saf bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

Co-Mn-B katalizörün yapısının aydınlatılması için XRD analizi gerçekleştirilmiş ve sonuç Şekil 3'te verilmiştir.

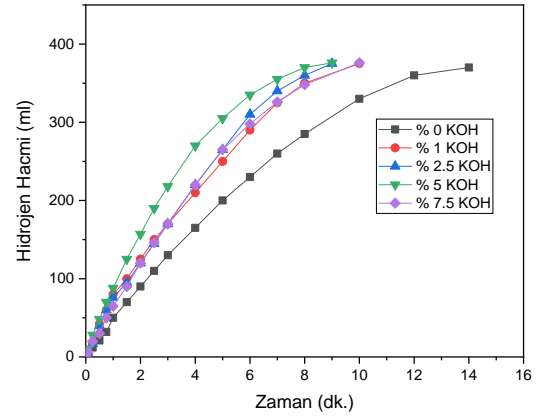


Şekil 3: Co-Mn-B katalizörün X-Işını kırınımı

Şekil 3'ten Co-Mn-B katalizörünün amorf yapıda olduğu görülmektedir. Yuan ve ark. sodyum borhidrür hidrolizi için ürettikleri Co-Mn-B katalizörü için benzer XRD sonuçları bulmuşlardır [12]. Kazıcı ve ark. amonyum bor hidrür metnalozu için sentezledikleri Co-Mn-B katalizörü için aynı benzer XRD sonuçları bulmuşlar [13]. Obi ve ark. da amorf yapıda Co-Mn-B sentezlemişlerdir [14].

Potasyum borhidrür Hidrolizi

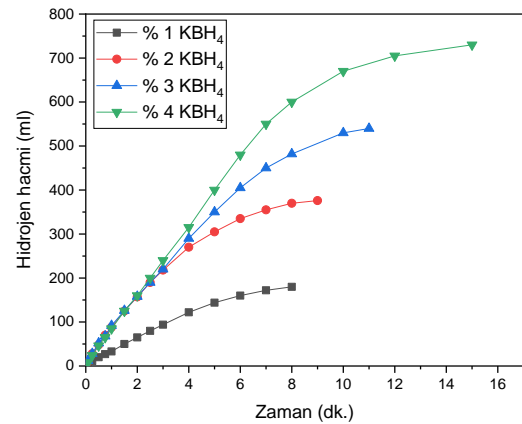
Potasyum borhidrür çözelti ortamında olduğunda az da olsa kendi kendine hidrolizi gerçekleşmektedir. Ancak bazik ortamda potasyum borhidrür kararlı olmaktadır. Bundan dolayı potasyum borhidrür hidrolizinde KOH konsantrasyonu önem arz etmektedir. Potasyum borhidrür hidrolizinde KOH konsantrasyonu etkisi; 30 °C ortam sıcaklığı, % 2 KBH_4 ve 40 mg Co-Mn-B katalizör şartlarında incelenmiş ve açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4: Potasyum borhidrür hidrolizine KOH konsantrasyonu etkisi

Şekil 4'ten KOH konsantrasyonunun % 0'den % 5'e arttığında potasyum borhidrürün hidroliz hızının arttığı ve KOH konsantrasyonu % 7,5 olduğunda ise potasyum borhidrürün hidroliz hızının azaldığı görülmektedir. KOH konsantrasyonu % 7,5 olduğunda çözelti ortamında fazla miktarda bulunan OH^- iyonları katalizör ile KBH_4 arasında sterik etki yaptığı ve dolayısıyla KBH_4 hidroliz hızının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Potasyum borhidrürün hidrolizinde diğer parametrelerin etkisi incelenirken % 5 KOH konsantrasyonunda incelenmiştir.

Potasyum borhidrür hidrolizine KBH_4 konsantrasyonu etkisi; 30 °C ortam sıcaklığı, % 5 KOH ve 40 mg Co-Mn-B katalizör şartlarında incelenmiş ve açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 5'te verilmiştir.

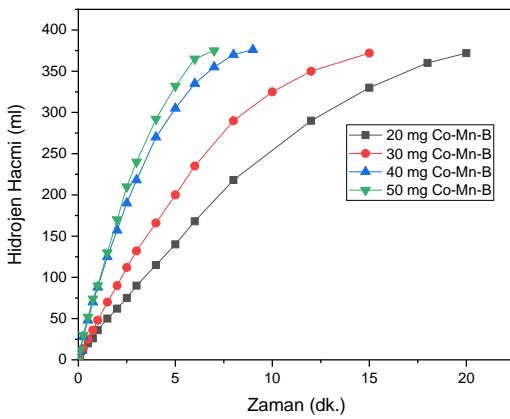


Şekil 5: Potasyum borhidrür hidrolizine KBH_4 konsantrasyonu etkisi

Potasyum borhidrürün hidrolizinde KBH_4 konsantrasyonu incelendiğinde artan KBH_4 konsantrasyonu ile birlikte katalizörün aktivitesi daha da arttığı Şekil 5'ten görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni artan KBH_4 konsantrasyonuna rağmen katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tamamen işgal edilmediğinden olduğu düşünülmektedir. Şekil 5'den KBH_4 konsantrasyonu %1'den %2'ye arttığında hidroliz hızının aniden arttığı diğer KBH_4 konsantrasyonlarda ise yavaş arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni artan KBH_4 konsantrasyonu çözeltinin viskozitesini artırır ve bunun sonucunda da KBH_4 katalizör yüzeyine transfer hızı azalmasına neden olmaktadır[15]. Bu nedenden dolayı katalizör etkinliği tespit edilirken KBH_4 konsantrasyonu % 2 kullanılmıştır.

Bu sonuçlara göre sentezlenen Co-Mn-B katalizörün aktivitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Potasyum borhidrürün endüstriyel uygulamalar için katalizör miktarı büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle potasyum borhidrür hidrolizinde katalizör miktarı etkisi incelenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizine katalizör miktarı etkisi; 30 °C ortam sıcaklığı, % 5 KOH ve % 2 KBH_4 konsantrasyonu şartlarında incelenmiş ve açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 6'da verilmiştir.

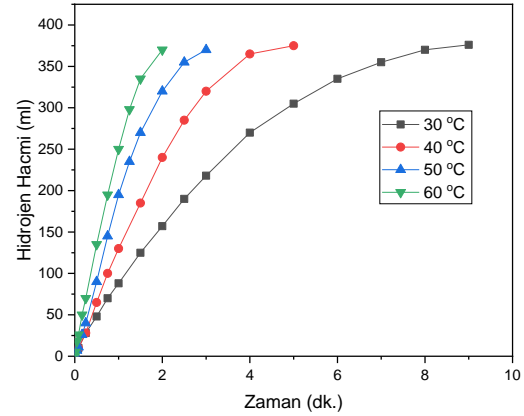


Şekil 6: Potasyum borhidrür hidrolizine katalizör miktarı etkisi

Şekil 6'dan artan katalizör miktarıyla birlikte potasyum borhidrür hidroliz hızının da arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte katalizör yüzeyindeki aktif bölge sayısı da artmış olmasıdır. Bunun

sonucunda potasyum borhidrürün hidroliz hızı artış göstermektedir.

Potasyum borhidrür hidrolizine sıcaklığın etkisi; % 5 KOH, 40 mg katalizör miktarı % 2 KBH_4 konsantrasyonu şartlarında incelenmiş ve açığa çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 7'de verilmiştir.

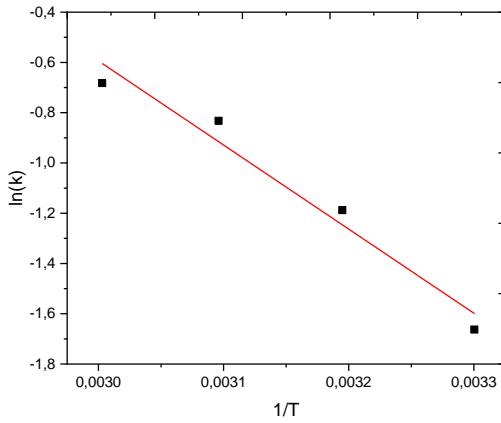


Şekil 7: Potasyum borhidrür hidrolizine sıcaklığın etkisi. Şekil 7'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça potasyum borhidrürün hidroliz hızı da artmaktadır. Şekil 7'de 30 °C de %2 KBH_4 hidrolizi 9 dakikada biterken 60 °C de ise 2 dakikada bittiği görülmektedir. Sıcaklığın 30 °C'den 60 °C'ye artması potasyum borhidrürün hidroliz hızını yaklaşık olarak beş kat artırmıştır. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklıkla birlikte çözelti ortamında bulunan potasyum borhidrür moleküllerin katalizörün yüzeyine difüzyonu arttığı bu da hidrolizi hızlandırıldığı düşünülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda potasyum borhidrürün hidrolizinin incelenmesinin temel nedeni her bir sıcaklık için hız sabitinin belirlenmesi ve potasyum borhidrür hidrolizinin Co-Mn-B katalizörü varlığında gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisinin tespit edilmesidir. Potasyum borhidrürün hidroliz kinetiği Eşitlik 1'e göre belirlenmiş ve her sıcaklık için elde edilen hız sabiti ve potasyum borhidrürün hidroliz kinetik derecesi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Potasyum borhidrür hidrolizinin kinetik derecesi ve hız sabitleri (Kinetic order and rate constants of potassium borohydride hydrolysis)

Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k (mLg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	n. derece
30	0,1896	0,7
40	0,3049	0,7
50	0,4351	0,7
60	0,5056	0,7



Şekil 8: Arrhenius grafiği (Arrhenius graph)

Eşitlik 3'e göre çizilen $\ln(k)-1/T$ grafiğinden (Şekil 8) elde edilen doğrunun eğiminden KBH_4 'ün Co-Mn-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 27,23 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin çok düşük olduğu ve bu değer katalizörün aktivitesinin çok yüksek olduğunun bir göstergesidir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, potasyum borhidrürün hidrolizinde kullanılmak için kimyasal indirgenme ve çöktürme yöntemiyle Co-Mn-B katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM, EDX ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerine göre Co-Mn-B katalizörün aglomere olduğu tespit edilmiş ve bu aglomerizasyonunda aktivasyonu arttırdığı tespit edilmiştir. EDX sonuçlarına göre Co-Mn-B katalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiği tespit edilmiştir. XRD sonuçlarından Co-Mn-B katalizörünün amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinde Co-Mn-B katalizörü kullanılması; KOH konsantrasyonu, KBH_4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Potasyum

borhidrür hidrolizinin %5 KOH konsantrasyonu varlığında daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinin artan KBH_4 konsantrasyonu ile arttığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla potasyum borhidrür hidroliz hızının arttığı ve aynı şekilde katalizör miktarıyla birlikte hidroliz hızının da arttığı tespit edilmiştir. Potasyum borhidrür hidrolizinin Co-Mn-B katalizörü ile bozunma kinetiğinin 0,7 dereceden olduğu ve aktivasyon enerjisinin 27,23 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar KBH_4 kullanıldığı PEMFC sistemlerinin mobil uygulamaları için Co-Mn-B katalizörün kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Teşekkürler

Bu çalışma, Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2018-SİÜMÜH-037

KAYNAKLAR

1. He, T., et al., *Hydrogen carriers*. Nature Reviews Materials, 2016. **1**(12): p. 1-17.
2. Li, Z. and Q. Xu, *Metal-nanoparticle-catalyzed hydrogen generation from formic acid*. Accounts of Chemical Research, 2017. **50**(6): p. 1449-1458.
3. Şahin, Ö., et al., *Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with Ni (0) catalyst in dielectric barrier discharge method*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014. **36**(17): p. 1886-1894.
4. Abe, J.O., et al., *Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation*. International journal of hydrogen energy, 2019. **44**(29): p. 15072-15086.
5. Moradi, R. and K.M. Groth, *Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(23): p. 12254-12269.
6. Baytar, O., et al., *Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions*. Dig J Nanomater Biostruct, 2019. **14**(3): p. 673-681.
7. Salih Keskin, M., Ö. Şahin, and S. Horoz, *Efficiency of TiO₂-supported Ni-Mo-Ru-B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis*. Journal of the Australian Ceramic Society, 2022: p. 1-7.
8. Fangaj, E. and A.A. Ceyhan, *Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(35): p. 17104-17117.

9. Şahin, Ö., et al., *Hydrogen generation from NaBH₄ solution with the high-performance Co (0) catalyst using a cold plasma method*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014. **36**(14): p. 1578-1587.
10. Ceyhan, A.A., S. Edebali, and E. Fangaj, *A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(60): p. 34761-34772.
11. Ghidan, A.Y., T.M. Al-Antary, and A.M. Awwad, *Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum peels extract: Effect on green peach Aphid*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2016. **6**: p. 95-98.
12. Yuan, X., et al., *Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt–Manganese–Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution*. international journal of hydrogen energy, 2012. **37**(1): p. 995-1001.
13. Kazıcı, H.Ç., M.S. İzgi, and Ö. Şahin, *Co-Mn-B Nanoparticles Supported on Epoxy-Based Polymer as Catalyst for Evolution of H₂ from Ammonia Borane Semi-Methanolysis*. Journal of Electronic Materials, 2022. **51**(5): p. 2356-2368.
14. Obi, Y., H. Morita, and H. Fujimori, *Magnetic properties of amorphous Co-Mn-B alloys*. IEEE Transactions on Magnetics, 1980. **16**(5): p. 1132-1134.
15. Dai, H.-B., et al., *New insights into catalytic hydrolysis kinetics of sodium borohydride from Michaelis–Menten model*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(40): p. 15886-15892.