



**METANIN TOPLAM OKSİDASYON REAKSİYONUNDA
LaNiMO₃ (M=Mn, Co, Cu, Ag) PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Esra BULAGAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra BULAGAY

28/07/2021

METANIN TOPLAM OKSİDASYON REAKSİYONUNDA LaNiMO_3 ($\text{M}=(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ag})$)
PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Esra BULAGAY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2021

ÖZET

Bu çalışmada farklı metal içerikli $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) perovskit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve metanın toplam yanma reaksiyonları için aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) perovskit katalizörleri hem birlikte çöktürme yöntemi ile hem de Pechini sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için X-ışını kırınımı, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, elektron mikroskopisi (SEM ve HRTEM), Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Karakterizasyon analizleri sonucunda; katalizörlerin kristal fazları, ortalama kristal boyutları, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, gözenek hacim değerleri, ortalama gözenek çapları, yüzey alanları, yüzey topografyası, katalizör faz yapısında bulunan bileşenlerin oranı, elementel kompozisyon ve elementlerin oksidasyon halleri ile ilgili sonuçlar elde edilmiştir. X-ışını kırınım deseni katalizörlerde NiO , La_2O_3 , MnO , Co_3O_4 , CuO ve metalik Ag kristal fazlarının oluştuğunu göstermiştir. En şiddetli piklerden hesaplanan ortalama kristal boyutu değerlerinden her iki yöntemle hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün diğer katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Ortalama gözenek çapları genel olarak katalizör yapılarının %50' den fazlasını mikro+mezo gözeneklerin oluşturduğunu göstermiştir. BET çok noktalı yüzey alan sonuçları incelendiğinde ise hazırlama yöntemi açısından karşılaştırma yapıldığında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu için 300-800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu O_2 ile ön işlem yapmadan ve 1 saat boyunca oda sıcaklığında O_2 ile ön işlem yapılarak gerçekleştirilmiştir. En iyi katalitik aktiviteyi O_2 ile ön işlem uygulanmış birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Mn katkılı $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü göstermiştir. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu için ön işlem olmadan 560°C'de %50 dönüşüm verirken, ön işlem uygulanmış olarak 557°C'de %50 dönüşüm vermiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Perovskit, Metan, Oksidasyon
Sayfa Adedi : 82
Danışman : Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

INVESTIGATION OF ACTIVITIES OF LaNiMO_3 (M=Mn, Co, Cu, Ag) PEROVSKITE
CATALYSTS FOR TOTAL OXIDATION OF METHANE

(M. Sc. Thesis)

Esra BULAGAY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2021

ABSTRACT

In this study, synthesis and characterization of different metal-containing $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M = Ag, Cu, Co, Mn) perovskite catalysts and activity studies for total oxidation reaction of methane were carried out. Catalysts containing $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M = Ag, Cu, Co, Mn) were synthesized using both the co-precipitation method and the Pechini sol-gel method. X-ray diffraction, N_2 adsorption/desorption, electron microscopy (SEM and HRTEM), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization techniques were applied to determine the characteristics of the synthesized catalysts. As a result of the characterization analysis; analysis of the crystal phases of catalysts, average crystal sizes, N_2 adsorption / desorption isotherms, pore volume values, average pore diameters, surface areas, surface topography, ratio of components in the catalyst phase structure, elemental composition and oxidation states of the elements were made. X-ray diffraction patterns showed that NiO, La_2O_3 , MnO, Co_3O_4 , CuO and Ag crystal phases were formed in catalysts. It was determined that $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ catalyst prepared by both methods from the average crystal size values calculated from the most severe peaks had higher average crystal size compared to other catalysts. Average pore diameters have shown that more than 50% of catalyst structures are generally composed of micro + meso pores. When the BET multi-point surface area results are examined, and comparison is made in terms of the preparation method, higher surface areas were obtained in the catalysts prepared by co-precipitation method. Catalytic activities of catalysts were carried out in the temperature range of 300-800°C for the total oxidation reaction of methane. The total oxidation reaction of methane was carried out without pre-treatment with O_2 and pre-treatment with O_2 at room temperature for 1 hour. Mn doped $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ catalyst, synthesized by co-precipitation method, showed the best catalytic activity. While $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ catalyst gave 50% conversion at 560°C without pretreatment for the total oxidation reaction of methane, it gave %50 conversion at 557°C with pretreatment.

Science Code : 91209

Key Words : Perovskite, Methane, Oxidation

Page Number : 82

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Doç. Dr. Filiz DEREKAYA' ya bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştığı için en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan her zaman yanımda olan ve beni destekleyen çok sevdiğim annem Ayşegül BULAGAY ve babam Ali Nihat BULAGAY' a, canım ablam Duygu ERTUĞRUL' a attığım her adımda arkamda oldukları için teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1. Metan Gazı ve Metan Oksidasyonu	5
2.2. Metanın Yanma Reaksiyonu	7
2.3. Katalizörler	7
2.4. Katalizörlerin Sınıflandırılması	8
2.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	9
2.5.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi	9
2.5.2. Emdirme Yöntemi.....	10
2.5.3. Sol-Jel Yöntemi	10
2.5.4. Sol-Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	11
2.6. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri	11
2.7. Perovskitler	17
2.7.1. Perovskit Yapısı.....	17

	Sayfa
2.7.2. Perovskitlerin Kullanım Alanları	18
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
4. ÇALIŞMANIN AMACI	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	27
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması	27
5.2. Karakterizasyon Çalışmaları	28
5.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları	30
5.3.1. Metan Oksidasyonu Deney Sistemi	30
5.3.2. Metan Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları	31
5.3.3. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları	32
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	33
6.1. Karakterizasyon Sonuçları	33
6.1.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD) sonuçları	33
6.1.2. N ₂ fizisorpsiyon sonuçları	39
6.1.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) sonuçları	49
6.1.4. Elektron mikroskopisi (SEM ve HRTEM) analiz sonuçları	51
6.1.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları	55
6.2. Metan Oksidasyonu Üzerine Yapılan Aktivite Çalışmaları Sonuçları	60
6.2.1. Metan Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları Sonuçları	60
6.2.2. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları Sonuçları	64
7. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	71
EKLER	77

Sayfa

EK-1. Ortalama Kristal Boyutunun Hesaplanması.....	78
EK-2. Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörüne ait Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları.....	79
EK-3. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları ham dataları.....	80
EK-4. GC Analizi Sonucu Örneği.....	81
ÖZGEÇMİŞ	82



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Kristal fazlara ait yansıma açıları (2θ)	36
Çizelge 6.2. X-Işını kırınım deseni analizinden elde edilen kristal fazlara ait ortalama kristal boyutları	39
Çizelge 6.3. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlere ait çok noktalı BET yüzey alan sonuçları	40
Çizelge 6.4. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlere ait ortalama gözenek çap sonuçları	44
Çizelge 6.5. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlere ait gözenek hacim sonuçları	49
Çizelge 6.6. Katalizörlerin teorik kimyasal kompozisyonları	50
Çizelge 6.7. ICP-OES kimyasal analiz sonuçları	50
Çizelge 6.8. XPS analizinden elde edilen iyonlara ait bağlanma enerjileri	57
Çizelge 6.9. Metanın toplam oksidasyon reaksiyonu için katalizörlerin %50 CH_4 dönüşümü verme sıcaklıkları	61
Çizelge 6.10. Metan oksidasyonu aktivite sonuçları literatür karşılaştırması	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metan Yapısı.....	5
Şekil 2.2. Katalitik reaksiyonlarda enerji değişimi.....	8
Şekil 2.3. Bragg Yasası uygulanması	12
Şekil 2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	13
Şekil 2.5. ICP-OES cihazının yapısı.....	14
Şekil 2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı çalışma prensibi.....	16
Şekil 2.7. Perovskit yapısı.....	17
Şekil 2.8. Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler	19
Şekil 5.1. Metan oksidasyonu deney sisteminin şematik görünümü	31
Şekil 6.1. LaNiO ₃ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği.....	36
Şekil 6.2. LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği	37
Şekil 6.3. LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği	37
Şekil 6.4. LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği	38
Şekil 6.5. LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği.....	38
Şekil 6.6. LaNiO ₃ katalizörüne ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 6.7. LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ katalizörüne ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 6.8. LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃ katalizörüne ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	42
Şekil 6.9. LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃ katalizörüne ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	43
Şekil 6.10. LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃ katalizörüne ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	43
Şekil 6.11. LaNiO ₃ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği	45
Şekil 6.12. LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği	46

Şekil	Sayfa
Şekil 6.13. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği	47
Şekil 6.14. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği	47
Şekil 6.15. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği	48
Şekil 6.16. LaNiO_3 katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları.....	57
Şekil 6.17. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları	58
Şekil 6.18. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları	58
Şekil 6.19. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları	59
Şekil 6.20. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları	59
Şekil 6.21. Metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu aktivite sonuçları.....	63
Şekil 6.22. % 21 O_2 -% 79 He adsorpsiyonu yapılan katalizörler üzerinden gerçekleştirilen metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu sonuçları.....	64

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopundan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler	52
Resim 6.2. Pechini sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopundan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler	53
Resim 6.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait HRTEM görüntüleri	54
Resim 6.4. Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait HRTEM görüntüleri	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angstrom
g	Gram
θ	Kırınım açısı
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
λ	X-ışını dalga boyu
d	X-ışınlarının saçıldığı kristal düzlemler arası uzaklık
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brunauer, Emmett, Teller
ICP-OES	Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

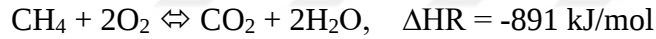
Küresel ısınma, iklim değişikliği üzerinde büyük bir etkiye neden olmuştur. Bunun nedenlerinden biri de, büyük miktarda zararlı sera gazı olan CO₂ ve CH₄'ın atmosfere yayılmasından dolayıdır. Bunlar arasında, metan emisyonu, karbon dioksit emisyonundan 20 ila 23 kat daha büyük olduğundan dolayı bu oran göz ardı edilemeyecek kadar fazla olmuştur. Her sene, tüm ülkelerde havalandırma sistemiyle atmosfere salınan çok miktarda düşük konsantrasyonlu metan gazı vardır. Düşük metan konsantrasyonu ve büyük hacimsel akış oranı nedeniyle, metanı havalandırma havasından etkili bir şekilde çıkarmak ve kullanmak çok büyük bir zorluk olmuştur. Günümüzde, emisyonları azaltmak için yeşil teknoloji, metanın katalitik oksidasyonu ve daha sonra aşırı derecede ısıtılmış buhar ve elektrik üretilerek metan oksidasyonundan elde edilen ısı geri kazanılabilmektedir [1].

Doğal gazın ana bileşeni olan metan (CH₄), ısı ve güç üretimi için enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır ve son 20 yılda CO₂' inki kadar yüksek bir küresel ısınma potansiyeline sahip bir sera gazıdır. Bu nedenle, sanayi ve ulaştırma faaliyetlerinden kaynaklanan CH₄ emisyonlarının azaltılmasına ve dolayısıyla önemli çevresel ve ekonomik faydaların ortaya çıkmasına daha fazla önem verilmiştir. CH₄' ın kıymetli metal bazlı katalizörler üzerindeki düşük sıcaklıklarda katalitik oksidasyonu, potansiyel bir pratik teknolojidir. Desteklenmiş paladyum, metan oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite göstermekte ve genellikle paladyum birçok katalizör yapısında kullanılmaktadır. Metan, düşük karbonlu hidrojen oranı ve dünya çapında doğal gazın kolay bulunması nedeniyle tercih edilen bir yakıttır. Ancak, bir sera gazıdır. Metanın katalitik toplam oksidasyonu, metanı çevre dostu bir yakıt olarak kullanmak için etkili bir yoldur [2].

Doğal gazdaki kükürt ve azot içeren bileşenlerin düşük miktarları faydalıdır ve yanma sırasında düşük kükürt ve azot oksit (SO_x ve NO_x) emisyonu vermektedir. Metanın verimli ve çevresel açıdan sürdürülebilir dönüşümü için, katalitik yanma geleneksel yanmaya göre daha alternatiftir, çünkü enerji orta sıcaklıklarda salınmakta ve karbon monoksit ve azot oksitlerin emisyon seviyeleri nispeten düşüktür. Metan bir sera gazı olduğundan, bu tür işlemler düşük metan kaymalı kontrollü metan kullanımını gerektirmektedir. Petrolün yerini alacak temiz ve düşük maliyetli yakıt arayışı, enerji alanında popüler bir araştırma odağıdır. Doğal gaz bir enerji kaynağıdır ve talebi giderek artmaktadır. Bu yüzyılın başlarında ve

ortalarında baskın bir enerji kaynağı olacaktır. Doğal gazın ana bileşeni olan metan (CH_4), doğrudan yakıt olarak kullanılabilen veya Fischer-Tropsch sentez yöntemi ile sıvı yakıt veya diğer kimyasallara dönüştürülebilen sentez gazına ($\text{H}_2\text{-CO}$) dönüştürülebilmektedir. CH_4 ' ı sentez gazına dönüştürmek için üç yöntem kullanılmaktadır: CH_4 ' ın (SRM) buharla reforme edilmesi, CO_2 reforme edici reaksiyon (CDR) ve CH_4 ' ın kısmi oksidasyonu (POM). POM için SRM veya CDR yöntemlerine kıyasla çeşitli avantajlar göze çarpmaktadır: küçük bir reaktör gerektiren orta derecede ekzotermik bir reaksiyondur, düşük enerji tüketimine sahiptir ve oldukça verimlidir. Endüstride nikel, redoks özellikleri, düşük maliyeti ve oksidasyon ve refermar gazı reaksiyonlarında yüksek aktivitesi nedeniyle bu reaksiyonda en çok kullanılan metaldir. Bununla birlikte, Ni bazlı katalizörler, yüzeydeki karbon birikimi nedeniyle devre dışı kalabilirler. Ayrıca CH_4 , CO_2 ve H_2O için kolayca tamamen okside olur çünkü reaksiyon için saf oksijen gereklidir. Demir bazlı oksijen taşıyıcıları, hidrojen üretimi için su ayırma reaksiyonunda çok aktiftir, ancak sentez gazı üretimi için istenmeyen CH_4 toplam oksidasyonuna karşı yüksek aktivite göstermişlerdir [3].

Metanın oksidasyonu, aşağıdaki denklem ile açıklanmaktadır:



Metan oldukça kararlı bir bileşiktir. $-\text{CH}$ bağına kırmak ve molekülü okside etmek için yüksek aktivasyon enerjisi gereklidir. Bu nedenle, daha uzun zincirli hidrokarbonlara kıyasla, metan oksidasyonu için daha yüksek katalizör sıcaklığı gereklidir. Yüksek CH elde etmek için gerçekçi şartlar altında dönüşüm, metan oksitleme katalizörleri yaklaşık 500°C arasındaki sıcaklıklarda çalıştırılabilmektedir [4].

Dünyada bol miktarda rezervi bulunan metan, en umut verici temiz fosil enerji olarak kabul edilmektedir. 1100°C ' ye kadar ulaşabilen geleneksel metan yanma işlemlerinde, NO_x ve CO gibi kirletici gazlar açığa çıkmaktadır. Artan enerji verimliliği gereklilikleri ve sıkı çevresel emisyon düzenlemeleri nedeniyle, metanın yüksek kullanım verimliliğinin artırılması acil bir konudur [5].

Doğal gaz ve gaz hidratlarının önemli bir bileşeni olan metan, hem doğrudan hem de sentez gazı bazlı dolaylı kimyasal işlemlerle değerli kimyasallara dönüştürülebilen bol bir hidrokarbon kaynağıdır [6].

Kaya gazı yaklaşmakta olan alternatif enerji kaynağı olarak giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Sonuç olarak, birçok araştırmanın amacı şeyl (kaya) gazının ana bileşeni olan metanın (CH_4), metanol (CH_3OH), etan (C_2H_6), etilen (C_2H_4) ve aromatikler gibi yüksek değerli bileşiklere verimli bir şekilde dönüştürülmesine yöneliktir. CH_4 ' ın dönüşüm yöntemleri doğrudan ve dolaylı dönüşüm yöntemleri şeklinde ikiye ayrılabilir. Doğrudan dönüşüm yöntemlerinde, CH_4 doğrudan yüksek değerli bileşiklere dönüştürülürken, dolaylı dönüşüm yöntemlerinde sentez gazı (karbon monoksit ve hidrojen gazı) yoluyla devam eder. Sentez gazı kullanmanın nedeni, CH_4 ' ın termodinamik olarak kararlı olmasıdır; bununla birlikte, reçineyle sentez gazının üretim prosesi, yüksek sıcaklık ve büyük miktarda enerji gerektirmekte, bu da dolaylı dönüşüm yöntemlerini maliyet etkin hale getirmemektedir. Bu nedenle, özellikle CH_4 ' ın doğrudan dönüşümü için iyi katalizörlerin geliştirilmesi için, doğrudan dönüşüm yöntemlerinde daha fazla ilerleme gerekmektedir [7].

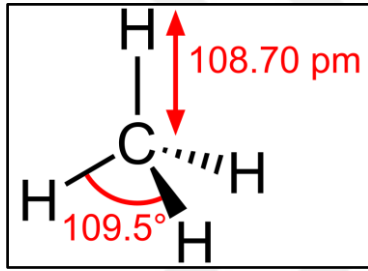
Katalizör üretiminde farklı farklı yöntemler ve maddeler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin hepsinin ortak ve genel amaçları yüksek katalitik aktivite ve yüksek seçiciliğe sahip katalizörler sentezlemektir.

Yapılan literatür araştırmalarına dayanarak bu çalışmada $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{M}=(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn})$ olan farklı metal içerikli perovskitler kullanılarak metanın toplam yanma reaksiyonunda test edilmesi amaçlanmıştır. Farklı metal yüklemesini ve hazırlanma yöntemini etkisini görmek amacıyla katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş, karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve metanın toplam oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktiviteleri belirlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Metan Gazı ve Metan Oksidasyonu

Kimyasal formülü CH_4 olan metan düşük basınçta ve oda sıcaklığında gaz halinde bulunan, hidrokarbonların alkanlar grubunda yer alan yüksek kararlılıkta, kokusuz bir bileşiktir. Doğalgazın bir bileşenidir ve önemli bir yakıttır. Kaynama noktası $-161,7^\circ\text{C}$ ve özgül ağırlığı $0,55 \text{ g/cm}^3$ dür. Kokusuz olmasından dolayı insanlar tarafından fark edilmesi zor olan metan gazının hava ile belirli oranlarda karışımından boğucu ve patlayıcı tehlikede gaz oluşmaktadır. Doğalgazın bileşiminde kullanılan ve son yıllarda önemli bir yakıt olarak kullanılan metan gazının yapısı Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Metan Yapısı [8]

Doğal metan hem zemin altında hem de deniz tabanı altında bulunabilir. Yüzeye ve atmosfere ulaştığında atmosferik metan olarak bilinmektedir.

Metan;

-Doğal gazın başlıca bileşenidir.

-Kömür madenlerinde oluşan gruzi gazının bileşiminde bulunur.

-Su altındaki bitkisel madenlerin bakterilerle bozunması sonucu da ortaya çıkar.

-Metan, hava gazı üretimi amacıyla taş kömürünün havasız ortamda ısıtılarak bozundurulması sonucu elde edilir.

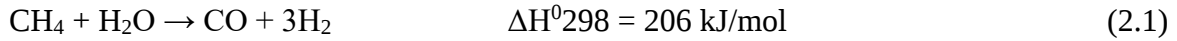
-En önemli metan kaynağı doğal gazdır. Doğal gazın yeterince bulunmadığı yerlerde taş kömürünün havasız ortamda ısıtılarak bozundurulmasıyla ve büyük çöplüklerden elde edilir [8].

Katalitik yanma, alev yanmasına kıyasla daha çok özelliklere sahiptir. Yanma sıcaklığı daha düşüktür ve yanma, tam oksidasyon özelliğinden dolayı yanıcılık sınırları dışındaki bir konsantrasyon aralığında gerçekleştirilir. Sonuç olarak, neredeyse hiç NO_x, CO veya partikül madde gözlemlenmemektedir.

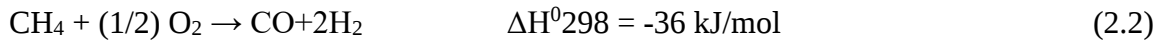
Katalitik yanma, endüstriyel ve ticari gaz türbinleri için daha katı emisyon gereksinimlerini karşılamanın bir yoludur. Esas olarak metandan oluşan doğal gaz son zamanlarda dikkat çekmiştir çünkü diğer yakıtlara kıyasla daha az yan ürünle yanmaktadır [9].

Doğal gaz günümüzde güç üreten gaz türbinleri için tercih edilen bir yakıttır ve bu nedenle metanın yanması son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Düşük sıcaklıkta yanma sağlayarak, doğal gaz yakıtlı katalitik yakıcılardan gelen NO_x emisyonları, tek basamaklı CO / UHC (yanmamış hidrokarbonlar) emisyonları ve düşük seviyelerde yanıcı akustik gürültüsü ile 3 ppm' nin altında olabilir [10].

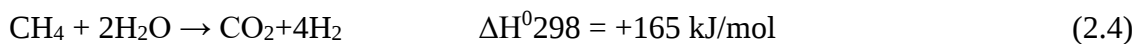
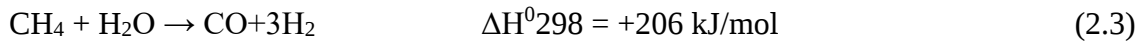
Metanı kullanmak için etkili bir yol, bundan başka hidrokarbonların ve metanolün hazırlanabileceği sentez gazlarına (CO ve H₂ karışımı) dönüştürülmesidir. Şu anda buhar reformu, Eş.2.1. ve 2.2.' de görüldüğü gibi sentez gazını üretmek için kullanılan baskın ticari süreçtir.

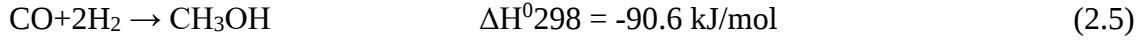


Bununla birlikte, bu işlem endotermiktir ve Fischer-Tropsch ve metanol sentezleri için çok yüksek H₂ / CO oranına sahip bir sentez gazı sağlamaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu, hafif egzotermikliği ve uygun H₂ / CO oranı nedeniyle çok kullanılmaktadır.

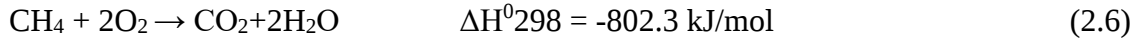


Metan ile temsil edilen doğal gazdan metanolün toplam üretimi iki aşamayı içerir: doğal gazın endotermik reforme edilmesi ve egzotermik sentez reaksiyonudur.





Endotermik yeniden biçimlendirme reaksiyonlarını yürütmek için elde edilen ısı, bir mikrokanal sisteminde katalitik yanma ile sağlanır [11].



2.2. Metanın Yanma Reaksiyonu

Fosil yakıtlar içinde taşınımının kolay olması ve rezerv bolluğu sebebiyle en çok tercih edilen yakıt doğal gazdır. Doğal gaz yaklaşık olarak %70-90 oranında metan içermektedir. Farklı endüstriyel proseslerde yan ürün olarak oluşan, doğal gaz yakan taşıtlarda hava kirleticisi olan önemli hidrokarbon çeşidi olarak bilinen metan zararlı sera etkisi gösteren bir gazdır. Metan diğer hidrokarbonlara göre en temiz fosil yakıt olması ve içeriğindeki karbon atomundan dolayı çevreye CO ve CO₂ gazlarını yaymaktadır. Metanın kararlı bir yapıya sahip olmasından dolayı yanması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve hava ile oksidasyonunda NO_x (NO+NO₂) açığa çıkar [12]. Metanın yanma gücü, reaksiyonun bir katalizör varlığında gerçekleştirilmesi ile artırılabilir.

Metanın yanma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

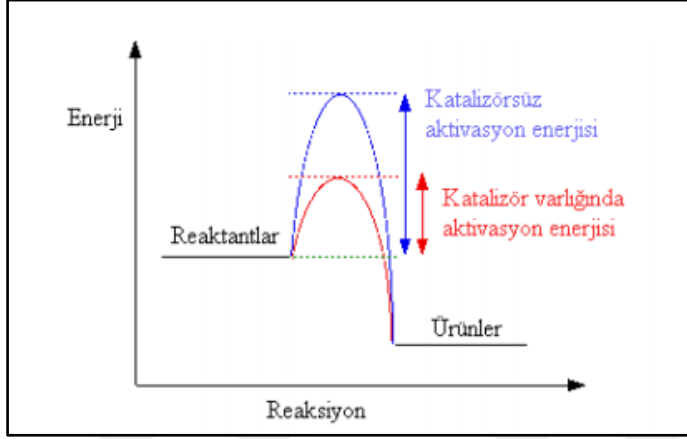


2.3. Katalizörler

Katalizörler yaklaşık 2000 yıldır insan yaşamında kullanılmaktadır. İlk peynir şarap ve ekmek yapımında kullanılmıştır. 1835 yılında ilk kez Berzelius tarafından tanımlanmış olup bugünkü kullanımı 1894 yılında Ostwalt tarafından tarihe geçmiştir. Günümüz ekonomisinde önemli bir kullanım alanına sahip olan katalizörler petrol ve birçok kimyasal üretimde kullanılmaktadır [13].

Katalizörler, kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltan ve reaksiyon sonunda bileşiminde ve yapısında hiçbir değişme olmadan çıkan kimyasal maddelerdir. Katalizörler

farklı yollar oluşturarak kimyasal reaksiyonları hızlandırırlar. Katalitik reaksiyonlarda enerji değişimi Şekil 2.2’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Katalitik reaksiyonlarda enerji değişimi [13]

Katı katalizörler laboratuvar ölçeğinden endüstriyel ölçekli üretimlere kadar birçok uygulamada kullanılmaktadır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltmak, katalizörlerin ana amacıdır. Katalitik aktivite, ürün seçiciliği ve kararlılık, katalizörün seçiminde temel parametrelerdir. Genellikle katalizörler gözenekli bir yapıya ve reaksiyonu katalize etmek için yüzeylerinde katalitik olarak aktif yerlere sahiptir. Reaksiyon sırasında reaktan türlerin bu aktif bölgelere adsorpsiyon / desorpsiyon, difüzyon ve etkileşimi gibi birçok olay meydana gelmektedir.

2.4. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olarak sınıflandırılır. Tepkime karışımı ile aynı faz içinde olan katalizörlere homojen katalizörler denir, uygulanan bu işleme homojen kataliz denir. Katalizörler homojen katalizlerin içinde moleküler yapıda olarak bulunurlar. Reaktif ürünler katalizörlerin tamamlayıcısıdır, çeşitli aşamalardan sonra katalizörden ayrılırlar ve ürün olarak devam ederler.

Tepkime karışımında ikinci faz olarak bulunan katalizörlere ise heterojen katalizörler denir, uygulanan bu işleme heterojen kataliz denir. Heterojen katalizde, katalizörler reaktiflerden başka bir fazda bulunur ve böylece tepkime sonunda rahatlıkla geri elde edilebilir. Kimyasal

madde sentezinde sanayide heterojen katalizin daha kolay geri kazanımının olmasından dolayı çok tercih edilen bir yöntem olmuştur.

Heterojen katalizörler, yüksek verimleri ve tekrar kullanılabilirlikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yüzey özelliklerinin ve bir katalizörün yapısının ayarlanması, arzu edilen katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin tasarlanmasını sağlar. Herhangi bir aktif katalizörün, aktif fazların iyi dağıldığı yüksek yüzey alanlarına ve reaktanların ve ürünlerin katalitik bölgelere ve katalitik bölgelere hızlı kütle transferini sağlayan gözenek boyutuna sahip olması istenmektedir [14].

Enzimler, kimyasal tepkimelerin hızını arttıran biyokatalizörler aminoasitten oluşmuş protein yapıdaki moleküllerdir. Aktiviteleri, kararlılıkları ve seçicilikleri diğer kullanılan katalizörlerden daha yüksektir. Biyokatalizörler canlı vücudundaki yaşamsal bütün reaksiyonları katalizlemektedirler [15,16].

2.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizörlerin aktivitesine katalizör çeşidi ve bileşiminin yanında katalizör hazırlama yönteminin de etkisi büyüktür. Literatüre baktığımızda perovskit tipindeki katalizörlerin pek çok farklı yöntemle hazırlanabildiğini görmekteyiz. Bunlar arasında, birlikte çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi ve emdirme yöntemleri kullanılmaktadır.

2.5.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminin temel prensibi iki ya da ikiden daha fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin yapılmasıdır. Bu yapılan işlemi sırasıyla filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon takip eder. Hazırlanan bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi metal iyonu içeren çözelti karıştırılır ve çözünmeyen karbonat ya da metal hidroksit iyonları çöktürülür. Karbonatlar ya da metal hidroksitler ısıtıldığında oksitleriyle yer değiştirir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için karıştırma hızının iyi olması ve uygun sıcaklıkta çökelmenin gerçekleşmesi gerekmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi gözeneklerin büyüklüğü ve dağılımının kontrolü bakımından da elverişli yöntemdir.

2.5.2. Emdirme Yöntemi

Emdirme yöntemi katalizör hazırlama tekniklerinden en fazla kullanılan yöntemdir. Kolay hazırlanabilirliğinden dolayı çok tercih edilmektedir. Emdirme yöntemindeki asıl amaç gözenekleri olabildiğince çok fazla miktarda tuz çözeltisiyle doldurmaktır. Yüzey alanı yüksek olan destek maddesi ile katalizör aktif bileşenli tuzunun sulu çözeltisinde birbirleriyle karıştırılarak desteğin aktif bileşeni emdirilmesi amaçlanır. Daha sonra indirgeme işlemi yapılır bu indirgenme sırasında gözenek boyutunun kontrolünde destek malzemesinin özellikleri büyük bir rol oynamaktadır [17].

2.5.3. Sol-Jel Yöntemi

Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve yoğunlaşmasına dayanan sol-jel yöntemi, inorganik malzemeler hazırlamak amacıyla kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi hem inorganik hem de organik-inorganik polimerlerin üretilmesinde çok kullanışlıdır. Bu yöntemin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı koşullar altında yürütülmesidir. Katı hal proseslerinin aksine sol-jel prosesi, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece sol-jel prosesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine imkân sağlamaktadır. Sol-jel kimyası, bir yandan suyun ligand oluşturma ve çözücü olarak çift rolü ve metal oksit ön başlatıcılarının suya karşı reaktivitesinden dolayı ve diğer yandan sentez protokolünün iyi tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gereken reaksiyon parametrelerinin çok sayıda olması (metal alkoksit ön başlatıcılarının hidroliz ve kondenzasyon hızı, sıcaklık, oksidasyon hızı, karıştırma yöntemi, pH, vb.) sebebiyle karmaşık bir prosestir.

Sol-jel yönteminde katalizör sentezleme işleminde ilk olarak sıvı çözeltide askıya alınmış parçacıklar oluşur (sol) [18]. Sonra yaşlanma ve kurutma yöntemiyle parçacıkların yarı katı süspansiyonu elde edilir (jel). Daha sonrasında elde edilen jeli katılaştırarak gözenekli yapıda parçacıklar oluşturulur. Sol-jel yönteminde dört ayrı işlem uygulanmaktadır; jel oluşturulması, yaşlandırma yapılması, kurutma ve kalsinasyon işlemleridir. Sol-jel yöntemi desteklerin ve tek bileşenli oksitlerin hazırlanmasına yardımcı olur.

2.5.4. Sol-Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-jel prosesinin birçok avantajı bulunmaktadır. Hem malzemelerin oksit bileşimlerine olanak sağlar hem de yeni hibrit organik-inorganik malzemelerin üretimine izin verir.

- Yoğunlaşma dışındaki basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığındadır. Böylece malzemenin termal bozunma riski en aza inmiş olur ve yüksek saflık ve stokiometri elde edilebilir.
- Ön başlangıç maddesinin uygun kimyasal modifikasyonu ile hidroliz ve yoğunlaşmanın hızı, gözenek boyutu, koloidal partikül boyutu ve son ürünün gözenek yüzey kimyası ve gözenekliliği kontrol edilebilir.
- Tutulmuş organik türler, kontrollü şekil ve boyuta sahip gözenekleri oluşturmak için kalıp olarak iş görebilirler. Daha sonra bu organik türlerin uzaklaştırılması (örneğin; ısı ya da kuvvetli asit işlemiyle), katalizör bölge olarak potansiyele sahip “moleküler ayak izleri” bırakır [19].

Bu avantajların yanında, sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin de dezavantajları bulunmaktadır. Ön başlangıç maddeleri genellikle neme duyarlı ve pahalıdır. Bu, optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için üretimi sınırlar. Proses de zaman alıcı ve aynı zamanda çok aşamalıdır bu nedenle kurutma ve yaşlandırma işlemlerinin dikkatli yapılması gerekmektedir. Tam olarak sınırlayıcı bir etken olmamasına rağmen uzun ve sürekli bir üretimin yapıldığı durumlarda, malzemenin toplam hacmi, daha hızlı süreçlere göre önemli derecede daha fazladır. Sonuç olarak yoğunlaşma sırasındaki boyutsal değişimler, kurutma sırasındaki çekme ve gerilme çatlakları dikkat gösterildiğinde üstesinden gelinemeyecek sorunlar değildir.

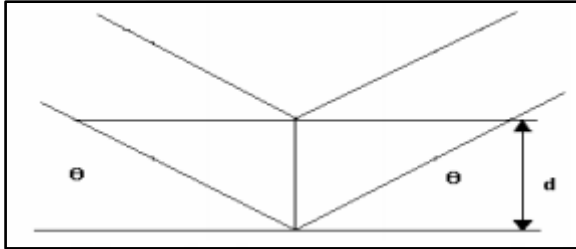
2.6. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Karakterizasyon çalışmaları; kullanılan maddeler, sentez yöntemi, kalsinasyon sıcaklığı gibi parametrelerin sentezlenen katalizör üzerine olan etkilerini incelemek için yapılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan yöntemler hakkındaki bilgiler aşağıda verilmiştir.

X-Işını Kırınımı Desenleri (XRD)

Katalizörlerin reaksiyondan önce ve sonra faz yapısını ve ortalama kristal boyutunu hesaplamak için yapılmaktadır. X-Işını kırınımı analizi katalizör karakterizasyon teknikleri arasında çok sık kullanılan bir tekniktir. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), malzeme içindeki kristal fazları, tane boyutu, gerinim durumu, kusur yapısı ve faz kompozisyonu gibi yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması olayına dayanır. X ışınları düzlemlere θ açısıyla gönderilir ve aynı açıyla geri yansır. θ açısıyla örgü düzlemlerin mesafesi arasındaki bağıntıyı ifade eden Bragg Yasası ile kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler hesaplanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir [20]. Bragg Yasası uygulanması Şekil 2.3' de gösterilmiştir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Bragg Yasası)}$$



Şekil 2.3. Bragg Yasası uygulanması [20]

N₂ Fizisorpsiyon Analizi

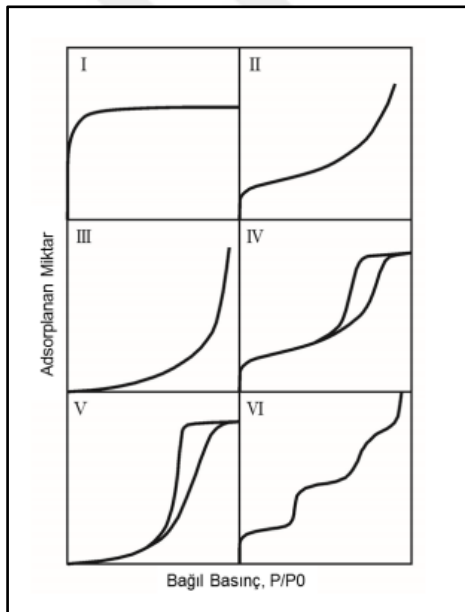
Katalizörün yüzey yapısı, partikül şekli boyutu ve yığın faz içinde metallerin dağılımını belirlemek amacıyla yapılır. İzoterm tipleri; gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve yüzey alanları hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır.

Katı maddeler içinde farklı şekil ve boyutlarda olan gözenekler genişliklerine göre Dubinin tarafından mezogözenek, makrogözenek ve mikrogözenek olarak sınıflandırılmıştır.

Gözeneklerin genişlikleri mikrogözeneklerde $w < 2\text{nm}$, mezogözeneklerde $2\text{nm} < w < 50\text{nm}$, makrogözeneklerde ise $50\text{nm} < w$ dir.

Katının yüzey alanı belirlenmesi için fiziksel adsorpsiyon kullanılmaktadır. Bu yöntemin genel amacı gazların gözenekli katı malzemelerin yüzeyine fiziksel adsorpsiyon kullanarak yüzeyi hakkında bilgi alınmasını sağlamaktır.

Adsorpsiyon izotermi S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller tarafından sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma BDDT sınıflandırılması olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon izotermi Şekil 2.4' de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Adsorpsiyon İzotermi [21]

I. tip izotermi mikrogözenekli katılarda görülmektedir. Tek tabak oluşumu vardır ve kimyasal adsorpsiyon oluşması gözlenir. II. Tip izotermi gözeneksiz ya da mikrogözenekli olan yapılardan daha büyük adsorbentlerde görülür. Gözenek kondenzasyon ve kapiler olayları bu tip izotermde meydana gelmektedir. III. Tip izotermi gözeneksiz ve makrogözenekli katılarda oluşmaktadır. Adsorpsiyon gücü düşük olan adsorbentlerde meydana gelmektedir. IV. Tip izotermi II. Tip izotermine benzerdir. Mezogözenekli katalizörlerin çok katmanlı adsorpsiyonunun sonucu meydana gelmiştir. Histeresis oluşumu görülmektedir. V. Tip izotermi III. Tip izotermine benzerdir fakat V. Tip izotermde eğri yatay olarak devam etmektedir ve bu yüzden gözenek kondenzasyonu meydana gelmektedir.

VI. Tip izotermier ise farklı büyüklüklerdeki gözenekleri içeren katılarda gözlenir. Son yıllarda ortaya çıkan bir izoterm tipidir [21].

Elektron Mikroskopisi (SEM ve HRTEM) Analizleri

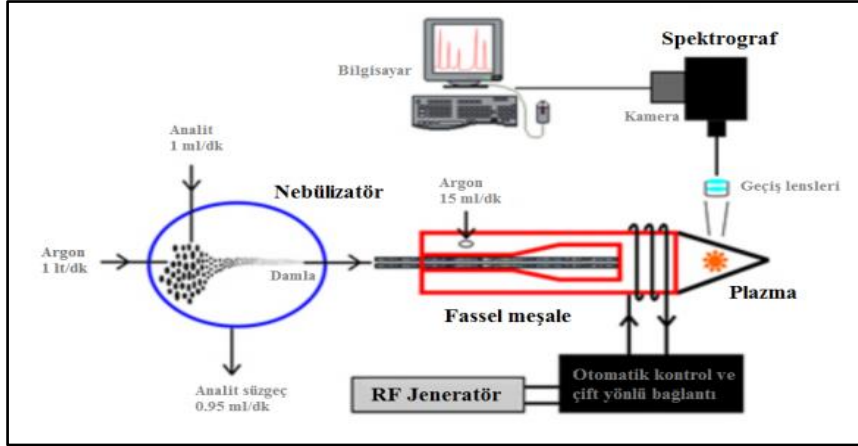
Taramalı elektron mikroskopisi analizleri ile katalizörün yüzey yapısını, yüzeyin kimyasal kompozisyonu, partikül şekli boyutu ve yığın faz içinde metallerin dağılımı incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzemelerin mikro ve nano boyutta görüntülenmesi görüntülenmesi, EDS (Energy Dispersive Xray Spectroscopy) ile elementel kompozisyonlarının belirlenmesi ve EBSD ile kristal bilgilerinin alınması mümkündür.

SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların, yüksek vakum ortamında, numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda oluşan ürünlerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sonuç olarak ekrana aktarılmasıyla elde edilir. SEM analizlerinde temel olarak algılanan ürünler ikincil elektronlar (secondary electrons, SE) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [22].

Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizi

Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi ile katalizörlerin faz yapısında bulunan bileşenlerin oranı bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibi çözelti halindeki numunenin yüksek sıcaklıkta olan plazmaya püskürtülerek gaz haline geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış hale gelmesinden sonra yaydıkları ışını uygun olan bir dedektör ile ölçerek çözeltide bulunan elementlerin miktarını saptamasına dayanır. Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), düşük derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analitik tekniktir. Örneğin, 6000°-10000°K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışınım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Emisyon sinyalleri Echelle polikromatör ve S-CCD (yükten bağlaşımlı aygıt) dizilim detektör sistemiyle ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırları µg/L düzeyindedir.



Şekil 2.5. ICP-OES cihazının yapısı [23]

ICP-OES iki ana bölümden oluşmaktadır. ICP iyonlaşma kaynağı iken OES algılama ve miktar belirleme içindir. Bir ICP-OES için önemli olan, birkaç bin Kelvin sıcaklıkta iyonize bir gaz olan plazmadır. Plazmadaki bu çok yüksek sıcaklıkla numune tamamen yok edilir. Oluşturulan atomlar ve iyonlar daha sonra elektromanyetik radyasyon yaymak için hazırlanır. Bu radyasyon spektrumların ultraviyole ve görünür aralığında görülür. Son olarak, elektromanyetik radyasyon, difraktif optikler ile dalga boylarına göre ayrılır ve yoğunluklar bir dedektör ile ölçülür [23]. ICP-OES cihazının yapısı Şekil 2.5' de gösterilmektedir.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

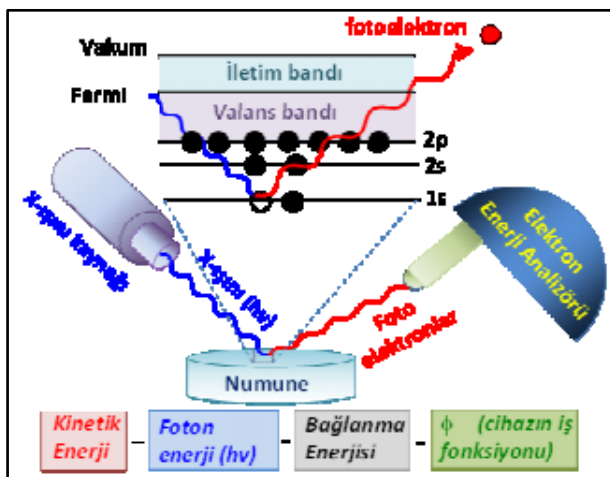
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir, elementel kompozisyon, elementlerin oksidasyon halleri ve uygun şartlarda bir fazın diğer faz üzerindeki dağılımı ile ilgili analizlerin yapılmasıdır.

Yüzey analiz laboratuvarında malzemelerin yüzey ve arayüzlerinin elementel, kimyasal ve moleküler bileşenlerinin belirlenmesi için yüzey analizi yapılmaktadır. Kullanılan tekniğe göre ölçümlenen yüzey sadece atomların üst tek tabakası (gerçek yüzey olarak tanımlanan) olabilirken aynı zamanda yüzeyden itibaren birkaç mikron 15'erinliğe kadar da genişletilebilir. Malzemeyi iyonlar veya X-ışını ile ultra yüksek vakumlarda bombardıman ederek malzemenin içeriğinin kimyasal ve elemental bileşenleri bulunur, impürite çalışmaları yapılır, kimyasal bağ yapısı hakkında bilgi sahibi olunur, malzemelerin

katmanlarındaki katkılandırılması, elemental, moleküler dağılımının belirlenmesi ve katman geçişlerinin gözlemlenmesi için derinlik profili analizi gerçekleştirilir. X-Işını fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi katalizörlerde en çok kullanılan yöntemler arasındadır. XPS analizi katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek amacıyla kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz yöntemidir. Metot, örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar.

XPS tayfı elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi verir. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak bilinen düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır.

XPS spektrometre örnek yüzeyinde ve alt tabakalarında derinlik analizine imkân sağlayan argon iyon tabancasına sahiptir. Ayrıca PHI firmasının patentine sahip olduğu çift kaynaklı yük nötrülizasyonu sayesinde örnekten örneğe ayar yapma ve yalıtkan malzemelerin maskelenmesi gereksinimi de bulunmamaktadır. X ışını demeti 10 μm ile 200 μm arasında odaklanabilmektedir. İyon tabancası rutin ince film analizlerinde 500 eV ile 5 keV aralığında yüksek tabaka kaldırma, aşındırma oranları ile kullanılabilir [22]. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı çalışma prensibi Şekil 2.6' da gösterilmektedir.



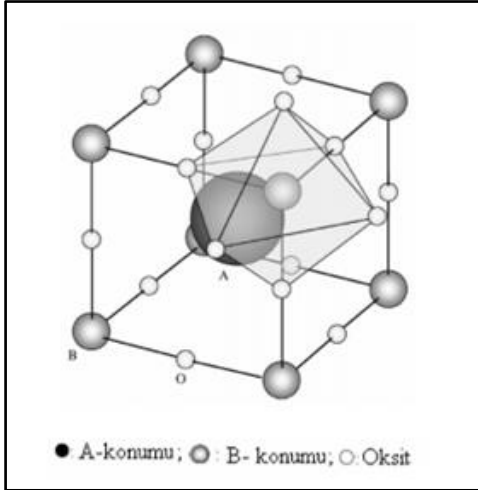
Şekil 2.6. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı çalışma prensibi [22]

2.7. Perovskitler

Perovskit minerali, 1839 yılında Ural Dağlarında bulunan örneklerde Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir ve bu minerale, Rus minerolojist Kont Lev Aleksevich von Perovski'nin adı verilmiştir. Bulunan orijinal bileşik, kalsiyum titanyum oksittir (CaTiO_3). Bu isim, daha sonra ABO_3 genel formülüne sahip benzer yapıda oksit gruplarının genel adı haline gelmiştir. Bazı hallerde benzer yapıda olup oksit olmayan yapılara da perovskit adı verilmektedir. Perovskitlerin katalizör olarak kullanıldığı ilk çalışma Parravano tarafından yapılmıştır.

2.7.1. Perovskit Yapısı

Perovskit, son derece çok yönlü işe yarayabilen kristal yapıda, bir anlamda da eşi benzeri bulunmaz bir kalsiyum titanyum oksit mineralidir. Kompakt (sıkıştırılmış) kristal yapısı, silikat perovskitin stabil veya başka bir deyişle kararlı yapıya geçtiği Dünya mantosunun alt katlarının bir imzası sayılmaktadır. Diğer oksit sınıflarına nisbeten perovskit bileşikler, çok farklı çeşitte elementin kombinasyonu ile üretilebilmektedir. Bunun nedeni, perovskit yapısının hem büyük (A konumu) hem de küçük (B konumu) katyonları yapıya alabilmesi, ideal kübik yapının distorsiyonu ile farklı büyüklükte katyonların yapıya girişine izin verecek yapı esnekliğinin sağlanabilmesi ve yapının boşluk oluşumu ve atomik boyutta diğer yapısal motiflerin oluşmasına elverişli olmasıdır. ABO_3 perovskit yapısında A konumu, M^+ (Na, K vb.), M^{+2} (Ca, Sr, 17av b.) ve M^{+3} (La, Fe vb.) ve B konumu ise M^{+5} (Nb, W vb.), M^{+4} (Ce, Ti vb.) veya M^{+3} (Mn, Fe vb.) katyonları tarafından doldurulabilmektedir. Sonuçta meydana gelen malzemeler, yalıtkan (çoğu perovskitin elektriksel direncinin yüksek olması nedeniyle), yarı iletken, süper iletken ve iyonik iletken olabilmektedir [24]. Perovskit yapısı Şekil 2.7' de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Perovskit yapısı (ABO_3) [24]

Silikat perovskitler, alt mantonun kütlelerinin ekseriyetle büyük bir kısmını oluşturur ve aynı zamanda Dünya’ daki en yaygın mineraldir. Perovskitlerin önemi ise Dünya’ nın da ötesinde öte gezegenleri de ilgilenmektedir. Bunun sebebi ise, perovskitlerin Mars’ tan daha büyük gezegenlerin neredeyse tamamının mantosunda kararlı kristal formunda bulunuyor olmasıdır.

Perovskitlerin kristal yapısı içerisinde çok geniş bir katyon ailesi barınabilir bu da birçok mineralin gelişmesine olanak tanımaktadır. Küprat (anyonik bakır bileşikleri içeren maddelere verilen genel ad) yüksek sıcaklık süper iletkenleri, kristal yapıyı, oksijeni eksik çok katmanlı perovskit olarak tanımlanabilecek bir forma adapte etmektedir [25].

2.7.2. Perovskitlerin Kullanım Alanları

ABO_3 -tip perovskit kristaller faz geçişlerinin fiziğe temel katkılarından dolayı çok çalışılmaktadır. Mükemmel perovskit yapısı çok basittir ve bütünüyle kübik simetriye ve $Pm3m$ uzay grubuna sahiptirler. Perovskitlerin çoğunluğu prototip yapıdan örgü kararsızlıkları ile oluşan düşük sıcaklıkta yapısal bozulmalar gösterirler, bu yapısal bozulmalar içinde ferroelektrikler, antiferroelektrikler ve antiferrodistortive bozulmalar önemlidir. Bu perovskitler arasında $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$ elektrooptikte lazer frekansını katlandırmada, dalga rehberlerinde ve yüksek kapasiteli hafıza hücreleri gibi birçok farklı alanda teknolojik uygulamaya sahiptirler. Kristallerde ferroelektrik kararsızlığın doğası, ferroelektriklik olayının mikroskopik teorisinin (model yaklaşımların ötesine gitmemizi

olanaklı kılın ve serbest enerjinin fenomenolojik açılımındaki katsayıların bulunmasını olanaklı kılıp özel olarakta faz geçişi sıcaklığının bulunmasına bu sıcaklığın elektron yapısına, kristale ve kimyasal bağlanmanın doğasına nasıl bağımlı olduğunu bulmamıza yardımcı olacak) olmayışından dolayı biraz karmaşıktır. Perovskit yapı gösteren ferroelektriklerin mikroskobik teorisinin tamamlanması da gereklidir. Diğer bir olasılık paraelektrik fazda merkezi simetrik konumda negatif iyonların varlığı ile ilgilidir. Bunun anlamı, diğer atomlar dengede oldukları zaman merkezi simetrik konumdaki iyonun içinde bulunduğu potansiyelin birkaç eşdeğer minimumun (simetrik pozisyonlardan kaymış) olması ve bundan dolayı da bu iyonun hareketinin anharmonik olmasıdır (yani fonon yaklaşımı yeterli olmaz). Deneysel araştırmaların sonucu iki farklı grup ferroelektriğin olduğunu bize göstermiştir; birincisinde, düzenli-düzensiz geçişli ferroelektriklerdir, diğer grup yerdeğişimli ferroelektriklerde ise ferroelektrik durum, paraelektrik fazdaki dipol etkin enine optik örgü titreşimlerinin, düşük sıcaklıkta kaybolmasından dolayı ortaya çıkar. Faz geçişinin mikroskobik tanımındaki düşünceler bu iki grup için farklı olmuştur [26].

Otomotiv kaynaklı kirliliğin önüne geçmek başta olmak üzere, birtakım uygulamaların da temelinde dünyada yaygın olarak bulunan elementleri içeren perovskit türleri ile alternatif ve birbirinden hem teknik hem de verimlilik olarak farklı katalitik malzeme ve bu malzeme öncülüğünde doğal temizlik imkânı sunan perovskitler bulunabilmektedir [25].

A X H																	A X H	He			
A Li B	Be B															X B	X C	X N	X O	X F	Ne
A Na B	A Mg B															Al B	Si B	P	X S	X Cl	Ar
A K B	A Cu B	Sc B	A Ti B	V B	A Cr B	A Mn B	A Fe B	A Co B	A Ni B	A Cu B	A Zn B	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr				
A Rb B	A Sr B	Y B	A Zr B	Nb B	Mo B	Tc B	Ru B	A Rh B	Pd	A Ag B	A Cd B	A In B	A Sn B	A Sb B	Te B	X I B	Xe				
A Cs B	A Ba B	A La B	Hf B	Ta B	W B	Re B	Os B	Ir B	Pt B	A Au B	A Hg B	A Tl B	A Pb B	A Bi B	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B								
A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw								

Şekil 2.8. Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal Elementler [26]

Şekil 2.8’ de perovskit yapısında bulunan kararlı elementleri göstermektedir.

Perovskitler temel katalizör çalışmaları ve katalitik uygulamalar için ilgi çekici maddelerdir. Yapılan çalışmalar karışım oksitlerin katalitik aktifliği ile yığın ve yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki bağlantıyı açıklamak için yapılmıştır.



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde metanın toplam oksidasyonu ile yapılmış birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Royer ve diğerleri (2005) çalışmalarında katyon süstitüsyonunun, perovskitin indirgenibilirliği üzerindeki etkisini ve ayrıca CH_4 oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Altı perovskit (LaCoO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) ve $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1$)) reaktif öğütme ile sentezlenmiştir. CH_4 oksidasyon reaksiyonunda test edilen, LaCoO_3 numunesi, kobalt bazlı olan numune daha küçük bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur [27].

Moradi ve diğerleri (2010) çalışmalarında LaNiO_3 katalizörü ile, metanın karbon dioksit ile yeniden reaksiyona sokulmasındaki kinetik davranışını, sıcaklık ve CH_4 ve CO_2 ' in kısmi basınçlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca, LaNiO_3 'ün kinetik davranışı, farklı sıcaklıklarda ve CH_4 ve CO_2 ' in kısmi basınçlarında metanın karbon dioksit ile reaksiyona sokulmasındaki $\text{Ni} / \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3$ katalizörleri ile karşılaştırılmıştır. Bu üç katalizör aynı mekanizmayı göstermiş ve her biri için hız denklemleri katsayıları genetik algoritma ile tahmin edilmiştir. Sonuçlar $\text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3$ ve LaNiO_3 ' ün $\text{Ni} / \text{La}_2\text{O}_3$ ' teki yüksek reaksiyon sıcaklığı aralığından daha fazla aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [28].

Meiqing ve diğerleri (2012) çalışmalarında $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) perovskit tipi oksitleri sitrat sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sonuçlar, NO katalitik oksidasyon aktivitesinin, özellikle düşük sıcaklık aktivitesi için Ca ikamesi ile önemli ölçüde geliştirildiğini göstermiştir. $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ örneği, $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de %82 maksimum dönüşüm göstermiştir. Monodentat nitratlar, NO_2 oluşumu için çok önemli bir rol oynamıştır [29].

Faye ve diğerleri (2012) çalışmalarında demir bazlı $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskitleri ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.4) hazırlamışlardır. Bu karışık oksitlerin kimyasal, yapısal ve yüzey özellikleri, metanın toplam oksidasyonu içindeki aktivitelerinin belirlenmesinden önce karakterize edilmiştir. Katalitik veriler, metan dönüşümünün, katalizör elementel bileşimine güçlü bir şekilde bağımlı olduğunu göstermiştir. Perovskit yüzeyinin Fe_2O_3 ile zenginleştirilmesiyle katı maddenin lantan içeriğini azaltması, XPS karakterizasyonu ile açıkça kanıtlamıştır.

Sonuç olarak, $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) perovskit metan toplam oksidasyonunda ılımlı performanslar sunarken, en verimli lantanyum demir bazlı perovskit stokiometrik LaFeO_3 karışım oksiti olmuş ve 873K' de %86 CH_4 dönüşümü ile sonuçlanmıştır [30].

Maluf ve diğerleri (2012) çalışmalarında $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ve 0.20) perovskitlerinin yapısı ve katalitik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Lantanyumun kısmi olarak ikame edilmesi, perovskitlerin stabilitesini ve indirgeme sıcaklıklarını arttırmıştır. Tüm katalizörler içinden $\text{La}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CuO}_4$ katalizörü için en iyi katalitik performans elde etmişlerdir [31].

Shen ve diğerleri (2013) çalışmalarında $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) perovskit tipi oksitleri sitrat sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sonuçlar, NO katalitik oksidasyon aktivitesinin, özellikle daha düşük sıcaklık aktivitesi için, Ca ikamesi ile önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermiştir. $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesi, 300°C' de maksimum %82 dönüşüm göstermiştir. Mn^{4+} iyonlarının indirgenabilirliği ve aktive edilmiş oksijenin reaktivitesi, NO oksidasyonunun katalitik performansları için elverişli olmuştur [32].

Yabe ve diğerleri (2017) çalışmalarında bir oksidan olarak karbon dioksit kullanarak 423 K' de çeşitli perovskit oksit katalizörleri üzerinde metan dönüşümü gerçekleştirmişlerdir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ katalizörü yüksek CO_2 aktivitesi göstermiştir. Metan gazı ($\text{H}_2 + \text{CO}$) üretmek için metan kuru reformu eşzamanlı devam etmiş ve başka hiçbir ürün gözlenmemiştir. Yapılan analizlerde IR, XRD ve TG ölçümlerinin sonuçları, katalizör yüzeyinde CO_2 adsorpsiyonunun ve $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ara ürününün oluşumunun, bir elektrik alanındaki düşük sıcaklıkta bile CO_2 reaksiyonunun ilerlemesi için önemli olduğunu göstermiştir [33].

Valderrama ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada bir dizi üçlü perovskit tipi oksit $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) propiyonik asitte sol-jel reçine yöntemi ile sentezlenmiş, perovskit tipi yapıların kristalit boyutlarında katı çözeltilerini üretmişlerdir. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ katalizörleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş ve metan reaksiyonunun katalitik kuru reformasyonunda test edilmiştir. Perovskit tipi oksit içinde Mn varlığının Ni^{+3} ila Ni^0 indirgeme sıcaklığını arttırdığı ve $\text{MnO}_x\text{-La}_2\text{O}_3$ matrisi üzerinde Ni^0 nanopartikül oluşumuna neden olduğu görülmüştür. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, yüksek aktivite ve

yüksek dirençten sorumlu $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$ katı matris üzerinde yüksek oranda dağılmış Ni^0 -metalik nanopartiküllerin oluşumu nedeniyle $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ reformu sırasında sentez gazı karşı daha yüksek aktiviteler ve seçicilik göstermiştir [34].

Kucharczyk ve diğerleri (2018) perovskit tipi LaFeO_3 oksitlerin sentezinde öncü olarak demir ve lantan nitratlar kullanmışlardır. Nitratlar su içinde çözölmüş, buharlaştırılmış, ezilmiş ve $650\text{-}850^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında kalsine edilmiştir. Elde edilen perovskitler, metanın oksidasyonu için monolitik katalizörlere aktif bir tabaka olarak uygulanmıştır. XRD çalışmaları, $800\text{-}850^\circ\text{C}$ ' de kalsinasyonun neredeyse homojen bir LaFeO_3 perovskit fazının oluşumuna neden olduğunu ortaya koymuştur. Metan oksidasyonundaki en yüksek aktivite, LaFeO_3 perovskit 700°C ' de kalsine edildiğinde elde edilmiştir. Perovskitlerin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, daha eksiksiz LaFeO_3 perovskit faz oluşumuna rağmen spesifik yüzey alanındaki bir azalmaya bağılı olarak katalizör aktivitesi azalmıştır [35].

Farhang ve diğerleri (2018) çalışmalarında LaSrCuO_4 ve $\text{LaSrCu}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ katalizörlerini düşük sıcaklıkta yeni bir katı hal sentez metodu ile hazırlamışlardır. Sonuçlar $\text{LaSrCu}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığındaki artışın, yüzey alanındaki ve kafes oksijeni konsantrasyonundaki düşüş nedeniyle katalitik aktiviteyi azalttığını göstermiştir. $\text{LaSrCu}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$ katalizörlerinin H_2 -TPR sonuçları, bakır oksidin indirgeme zirvesinin kalsinasyon sıcaklığını artırarak düşük sıcaklıklara taşındığını göstermiştir [36].

Rabelo-Neto ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, metanın CO_2 reformu için desteklenen LaNiO_3 perovskit tipi oksitleri araştırmışlardır. LaNiO_3 ve $\text{LaNiO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri için reaksiyonun başlangıcında metan ve CO_2 dönüşümü artmıştır. Öte yandan, dönüşüm $\text{LaNiO}_3 / \text{CeSiO}_2$ için oldukça sabit kalmıştır. Reaksiyon koşulları altında XPS deneyleri, metalik Ni partiküllerinin LaNiO_3 ve $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri için beslemeden CO_2 ile oksitlendiğini ortaya çıkarmıştır. XPS deneyleri, reaksiyon koşulları altında Ce^{4+} ve Ce^{3+} arasında oksidasyon durumlarında sürekli bir değişim göstermiş olup bu, karbonla reaksiyona giren, nikel karbür oluşumunu ve sonuç olarak karbon liflerinin çekirdeklenmesini ve büyümesini engelleyen yüksek oksijen hareketliliği ile sonuçlanmıştır [4].

Yujin ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada iyi tekrarlanabilirliğe sahip çok basit bir katı hal yöntemi kullanılarak metanın (OCM) oksidatif bağlanması için LaAlO_3 perovskit katalizörlerini sentezlemişler. Yüksek performanslı LaAlO_3 katalizörleri elde etmek için,

katalitik aktivite üzerinde güçlü bir etkiye sahip olan zaman, sıcaklık ve oksijen içeriği gibi hazırlama koşullarını kalsinasyon işlemi sırasında kontrol edilerek yapılmıştır. Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı arttıkça, LaAlO_3 ' ün katalitik aktivitesi, LaAlO_3 perovskitin iyi homojenliği ve yüksek kristallliği nedeniyle gelişmiştir. Sonuç olarak OCM için yüksek performanslı LaAlO_3 perovskit katalizörleri için iyi sonuç veren bir hazırlama yöntemi olarak bu basit, yüksek oranda tekrarlanabilir ve kitle üretken katı hal yöntemini açıkça ortaya koymaktadır [7].

Yukun ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada metan reaksiyonunun (DRM) kuru reformasyonu için Pechini sol-jel yöntemi ile perovskit benzeri oksit ($\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{4\pm y}$) katalizörünü hazırlamışlar. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, BET, SEM, H_2 -TPR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivitesi ve stabilitesi, sabit yataklı diferansiyel reaktör aktivite değerlendirme cihazı ile değerlendirilmiştir [37].

Santos ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışmada $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0; 0.2; 0.5; 1.0$) bileşimine sahip perovskit oksitleri, metanın kimyasal döngü yanmasında (CLC) incelemişlerdir. 700°C ' nin üzerindeki sıcaklıklarda, her iki örnekte de metan akışı altında kanıtlanan son fazlar Ni^0 , Co^0 ve La_2O_3 olmuştur. Nikelin kobalt yerine kullanılması, metan yanma reaksiyonu için aktif oksijen miktarında bir azalmaya neden olarak katalizörleri daha az aktif hale getirmiştir. Bununla birlikte, kobaltın eklenmesi, katalizörlerin yeniden oksidasyon oranını iyileştirmiş ve kok ayrışmalarıyla daha az kirlenmiş malzemelere yol açmıştır. Metanın kimyasal döngü yanmasından sonra kok oluşumuna dirençli $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ örnekleri arasında ($x=0.5$ ve 1.0), $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ daha kısa sürede tam bir azalmaya yol açmıştır ve bu nedenle serinin en iyi katalizörü olarak kabul edilmiştir [38].

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu tez çalışmasının amacı $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Ag, Cu, Co, Mn) perovskit katalizörünün farklı metal içeriğinde, farklı hazırlama yöntemi ile metanın toplam oksidasyon reaksiyonu için hazırlanması, karakterize edilmesi ve katalitik aktivitelerinin belirlenmesidir.

Farklı metal katkılı perovskitler kullanılmasının nedeni yapılan literatür araştırması sonucunda bileşenlerin katalizörlerin yüksek kararlılıkta olmasına, iyi ısı iletkenlikleri, kompleks bileşik oluşturmaları ve yüksek sıcaklık mukavemeti göstermelerinden dolayı tercih edilmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasında katalizör sentezleme yönteminin katalizörün hem karakterizasyon hem de katalitik aktivite davranışı üzerine etkisini incelemek istenmiştir. Bunun için katalizörler Pechini sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleriyle sentezlenmiştir. Her iki yöntemde de katalizörler 800°C 'de 4 saat hava ortamında herhangi bir inert gaz geçirilmeden kalsine edilmiştir.

Hazırlanan perovskit yapılı katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla X-Işını kırınım analizleri (XRD) ile katalizörlerin reaksiyondan önce ve sonra faz yapısı ve ortalama kristal boyutlarını, elektron mikroskobu (SEM ve HRTEM) analizleri ile katalizörün yüzey yapısı, partikül şekli boyutu ve yığın faz içinde metallerin dağılımını, N_2 Fizisorpsiyon analizi ile katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacim değerlerini, yüzey alanı ve gözeneklilik yapısını, X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile katalizörleri oluşturan atomların oksidasyon hallerini ve Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) analizi ile katalizörlerin kimyasal bileşiminin tasarlanan bileşim oranları ile tutarlılığını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Metan yanma reaksiyonları ise akış tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiş olup gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda en aktif katalizörler belirlenmiş olup bu katalizörlerle deaktivasyon çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada deneyler, değerlendirmeler ve araştırmalar sonucunda en iyi teknikle katalizör üretim yöntemi ve en aktif katalizör belirlenmiştir.



5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu için $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{M}=(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn})$ katalizörleri hazırlanmış olup bu katalizörlerin karakterizasyon özellikleri ile aktiviteleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar hakkında detaylı bilgiler aşağıda tarafınıza sunulmuştur.

5.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörlerin yapısal özelliklerine ve buna bağlı olarak metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu aktivitelerine hazırlama yönteminin etkisini belirlemek amacıyla katalizörler iki farklı teknik kullanılarak sentezlenmiştir. Bunlardan birisi klasik birlikte çöktürme yöntemi diğeri ise Pechini sol-jel tekniğidir. Bu tez çalışmasında $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{M} = (\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn})$ katalizörleri farklı metal katkılı hazırlanmıştır. Hem metalin hem de hazırlama yönteminin karakteristik ve katalitik özelliklere olan etkisi belirlenmek istenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda verilmiştir;

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich - % 99)

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich - % 99)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich - % 99)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich - % 99)

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich - % 99)

AgNO_3 (Sigma-Aldrich - % 99)

Birlikte Çöktürme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3 metal tuz çözeltileri hesaplanan gramlarda karıştırılarak üzerine toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0.1M olacak şekilde hesaplanan oranda deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ve karıştırıcıda karışmakta olan çözeltiye pH 8 olana kadar 1M Na_2CO_3 çözeltisi damla damla eklenmiştir. Elde edilen çözeltiye 3 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Çözelti daha sonra süzölmüş, fazla iyonlarından uzaklaştırılmak için 60°C’ de sıcak deiyonize su ile yıkanmış ve 110°C’ de

etüvde bir gece boyunca kurutulmuştur. Daha sonra etüvden alınan numune ezme ve öğütülerek ince toz haline getirilmiş ve sonra elekten geçirilmiştir (150 µm elek). Toz halinde olan katalizörler 800°C' de 4 saat hava ortamında inert gaz geçirilmeden hava ortamında kül fırında kalsine edilmiştir.

Pechini Sol-Jel yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması:

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve Ag NO_3 metal tuz çözeltileri hesaplanan miktarlarda katalizör içeriğine bağlı olarak karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ve karıştırıcıda karışmakta olan çözeltiye kontrollü miktarda sitrik asit ilave edilmiş ve sitrik asit (CA)'nın toplam metal iyonlarına $\text{CA} / (\text{La} + \text{Ni} + \text{M})$ (M= Ag, Cu, Co, Mn) mol oranı 2.5 olacak şekilde karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen bu çözeltiye 2 saat 80°C' de mekanik karıştırıcıda yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Ardından sitrik asit:etilen glikol 1:4 mol oranında etilen glikol ilave edilmiştir. Isıtma ve karıştırma, çözelti jel benzeri bir kütle oluşturarak katılaşmaya başlayana kadar devam etmiştir. Çözelti daha sonra 110°C' de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Daha sonra ezilmiş ve ince toz haline getirilmiştir. Toz halindeki katalizör 150 µm elekten geçirilmiştir. Elde edilen katalizörler 800°C' de 4 saat hava ortamında kül fırında kalsine edilmiştir.

5.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin kristal fazlarını ve ortalama kristal boyutlarını hesaplamak için X-Işını kırınım deseni (XRD), yüzey alanı, gözenek hacmini ve ortalama gözenek çapını hesaplamak için N_2 fizisorpsiyon analizi, partiküllerin şekli, yüzey topografyası ve metallerin atomik olarak yüzeyde dağılımlarını incelemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM ve HRTEM) analizleri, katalizör faz yapısında bulunan bileşenlerin oranlarını belirlemek için Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve katalizörlerin yapısında bulunan elementlerin oksidasyon hallerini belirlemek için X-Işını fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır.

X- Işını Kırınım Deseni (XRD) Analizleri

X-Işını kırınım deseni (XRD) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı' nda bulunan "Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometresi" cihazı kullanılarak yapılmıştır. Katalizörler toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece neminden uzaklaştırılmak için kurutma işlemi uygulanmıştır. XRD sonuçlarını yorumlamak için Scherrer Denklemi ve Bragg Yasası'ndan yararlanılmıştır.

N₂ Fizisorpsiyon Analizleri

Katalizörlerin yüzey özellikleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı' nda N₂ gazının adsorpsiyonuna dayalı bir Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS yüzey karakterizasyon cihazı ile analiz edilmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon ile belirlenmiştir. Ayrıca mikro ve mezogözenek dağılımları da Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile desorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Elektron Mikroskopisi (SEM ve HRTEM) Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey özelliklerini ve patiküllerin şekillerini analiz etmek için kullanılmıştır. SEM ölçümleri Philips marka FEI/Quanta 400 F model cihazda gerçekleştirilmiştir. TEM analizi için maksimum hızlanma gerilimi 200 kV olan JEOL JEM 2100F yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılmıştır. Numune, etanol içinde dağılma yoluyla hazırlanmış ve bu süspansiyonun bir damlası, C-film ile kaplı bir ızgaraya bırakılmıştır. HRTEM analizi ile katalizör yapısındaki bileşenlerin dağılımı belirlenmiştir.

Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Analizleri

Endüktif eşleşmiş plazma optik spektroskopisi (ICP-OES) analizinde katalizörlerin fazlarının yapısında bulunan bileşenlerin oranları belirlenmiştir. Cihazın çalışma prensibi "Perkin Elmer Optima 4300DV" cihazı kullanılarak çözelti halindeki numunenin yüksek sıcaklıkta olan plazmaya püskürtülerek gaz haline geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış hale gelmesinden sonra yaydıkları ışını uygun olan bir dedektör ile ölçerek çözeltide bulunan elementlerin miktarını saptamasına dayanır.

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) Analizleri

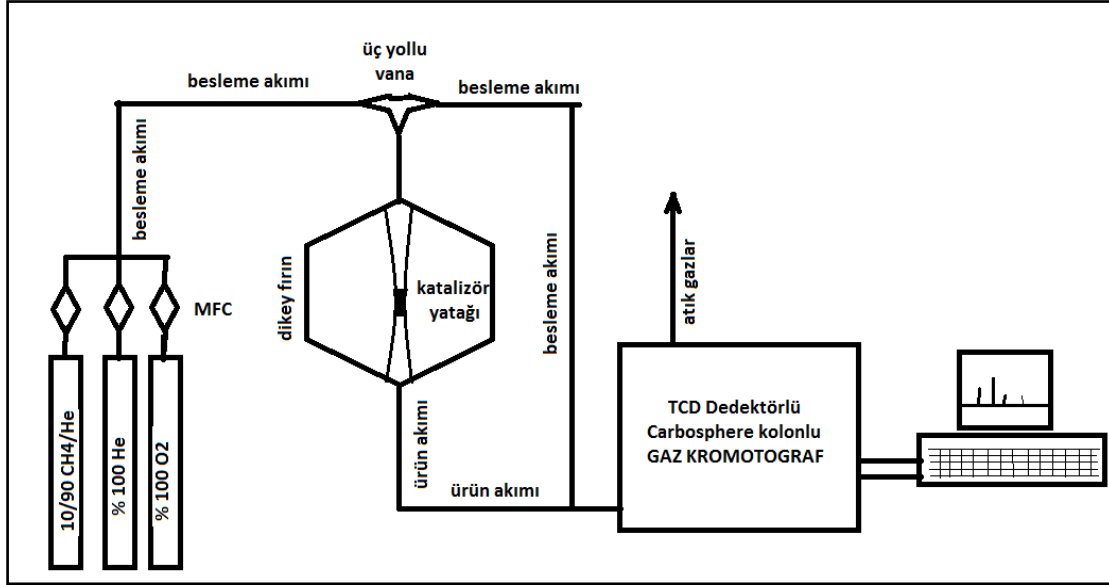
Yüzey analiz laboratuvarında malzemelerin yüzey ve arayüzlerinin kimyasal, elementel ve moleküler bileşenlerinin belirlenmesi için yüzey analizi yapılmaktadır. Metot, örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlamaktadır.

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile katalizör yapısında bulunan elementlerin atomik ve kütle oranları ile elementlerin oksidasyon halleri belirlenmiştir. XPS analizi Al monokromatik ışının kullanıldığı Rigaku 25X Primus spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. La3d, Ni2p, Ag3d, Mn2p, Co2p, O1s spektrumları elde edilmiştir.

5.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

5.3.1. Metan Oksidasyonu Deney Sistemi

Metan oksidasyonunun gerçekleştirileceği katalitik aktivite deney sisteminin şematik diyagramı Şekil 5.1’ de görülmektedir. Besleme gaz karışımının hazırlanması için kütle akış ölçer (MFC)’ler ve 10/90 CH₄/He, %100 O₂, %100 He gaz / gaz karışımı tüpleri kullanılmıştır. Gerekli olan hesaplamalar yapıldıktan sonra her bir tüpten MFC’ den geçecek akış hızı belirlenmiş ve sabun akış ölçerler kullanılarak bu akış hızları set edilmiştir. Gerek besleme olarak kullanılacak gaz karışımının gerekse reaksiyon deneyleri sırasında reaksiyon sonucu reaktörden çıkan gaz karışımının analizi “Perkin Elmer Clarus 500 Gaz Kromatografi” ile yapılmıştır. Gaz karışımında bulunan bileşenlerin ayırımı kolon içinde bulunacak olan Karbosfer kolon ile gerçekleştirilmiş ve analizler kromatograf içinde bulunan TCD (Thermal Conductivity Detector) ile yapılmıştır. Reaksiyon deneyleri sıcaklık artışı kontrol edilebilen dikey fırında yapılmıştır. Katalizör ortasından boğumlu ve cam yünü ile desteklenmiş iç çapı 4 mm dış çapı 6 mm olan boğumlu quartz cam reaktör içinde yerleştirilmiş katalizör yatağı üzerinde yürütülmüştür. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır. Reaktör 300°C’ den 800°C’ ye kadar ısıtılmıştır. Reaktör sistemi dikey fırın içine yerleştirilmiştir. Dikey fırının sıcaklığı bir termoçift tarafından kontrol edilmiştir. Belirli sıcaklıklarda 30 dk bekledikten sonra reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımının analizi GC tarafından gerçekleştirilmiş olup sonuçlar gaz kromatografına bağlı olan bilgisayar üzerinden kontrol edilmiştir.



Şekil 5.1. Metan Oksidasyonu Deney Sisteminin Şematik Görünümü

5.3.2. Metan Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları

Toplam CH₄ oksidasyonu reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri sabit yataklı quartz tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Metan oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları aktivite deneyi yapılacak katalizöre oksijen ile ön işlem uygulamadan ve oksijen ile ön işlem uygulayarak iki türlü gerçekleştirilmiştir. Oksijen ile ön işlem uygulanarak yapılan aktivite çalışmalarında katalizörlere reaksiyon öncesinde yerinde (in-situ) oda sıcaklığında 2 saat %21 O₂ kalanı He ile ön işlem uygulanmıştır. Reaktan gazlarının tasarlanan konsantrasyonu 10/90 CH₄/He, %100 O₂, %100 He gaz karışımları kullanılarak elde edilmiştir %1 CH₄, %21 O₂ ve %78 He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında reaktör yatağından geçirilmiştir. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır. Reaktör 300°C' den 800°C' e kadar ısıtılmıştır. Besleme gaz karışımının ve reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımının ölçümleri termal kondaktivite dedektörlü (TCD) ve karbosphere kolonun bulunduğu gaz kromatografi ile yapılmıştır (Şekil 5.1. Metan oksidasyonu deney sisteminin şematik görünümü).

Metan dönüşümü aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ CH}_4 \text{ dönüşümü} = \frac{CH_{40} - CH_{4f}}{CH_{40}} = \frac{CO_{2f}}{CH_{40}}$$

Burada:

CH_{40} =besleme gaz karışımında bulunan metan oranı

CH_{4f} = reaksiyon sonunda dönüşmeden kalan metan oranı

CO_{2f} = reaksiyon ürünü içinde bulunan karbon dioksit oranı

5.3.3. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları

Metan oksidasyonu için deaktivasyon deneyleri katalitik aktivite çalışmalarında en iyi aktiviteyi veren katalizörler üzerinden yapılmıştır. En yüksek aktiviteyi veren katalizör ile en yüksek aktiviteyi verdiği sıcaklıkta reaktör sıcaklığı sabit tutulmuş ve zamana bağlı olarak metan konsantrasyonu ya da metan dönüşümü incelenmiştir. Katalizör yatağı üzerinden %1 CH_4 , %21 O_2 ve %78 He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında geçirilmiştir. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Metanın toplam oksidasyonu reaksiyonları için $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{M} = (\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn})$ katalizörleri sentezlendikten sonra karakterizasyon ve aktivite deneyleri yapılmıştır. Karakterizasyon ve aktivite çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.1. Karakterizasyon Sonuçları

Yaptığımız bu çalışmada farklı metal katkılı $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ $\text{M}=(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn})$ katalizörleri bir çok teknikle karakterize edilmiştir. X-ışını Kırınım Desenleri (XRD) analizleri, N_2 Fizisorpsiyon çalışmaları, taramalı ve transmisyon elektron mikroskopu (SEM ve HRTEM) analizleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ve Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) analizi ile karakteristik özellikler belirlenmiştir.

6.1.1. X-ışını Kırınım desenleri (XRD) sonuçları

X-ışını kırınım analizi sentezlenen katalizörlerin hangi fazlardan oluştuğunu belirlemek için yapılmıştır. Şekil 6.1-Şekil 6.5 arasında bu çalışmada sentezlenmiş olan perovskit katalizörlerine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları görülmektedir. Kristal fazlardan kaynaklanan kırınım pikleri farklı hazırlama yönteminin ortalama kristal boyutuna olan etkisini incelemek amacıyla y eksenindeki şiddet/intensity değerleri arasında sayısal fark konulmadan üst üste çakıştırılarak çizilmiştir.

Farklı metal yüklemeli $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit katalizörlerinde ortak olan La, Ni ve yapının oksit olmasını sağlayan oksijen bileşenleridir. Literatürde farklı katalitik reaksiyonlarda kullanılmak üzere farklı hazırlama yöntemleri ile farklı şartlarda sentezlenmiş La, Ni ve üçüncü metal içeren perovskit katalizörlerinin bulunduğu çalışmalar incelenmiş ve bu çalışmadaki XRD sonuçları ile karşılaştırma yapılmıştır.

Farhadi ve diğerleri (2019) yılında yaptıkları çalışmada LaNiO_3 perovskit tipte nanomalzeme organik ilaçlarda adsorplama yeteneğinin yükseltilmesi için sentezlenmiştir. X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları $2\theta = 23.3^\circ, 32.9^\circ, 40.4^\circ, 47.3^\circ, 52.2^\circ, 58.6^\circ, 68.6^\circ$ ve

78.3° (JCPDS No= 34-1181) kırınım açıları elde edilen piklerin rhombohedral LaNiO_3 kristal fazından kaynaklanan yansıma sonucu olduğu belirtilmiştir. Bu yansıma pikleri tek fazlı LaNiO_3 nanomalzemesinin seçtikleri hazırlama yöntemi ile sentezlenebildiğini gösterdiği belirtilmiştir [39].

Shah ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada LaNiO_3 ve $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \%5$) nanoparçacıklarının yapısal, optik, dielektrik ve magnetik özelliklerini incelemişler. LaNiO_3 katalizörünün X-Işını kırınım deseni analizi sonucu kristal faz piklerinin rhombohedral simetride LaNiO_3 kristal fazına ait olduğu elde edilmiş. Katkılanan iyonlardan dolayı kristal faz olmadan rhombohedral simetriye karşılık gelen XRD spektrumları elde edilmiş. $2\theta=28.07^\circ, 37.54^\circ, 43.35^\circ, 63.18^\circ$ açılarındaki kübik NiO ' den kaynaklanan ek pikler farklı geçiş metallerinin eklenmesi ile azalmıştır [40].

Oliveria ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada metanın kuru reformlara reaksiyonu için chitosan ile LaNiO_3 ' ün tek basamaklı sentezi incelenmiş. Yapılan çalışmada katalizörlerde temel pik $2\theta=33^\circ$ e yerleşmiş. $2\theta=37^\circ$ ve 44° de yer alan piklerin ikincil faz olan NiO ' e (JCPDS 01-073-1523) ait olduğu belirtilmiş. Şiddeti düşük olan bu pikler, NiO ' in kristal faz içinde çok küçük miktarlarda olduğunu göstermiştir [41].

Kim ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada düşük kok oluşumu olan metanın kuru reformlama reaksiyonunda kullanılmak üzere Co ve Mn ile modifiye edilmiş indirgenmiş LaNiO_3 perovskit katalizörü geliştirmişler. Yaptıkları çalışmada orthorhombic LaNiO_3 perovskit yapısı elde edilmiş. Mn Ce Co yüklemeli /katkılı katalizörlerde aynı perovskit yapısını göstermişler. Sadece piklerin çıkış açılarının 2θ değerlerinin katkılanan iyonla ilgili olarak çok küçük 2θ değerlerinde kayma göstermiş. Bu sonuçta Co ve Mn' ın yapıya girdiğinin bir sonucu olduğu belirtilmiştir [42].

Katalizör yapısına göre kırınım tepe noktaları, LaNiO_3 (JCPDS 34-1181), NiO (JCPDS 01 073-1523), La_2O_3 (JCPDS 04-0856), MnO (JCPDS 78 0424), Co_3O_4 (JCPDS 76-1802), CuO (JCPDS 04-0836) ve metalik gümüş (JCPDS 04-0783) fazları elde edilmiştir. Katalizörlerin X-Işını spektrumları Şekil 6.1 – Şekil 6.5 arasında gösterilmiştir. Şekil 6.1'de görüldüğü gibi, birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemi ile sentezlenen LaNiO_3 katalizöründe rhombohedra LaNiO_3 , NiO ve La_2O_3 fazları gözlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan yöntemde eşkenar dörtgen LaNiO_3 fazının pikleri 2θ

= 23.06°, 37.72°, 40.5°, 40.68°, 47.2°, 53.46°, 58.54°, 68.84°, 78.4° değerleri olarak belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizör, $2\theta = 27.82^\circ$ 'de La_2O_3 fazından ve 37.3° ve 43.22° 'de NiO fazından dolayı ek kırınım tepeleri göstermiştir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemleri ile sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe rhombohedra LaNiO_3 ve MnO fazları gözlenmiştir. Rhombohedra LaNiO_3 fazının tepe noktaları $2\theta = 22.72^\circ, 32.72^\circ, 40.12^\circ, 46.9^\circ, 58.02^\circ, 68.34^\circ, 77.78^\circ$ de elde edilmiştir. MnO fazının tepe noktaları $2\theta = 43.28^\circ, 59.08^\circ, 73.5^\circ$ olarak belirlenmiştir. Şekil 6.3'te görüldüğü gibi, birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemleri ile sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe rhombohedral LaNiO_3 ve Co_3O_4 fazları gözlenmiştir. Rhombohedral LaNiO_3 fazının tepe noktaları, $2\theta = 23.18^\circ, 32.76^\circ, 40.44^\circ, 47.32^\circ, 53.04^\circ, 68.7^\circ, 78.4^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. Co_3O_4 fazının pikleri $2\theta = 41.22^\circ, 53.66^\circ, 69.58^\circ, 74.08^\circ, 78.86^\circ$ değerlerinde bulunmuştur. Şekil 6.4' te görüldüğü gibi birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemleri ile sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe rhombohedral LaNiO_3 ve Cu fazları gözlenmiştir. Rhombohedral LaNiO_3 fazının tepe noktaları $2\theta = 23.04^\circ, 32.78^\circ, 40.66^\circ, 47.12^\circ, 53.42^\circ, 58.52^\circ, 68.94^\circ, 78.64^\circ$ de elde edilmiştir. Cu fazının pikleri $2\theta = 31.28^\circ, 43.16^\circ, 62.56^\circ$ değerlerinde bulunmuştur. Şekil 6.5' te görüldüğü gibi birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemleri ile sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe rhombohedral LaNiO_3 , La_2O_3 ve metalik Ag fazları gözlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde eşkenar dörtgen LaNiO_3 fazının pikleri $2\theta = 23.88^\circ, 32.86^\circ, 57.94^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. La_2O_3 fazının pikleri $2\theta = 15.56^\circ, 27.18^\circ, 39.26^\circ$ ve Ag fazının pikleri $2\theta = 38.04^\circ, 44.26^\circ, 64.42^\circ, 77.34^\circ$ değerlerindedir. En yoğun metal faz kırınım pikleri ve La_2O_3 kırınım pikleri $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründen elde edilmiştir. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörleri, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü gibi yoğun metal veya metal oksit kırınım pikleri göstermemiştir. Kristal fazların kırınım pikleri, birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerden daha yüksektir.

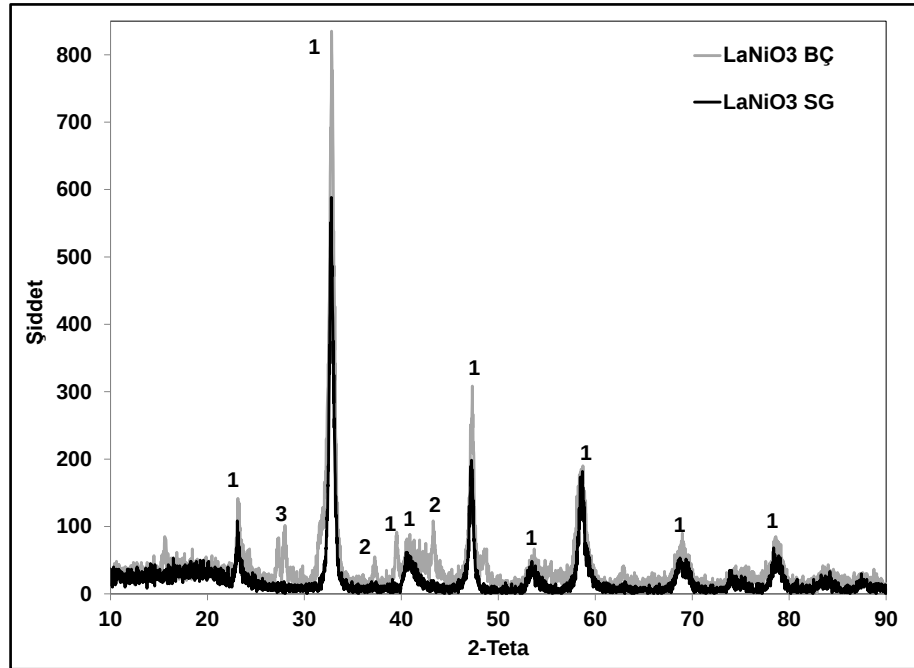
Bu çalışmada sentezlenmiş perovskit katalizörlerinin X-Işını kırınım deseni analizlerinden elde edilen yansıma piklerine ait 2θ değerleri aşağıda verilen tabloda gösterilmiştir. Kırmızı ile gösterilen 2θ açıları rhombohedral LaNiO_3 kristal fazının 2θ açıları ile uyumluluk göstermektedir. Dolayısıyla Farhadi ve Shan tarafından yapılan çalışmaya göre tek kristal fazlı LaNiO_3 her iki hazırlama yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir [39, 40].

Oliveria ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada da belirtildiği üzere çalışmada katalizörlerde temel pik $2\theta = 33^\circ$ e yerleşmiştir.

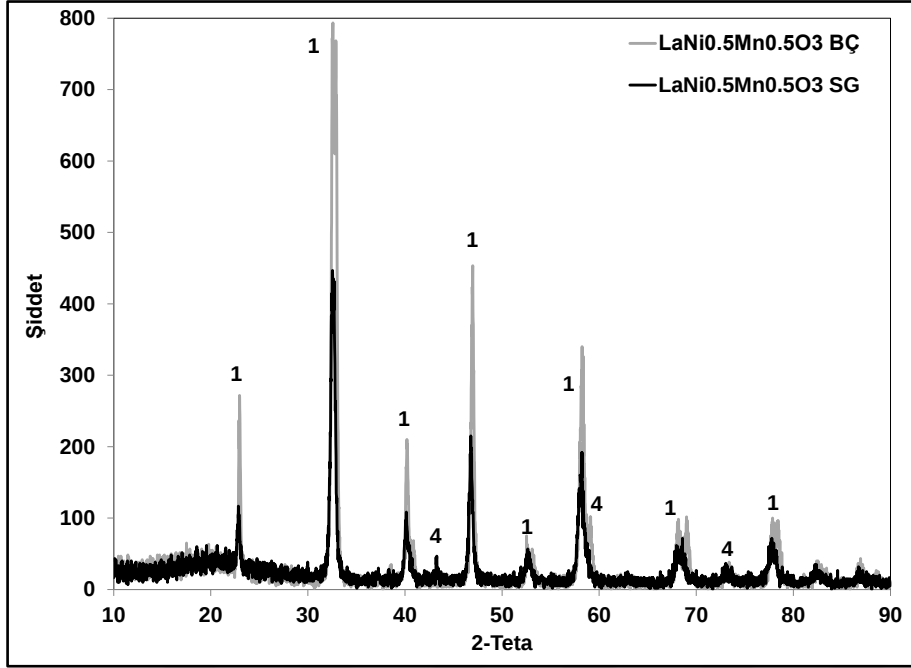
Yapıya metal eklenmesi ile piklerin pozisyonlarında 2θ değerlerinde çok küçük kaymaların olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç metallerin yapıya girdiğinin bir göstergesi olarak belirlenmiştir [42]. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) sonuçlarına da göre LaNiO_3 perovskit yapısının metal katkılı olarak başarılı bir şekilde sentezlendiği de belirlenmiştir.

Çizelge 6.1. Kristal fazlara ait yansıma açıları (2θ)

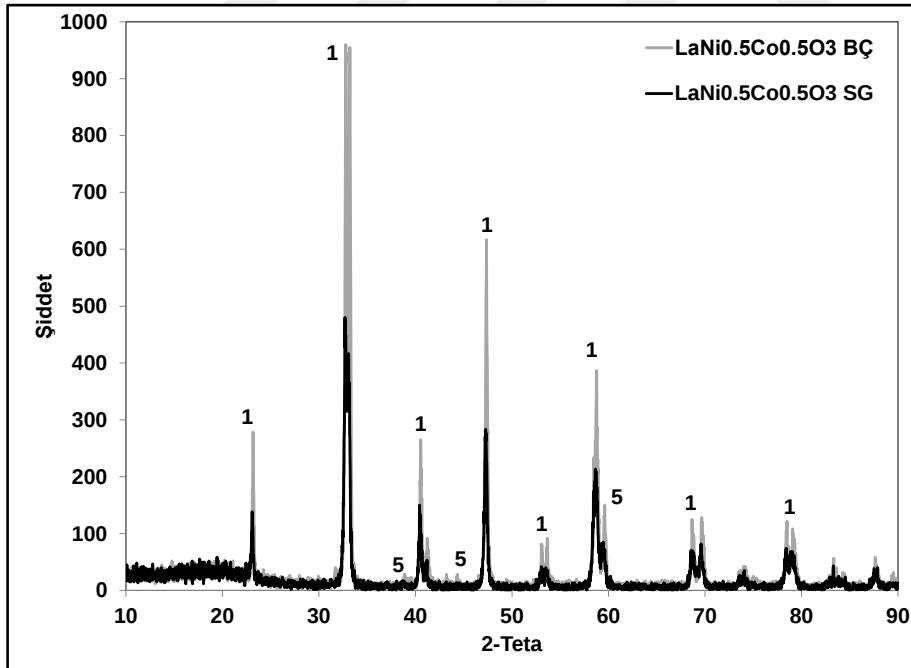
Katalizör	2θ açıları
LaNiO_3	$23.08^\circ, 27.22^\circ, 27.9^\circ, 32.8^\circ, 37.2^\circ, 39.5^\circ, 40.4^\circ, 43.3^\circ, 47.3^\circ, 53.4^\circ, 58.68^\circ, 68.9^\circ, 78.4^\circ$
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	$22.84^\circ, 32.52^\circ, 40.14^\circ, 46.98^\circ, 52.52^\circ, 58.24^\circ, 68.12^\circ, 77.82^\circ$
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	$23.08^\circ, 32.7^\circ, 40.42^\circ, 21.22^\circ, 53.04^\circ, 58.62^\circ, 59.6^\circ, 68.54^\circ, 69.58^\circ, 74.08^\circ, 78.34^\circ, 78.86^\circ$
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	$22.96^\circ, 32.6^\circ, 40.34^\circ, 47.12^\circ, 52.96^\circ, 58.4^\circ, 68.28^\circ, 78.28^\circ,$
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$	$15.7^\circ, 27.2^\circ, 31.4^\circ, 32.72^\circ, 38.1^\circ, 39.46^\circ, 44.24^\circ, 47.08^\circ, 57.76^\circ, 58.16^\circ, 64.38^\circ, 68.74^\circ, 77.38^\circ$



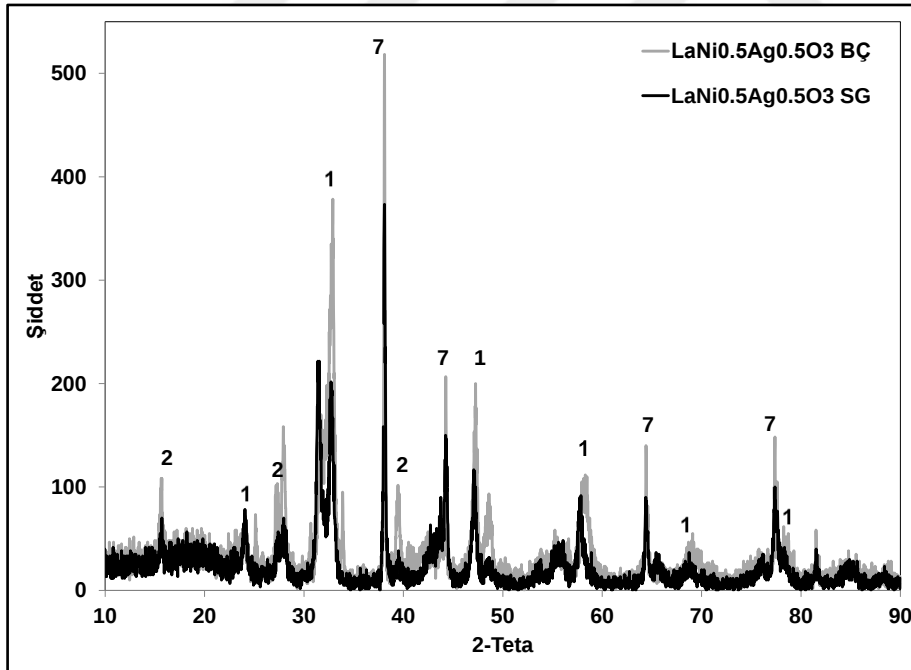
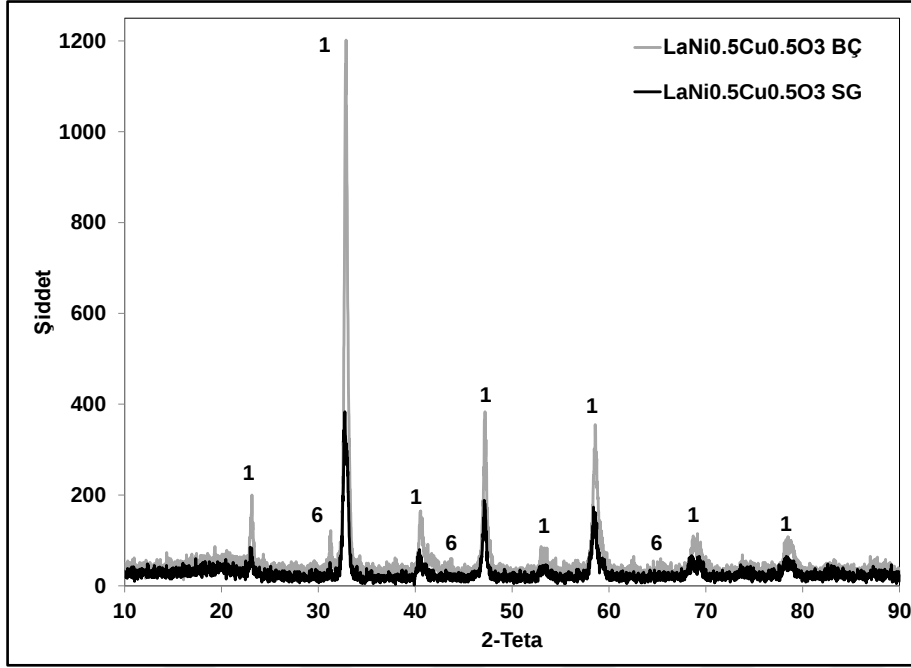
Şekil 6.1. LaNiO_3 katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği (1: rhombohedral LaNiO_3 , 2: NiO , 3: La_2O_3)



Şekil 6.2. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği
(1: rhombohedral LaNiO_3 , 4: MnO)



Şekil 6.3. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait X-Işını kırınım deseni analiz grafiği
(1: rhombohedral LaNiO_3 , 5: Co_3O_4)



Katalizör Ortalama Kristal Boyutu (Å)

Birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analizleri ile en şiddetli piklerden ($2\theta = 33^\circ$) oluşan tüm katalizörlerde en yoğun ve yaygın kristal faz olduğu için rhombohedral LaNiO_3 kristal fazlar üzerinde ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır. Hesaplamalar EK-1' e göre yapılmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen ortalama kristal boyutu sonuçları Çizelge 6.2' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde her iki yöntemle sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinin diğer katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları görülmektedir ve genel olarak birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizörlere göre piklerinin daha şiddetli olduğu görülmüştür. Sentezlenen tüm perovskit katalizörlere farklı metal katkılı madde eklendiğinde ise ortalama kristal boyut değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.2. X-Işını kırınım deseni analizinden elde edilen kristal fazlara ait ortalama kristal boyutları

KATALİZÖR	ORTALAMA KRİSTAL BOYUTU (Å)	
	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Pechini Sol-Jel Yöntemi
LaNiO_3	35.69	43.50
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	89.61	85.59
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	75.46	62.03
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	62.34	62.56
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$	51.20	46.25

6.1.2. N₂ Fizisorpsiyon Sonuçları

N₂ fizisorpsiyon analizleri katalizörlerin ortalama gözenek çapı, yüzey alanı, adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek hacim değerlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Yüzey alan değerleri

Katalizörlerin yüzey alan değerleri Çizelge 6.3' de verilmiştir. Çok nokta yüzey alan verileri azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında hesaplanmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanlarının hem hazırlama yöntemine göre hem de LaNiO_3 yapısına katılan metalin etkisine göre nasıl bir değişim gösterdiği tabloda açık bir şekilde görülmektedir. Perovskit yapısını elde edebilmek için katalizörler 800°C ' de kalsine edildiler. Bu nedenle katalizörlerin genel olarak yüzey alanı diğer oksit katalizörlere göre düşük elde edilmiştir. Hazırlama yöntemi açısından karşılaştırma yapıldığında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanı her iki hazırlama yöntemi ile hazırlanmış olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe elde edilmiştir. En düşük yüzey alanı da Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe elde edilmiştir. LaNiO_3 katalizörünün metal içerikli hazırlanmasına bağlı olarak yüzey alanındaki düşüş $\text{Mn} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Co}$ şeklinde gösterilebilir. Bununla birlikte tek başına LaNiO_3 perovskit katalizörü yapısında Mn dışında bu çalışmada yer alan Cu, Co ve Ag metalleri yer almadan daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Üçüncü metalin göstereceği ek fonksiyon metanın toplam oksidasyonu için yapılacak olan aktivite çalışmalarında belli olmuştur. Yüksek yüzey alanlı katalizörlerde gözenekliliğin daha çok olmasına bağlı olarak daha yüksek katalitik aktivite elde edilmesi beklenmektedir. Kim ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Mn ve Co ile modifiye edilmiş LaNiO_3 katalizöründe yüksek sıcaklıkta kalsinasyondan dolayı $5\text{-}9\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişen yüzey alan sonucu elde edilmiştir [42].

Çizelge 6.3. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlere ait çok noktalı BET Yüzey alan sonuçları

Katalizör	Çok Noktalı Yüzey Alanları m^2/g	
	Hazırlama Yöntemi	
	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Pechini Sol-Jel Yöntemi
LaNiO_3	12	10
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	21	19.1
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	6.2	5.5
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	9.1	5.7
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$	12.3	6.5

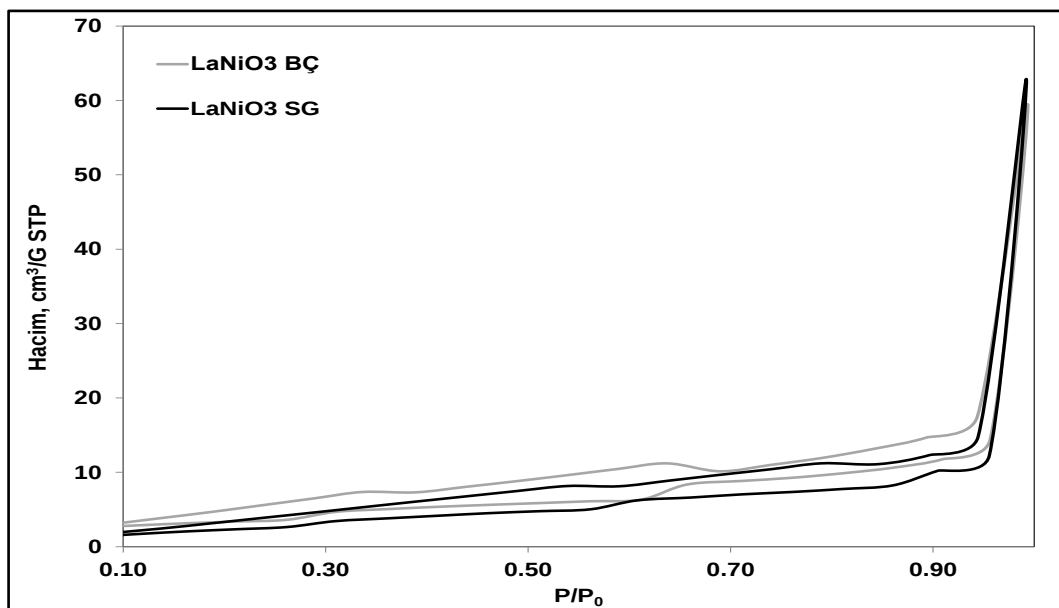
N_2 Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzotermi

Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilmiş N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 6.6 ve Şekil 6.10 arasında görülmektedir. BDDT sınıflandırması içinde Tip II izoterme uymaktadır. Bu tip izoterm gözenekli olmayan ya da makrogözenekli adsorbentlerin gösterdiği izotermidir. Tip II izoterm kısıtlanmamış tek tabakalı-çok tabakalı

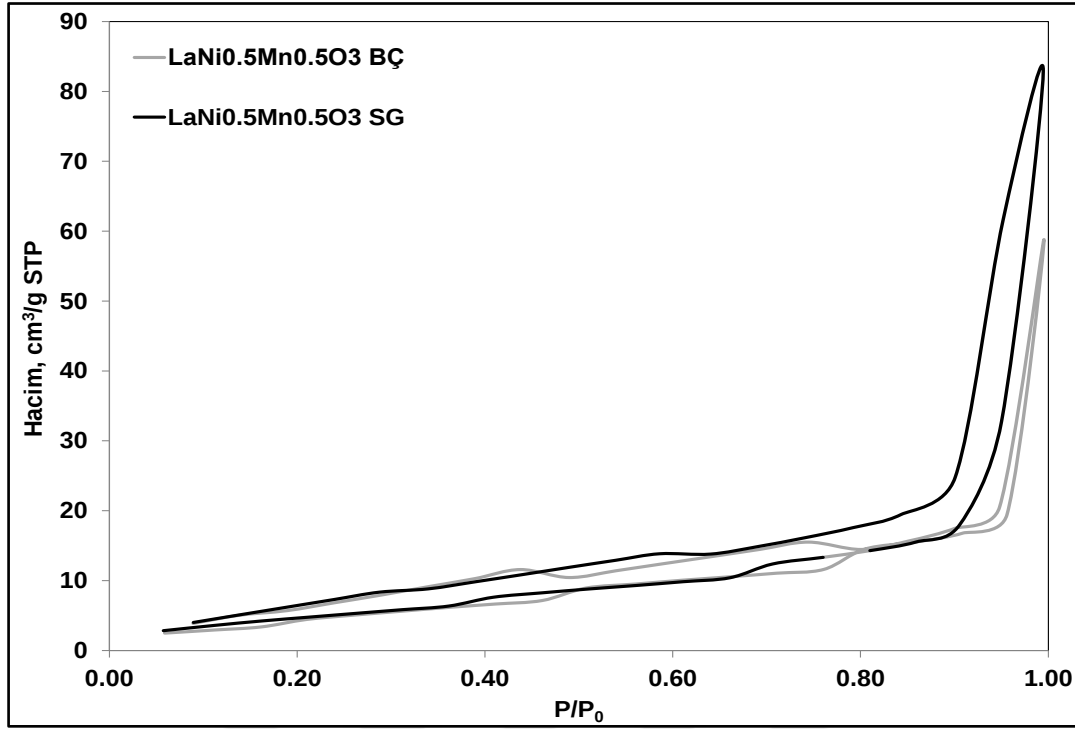
adsorpsiyonu göstermektedir. İzotermelerde histeresis ise H3 histeresisine uymaktadır. Bu tip histeresis plate (yaprak) benzeri partiküllerin yarık benzeri gözenekler oluşturduğu aglomerasyonlardan dolayı gerçekleşmektedir [43]. Histeresis olayı adsorpsiyon sırasında ilk olarak mezogözeneklerin sonrasında ise mikrogözeneklerin dolmasından dolayı ortaya çıkmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü en yüksek yüzey alanına sahip olduğundan dolayı mezogözenek hacim yüzdesi daha fazladır aynı zamanda adsorplama gücü daha yüksektir.

$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü sabit relatif basınç (P/P_0) değerleri altında hacim değerinin aynı yöntemle hazırlanmış farklı katkılı metal katkılı katalizörlerden daha fazla olduğu görülmüştür.

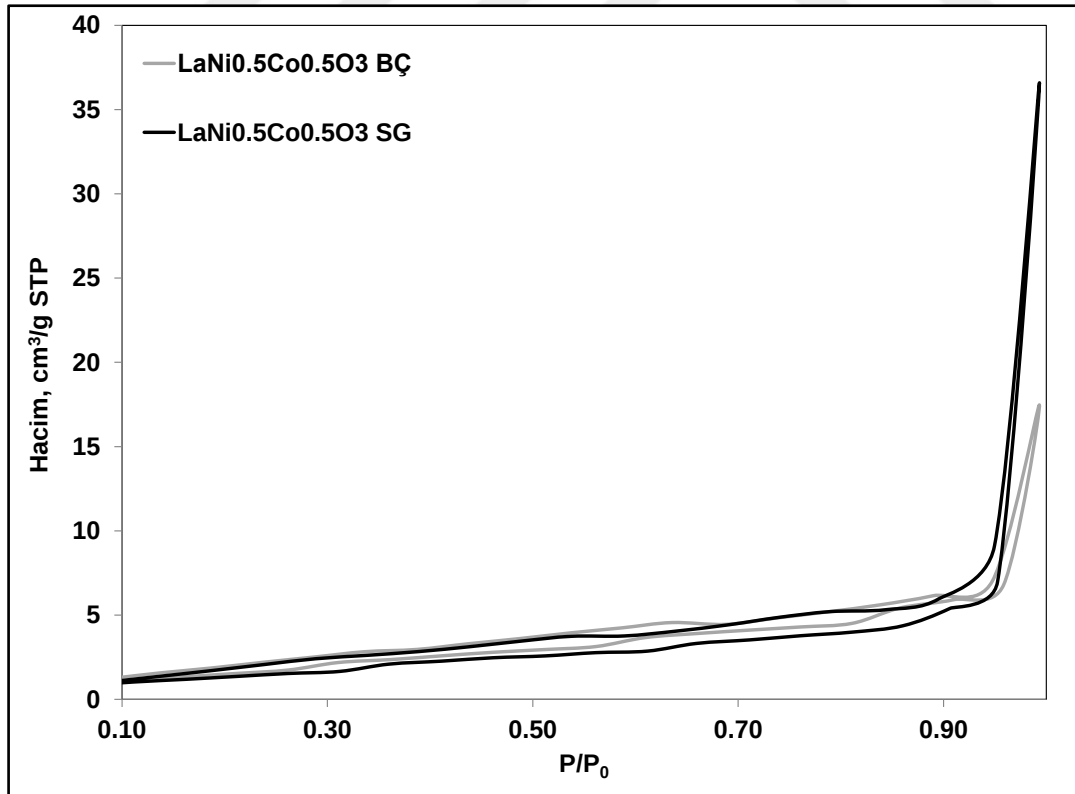
Birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörleri dışındaki diğer katalizörlerin N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde yapılarında oldukça büyük hacimde makrogözeneklerin olduğu belirlenmiştir. Çizelge 6.2'ye bakıldığında da aynı sonuçlar görülebilmektedir. Makrogözenek hacminin büyük olmasının sebebi hazırlama yönteminde uyguladığımız son işlem olan kalsinasyon basamağında yüksek sıcaklıkta 800°C ' de ısıtma işlemi uygulandığı için katalizörlerde hem düşük yüzey alanı elde edilmesini sağlamıştır hem de düşük yüzey alanı oluşmasına sebep olan makrogözenek hacim yüzdesinde artış olmasına neden olmuştur.



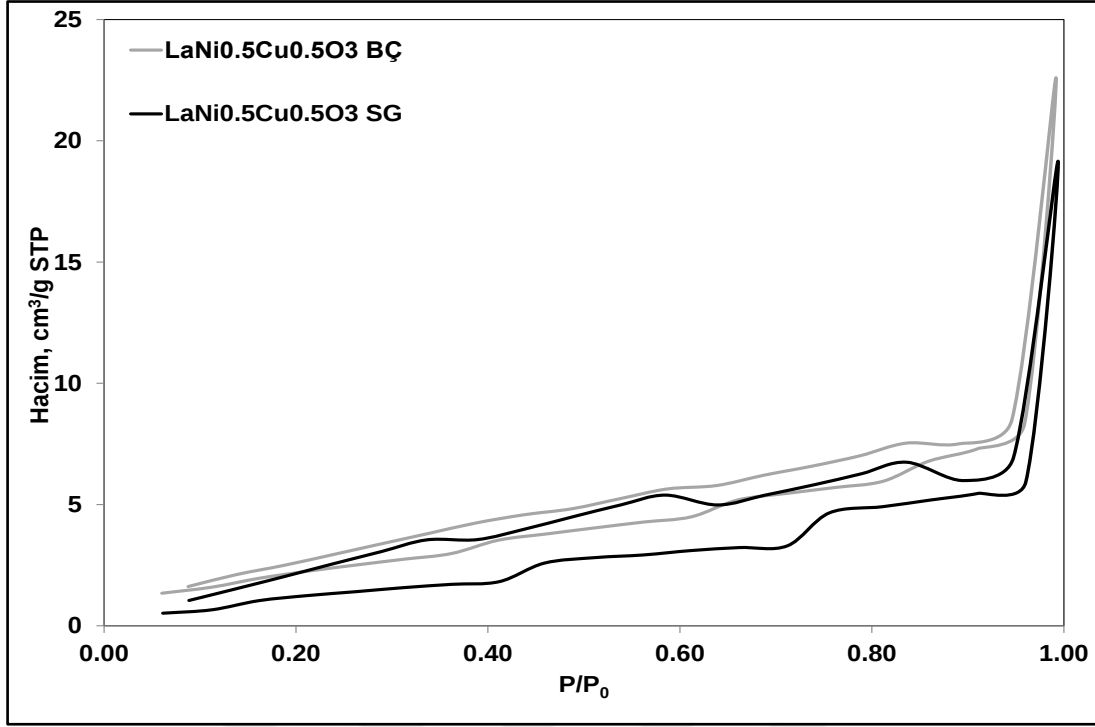
Şekil 6.6. LaNiO_3 katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



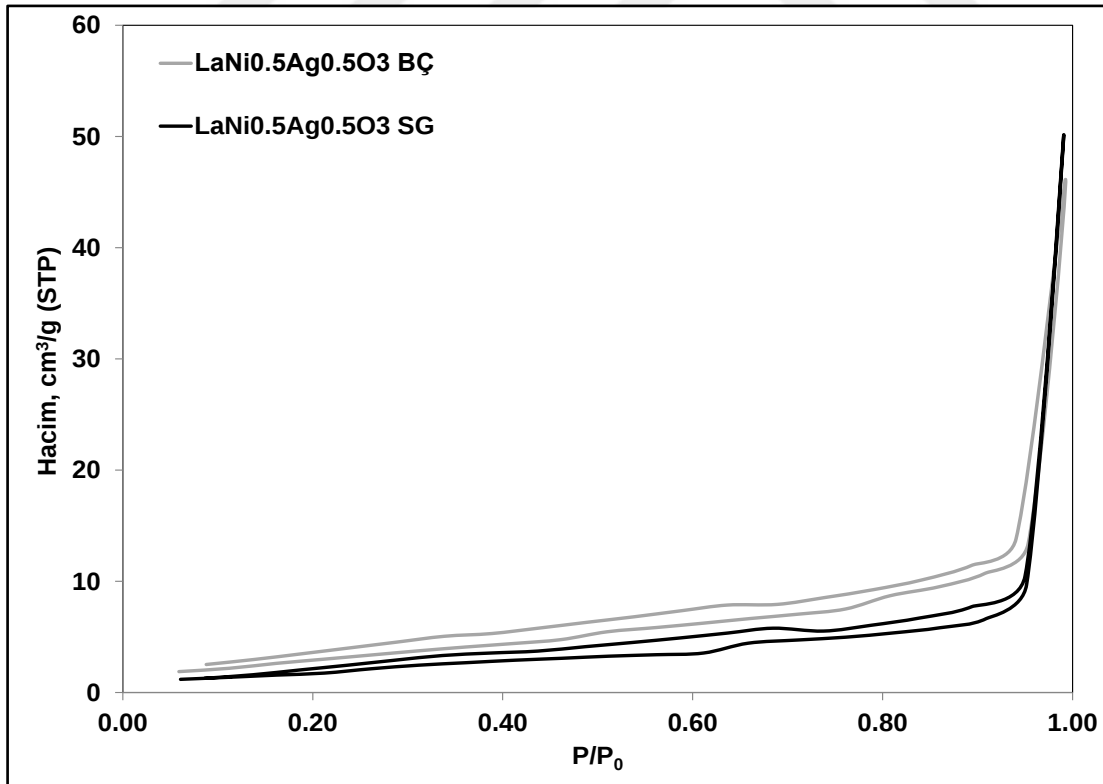
Şekil 6.7. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.8. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.9. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini



Şekil 6.10. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini

Ortalama Gözenek Çapı Sonuçları

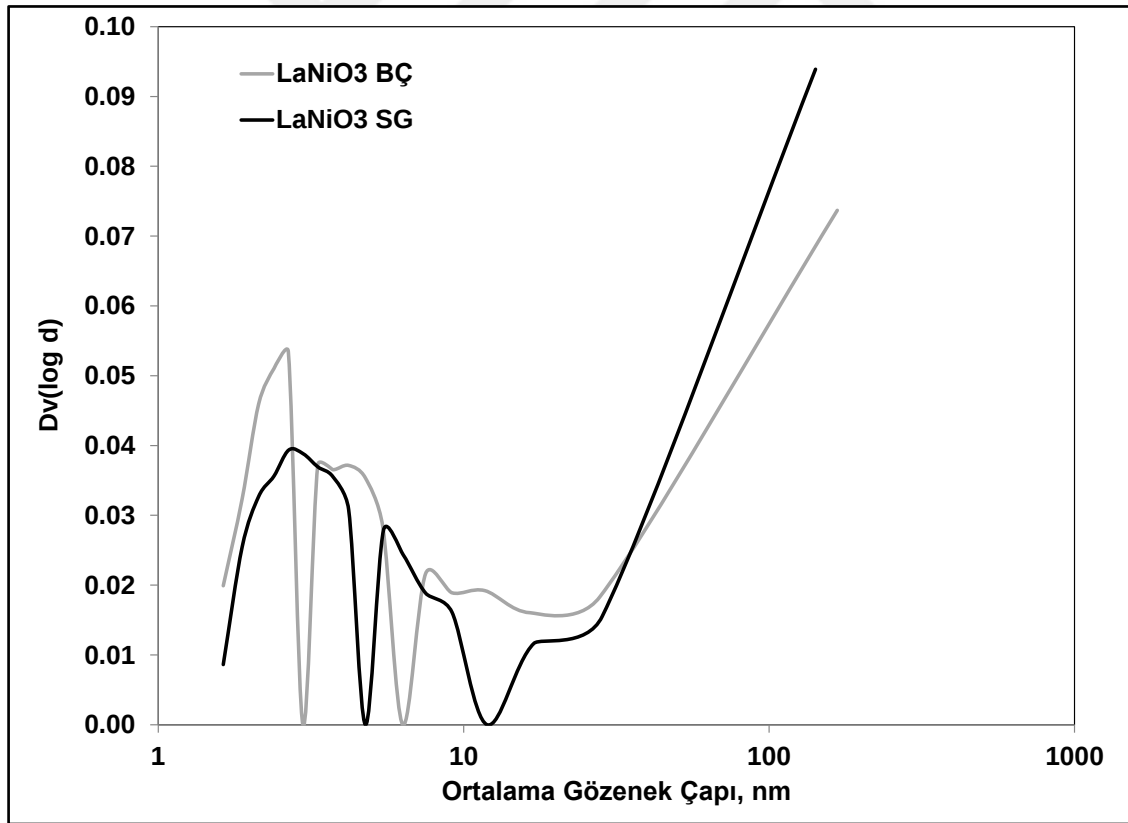
Birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin ortalama gözenek çap grafikleri Şekil 6.11 ile Şekil 6.15 arasında ve katalizörlerin yapısında bulunan gözeneklerin ortalama çap değerleri Çizelge 6.4’ de görülmektedir. Katalizörlerin ortalama gözenek çapları 2nm ile 50nm arasında gözlemlenmiştir. Genel olarak katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Katalizörlerin gözenek dağılımları oldukça geniştir. Çizelge 6.4 ile Şekil 6.11- Şekil 15 arasında görüldüğü üzere katalizörlerin yapısında yaklaşık %50 oranına yakın makro gözenekler bulunmaktadır. Bu nedenle tüm ortalama gözenek çap eğrilerinde yaklaşık 10 nm’ den sonra artan eğriler görülmektedir. Yalnız Pechini sol gel metodu ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe 10 nm den sonra yaklaşık 31.4 nm ortalama gözenek çapında toplanmış gözeneklerin olduğu görülmektedir. Katalizörlerin tümünde 10 nm’ ye kadar tek bir gözenek çap değerinde toplanmamış, uniform, tek tip gözenek çapının olmadığı değişken bir gözenek çap sonuçları elde edilmiştir. Katalizörlerde birden fazla değerlerde odaklanmış ortalama gözenek çapı sonuçlarının elde edilmesinin sebebi 800°C ’ de yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanması ve katalizör yapısında da birden fazla metal olmasından kaynaklanmaktadır. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) analizi sonuçlarına baktığımızda da her iki karakterizasyon sonucunda yapıda birden fazla farklı oksit fazda bileşen olduğu için bu farklı kristal yapıların farklı boyutlarda ortalama gözenek çapları oluşmasına sebep olmuştur.

Çizelge 6.4. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlerin ortalama gözenek çap Sonuçları

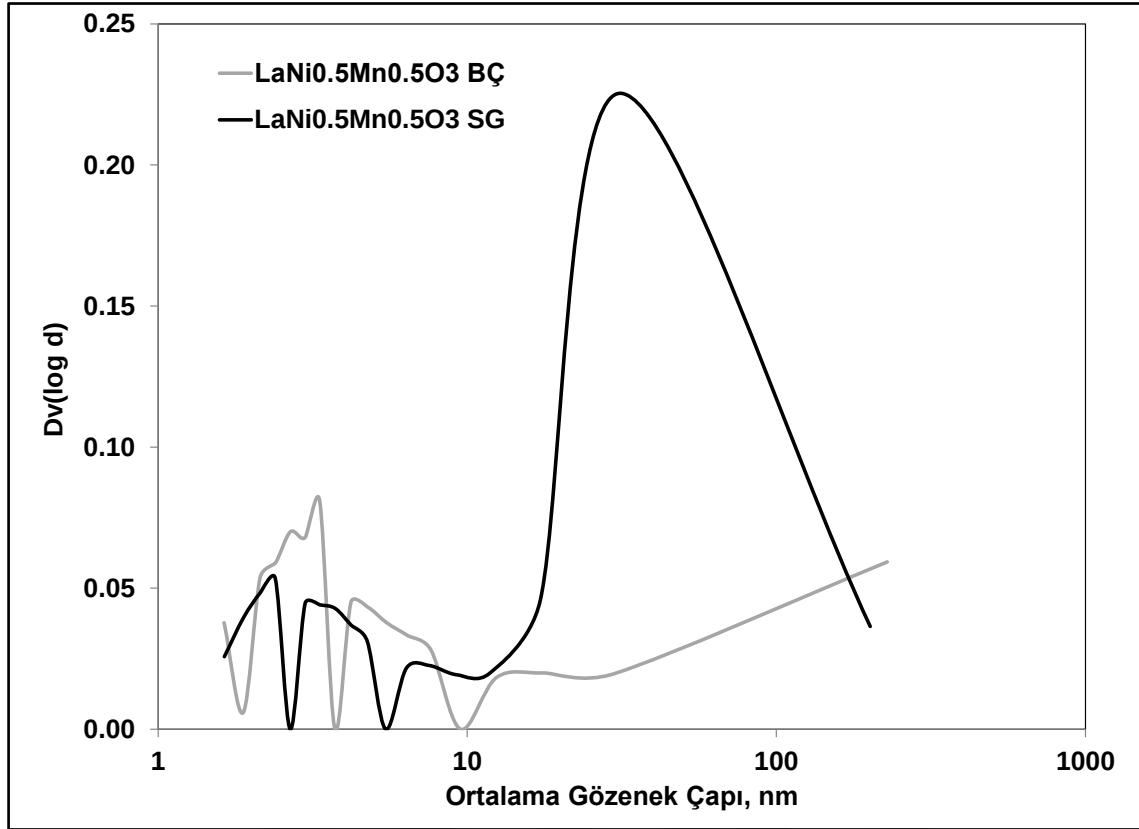
Katalizör	Ortalama Gözenek Çapı, nm			
	Hazırlama Yöntemi			
	Birlikte Çöktürme Yöntemi		Pechini Sol-Jel Yöntemi	
	Grafik üzerinden okunan	BJH Metod Desorpsiyon Gözenek Çapı Analiz Sonucu	Grafik üzerinden okunan	BJH Metod Desorpsiyon Gözenek Çapı Analiz Sonucu
LaNiO_3	2.7; 3.3; 4.2; 7.5; 11.7	2.133	2.7; 5.5; 9.2; 16.7	2.133
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	2.4; 2.7; 3.3; 4.2; 7.6; 17.2	2.678	2.4; 3.0; 4.7; 7.5; 31.4	2.136
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	2.1; 2.7; 3.3; 4.2; 5.4; 7.5; 16.7	2.124	2.4; 3.7; 6.3; 7.5	2.133
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	2.4; 3.0; 4.2; 6.3; 11.5	2.388	2.4; 2.7; 3.7; 4.2; 6.3; 11.5	2.132
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$	2.7; 3.3; 4.7; 7.5	2.131	1.9; 2.4; 3.7; 6.3; 11.6	2.383

Şekil 6.11’ de LaNiO_3 katalizörlerine ait birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafiği görülmektedir. Grafikte LaNiO_3 birlikte çöktürme senteziyle elde edilen katalizör için 2.7, 3.3, 4.2, 7.5 ve 11.7 nm, Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör için 2.7, 5.5, 9.2 ve 16.7 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmüştür.

Şekil 6.12’ de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafiği görülmektedir. Grafikte $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ birlikte çöktürme senteziyle elde edilen katalizör için 2.4, 2.7, 3.3, 4.2, 7.6 ve 17.2 nm, Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör için 2.4, 3.0, 4.7, 7.5 ve 31.4 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmüştür. En yüksek 31.4 nm olan değer 2 nm ile 50 nm arasında olduğu için yapının mezogözenekliliğini arttırmış ve aynı zamanda da yüzey alanının daha yüksek çıkmasına sebep olmuştur.



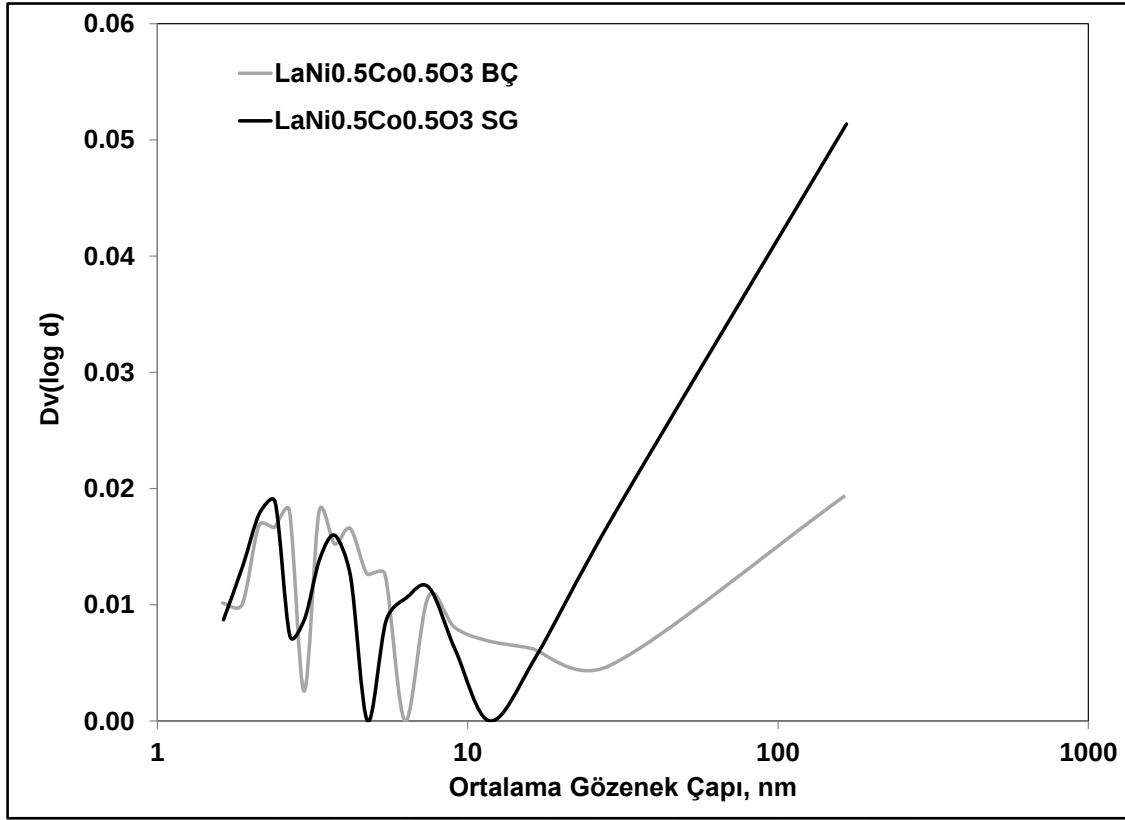
Şekil 6.11. LaNiO_3 katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği



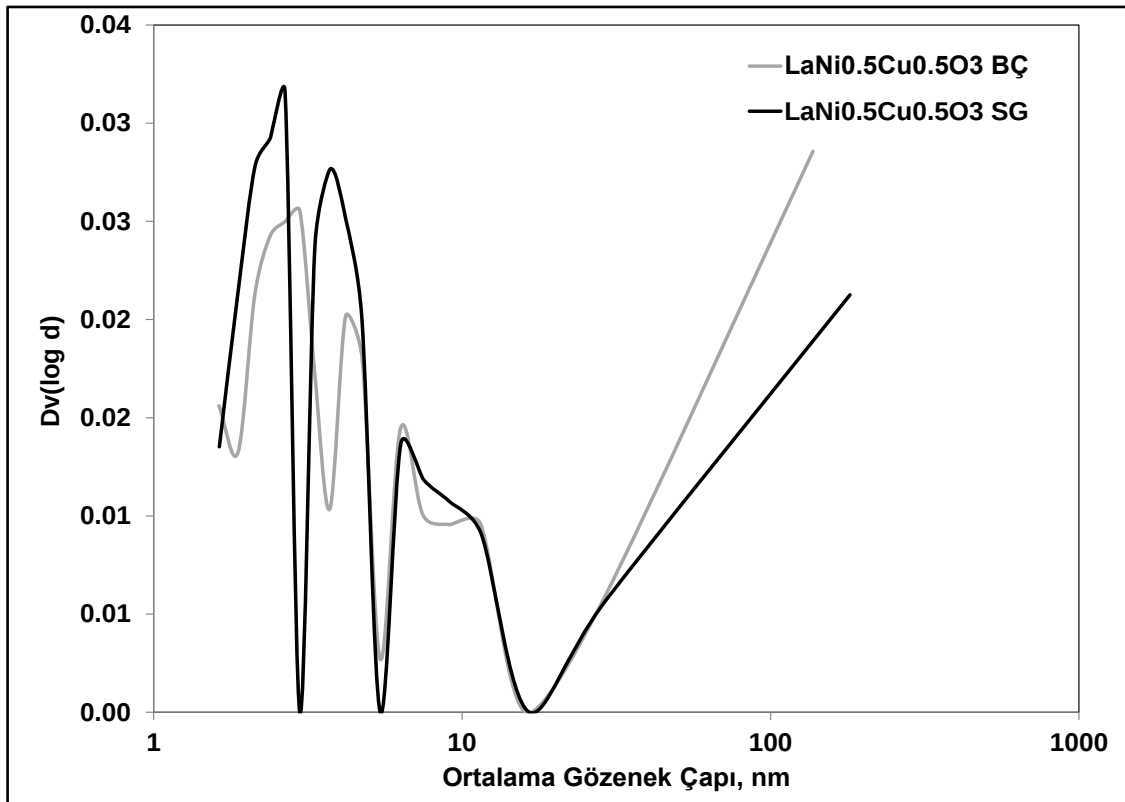
Şekil 6.12. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği

Şekil 6.13’de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafiği görülmektedir. Grafikte $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ birlikte çöktürme senteziyle elde edilen katalizör için 2.1, 2.7, 3.3, 4.2, 5.4, 7.5 ve 16.7 nm, Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör için 2.4, 3.7, 6.3, 7.5 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmüştür.

Şekil 6.14’ de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafiği görülmektedir. Grafikte $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ birlikte çöktürme senteziyle elde edilen katalizör için 2.4, 3.0, 4.2, 6.3 ve 11.5 nm, Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör için 2.4, 2.7, 3.7, 4.2, 6.3 ve 11.5 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmüştür.

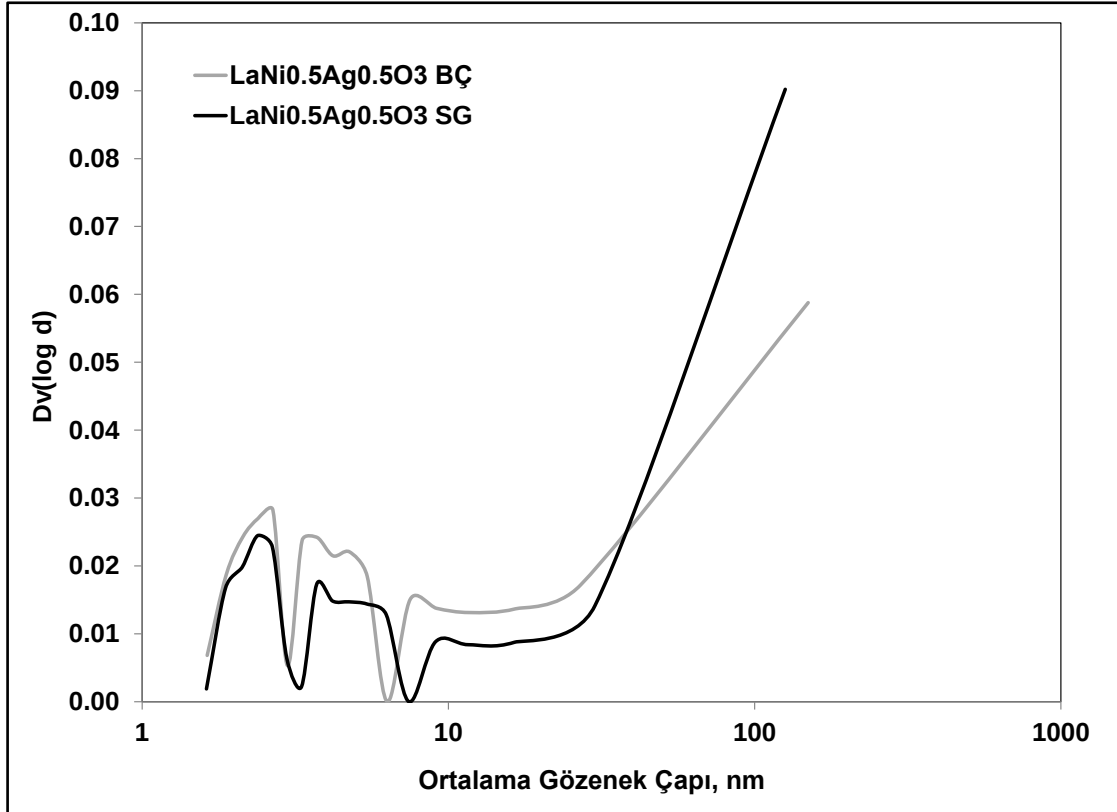


Şekil 6.13. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği



Şekil 6.14. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği

Şekil 6.15’ da $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerin ortalama gözenek çapı grafiği görülmektedir. Grafikte $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ birlikte çöktürme senteziyle elde edilen katalizör için 2.7, 3.3, 4.7 ve 7.5 nm, Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör için 1.9, 2.4, 3.7, 6.3 ve 11.6 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmüştür.



Şekil 6.15. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait ortalama gözenek çapı grafiği

Gözenek Hacim Sonuçları

Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden elde edilen mezogözenek + mikrogözenek hacim sonuçları ve toplam hacim sonuçları Çizelge 6.5’ de verilmiştir. Mezogözenek ve mikrogözenek hacmi azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin en son noktasında (P/P_0) desorplanan azot gaz hacim değerinden belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmide, azot adsorpsiyon / desorpsiyon izoterminin en son noktasında ($P/P_0 = 0.99$) desorplanan azot gaz hacim değerinden belirlenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlarda Şekil 6-12 ve Çizelge 6.5’ e bakıldığında genel olarak katalizör yapılarının %50’ den fazlasını mikro+mezo gözeneklerin oluşturduğu görülmektedir. Birlikte çöktürme yöntemiyle elde

edilen LaNiO_3 katalizöründe, Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ ve $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinde makrogözenek hacim yüzdesi %50' nin üzerinde değerlerdedir. Genel olarak makrogözenek hacimleriyle mezogözenek + mikrogözenek hacimleri oranları Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü dışındaki diğer katalizörlerde %50 oranla birbirine yakın değerlerdedir sadece $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe %80.5 oranında mezogözenek hacmi daha fazla olup makrogözenek hacmi daha azdır bu da $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağlamıştır. Genel olarak katalizörlerde makrogözenek hacminin daha yüksek çıkmasının sebebi hazırlama yöntemlerinde uyguladığımız son işlem olan kalsinasyon basamağında yüksek sıcaklıkta 800°C ' de ısıtıl işlem uygulandığı için katalizörlerde hem düşük yüzey alanı elde edilmiştir hem de düşük yüzey alanı oluşmasına sebep olan makrogözenek hacim yüzdesinde Çizelge 6.5' de görüldüğü gibi daha yüksek bir değer elde edilmiştir.

Çizelge 6.5. N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen katalizörlere ait gözenek hacim Sonuçları

Katalizör	Mezo+Mikro Gözenek Hacmi cm^3/g (Sıvı N_2 STP)		Toplam Gözenek Hacmi cm^3/g (Sıvı N_2 STP)		Mezo+Mikro Gözenek Hacmi %	Mezo+Mikro Gözenek Hacmi %
	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Pechini Sol-Jel Yöntemi	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Pechini Sol-Jel Yöntemi	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Pechini Sol-Jel Yöntemi
LaNiO_3	0.040	0.052	0.092	0.097	43.5	53.6
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	0.043	0.103	0.079	0.128	54.4	80.5
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	0.015	0.025	0.027	0.056	55.6	44.6
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$	0.018	0.015	0.035	0.030	51.4	50
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$	0.041	0.031	0.071	0.077	57.7	40.3

6.1.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Katalizörlerin yapısında bulunan bileşenlerin % oranlarını belirlemek amacıyla endüktif eşleşmiş plazma optik spektrometresi (ICP-OES) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkez araştırma laboratuvarında yaptırılmıştır. Çizelge 6.6 katalizörlerin yapısında tasarlanan oranları göstermektedir. Çizelge 6.7 ise ICP-OES analizi sonucu elde edilen kimyasal kompozisyonu göstermektedir. Ag katkılı dışındaki tüm perovskit yapılı katalizörlerde tasarlanan kimyasal kompozisyona ulaşıldığı sonuçlardan belirlenmiştir.

Çizelge 6.6. Katalizörlerin teorik kimyasal kompozisyonları

Katalizör	Kimyasal Kompozisyonlar					
	La (%)	Ni (%)	Ag (%)	Cu (%)	Co(%)	Mn (%)
LaNiO ₃	57	24				
LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	57	12				11.3
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	56.5	11.9			12	
LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	56	11.8		12.8		
LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃	51.4	10.9	20			

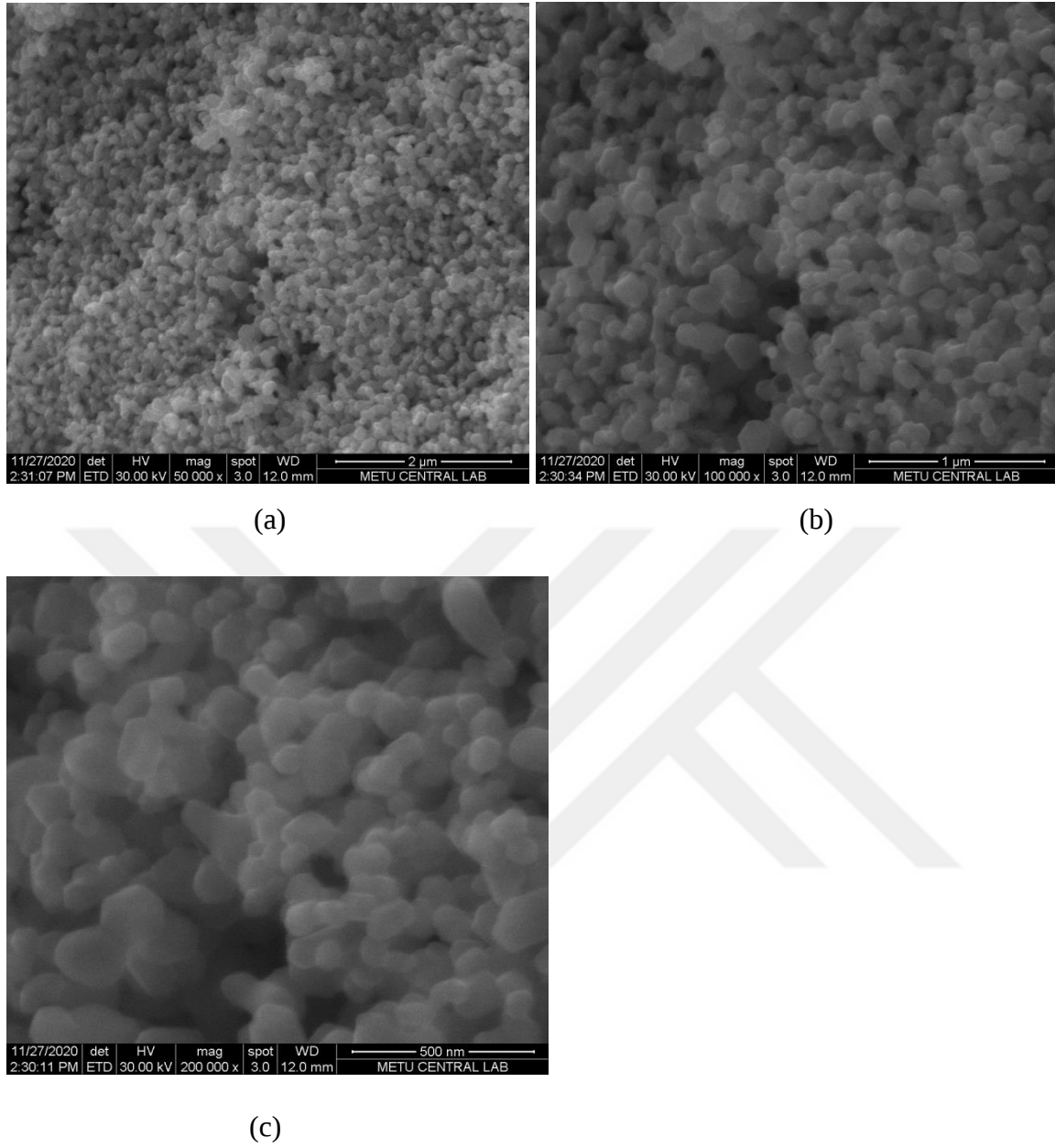
Çizelge 6.7. ICP-OES kimyasal analiz sonuçları

Katalizör	Hazırlama Yöntemi	Kimyasal Analiz Sonucu					
		La (%)	Ni (%)	Ag (%)	Cu (%)	Co(%)	Mn (%)
LaNiO ₃	BÇ	57	22.5				
LaNiO ₃	SG	58	23.5				
LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	BÇ	55	10.9				10.3
LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	SG	57	11.7				11.3
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	BÇ	57	11.8			11.7	
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	SG	56	11.7			11.6	
LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	BÇ	57	11.5		12.9		
LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	SG	56	11.7		13.0		
LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃	BÇ	55	11.5	7.4			
LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃	SG	54	10.7	9.1			

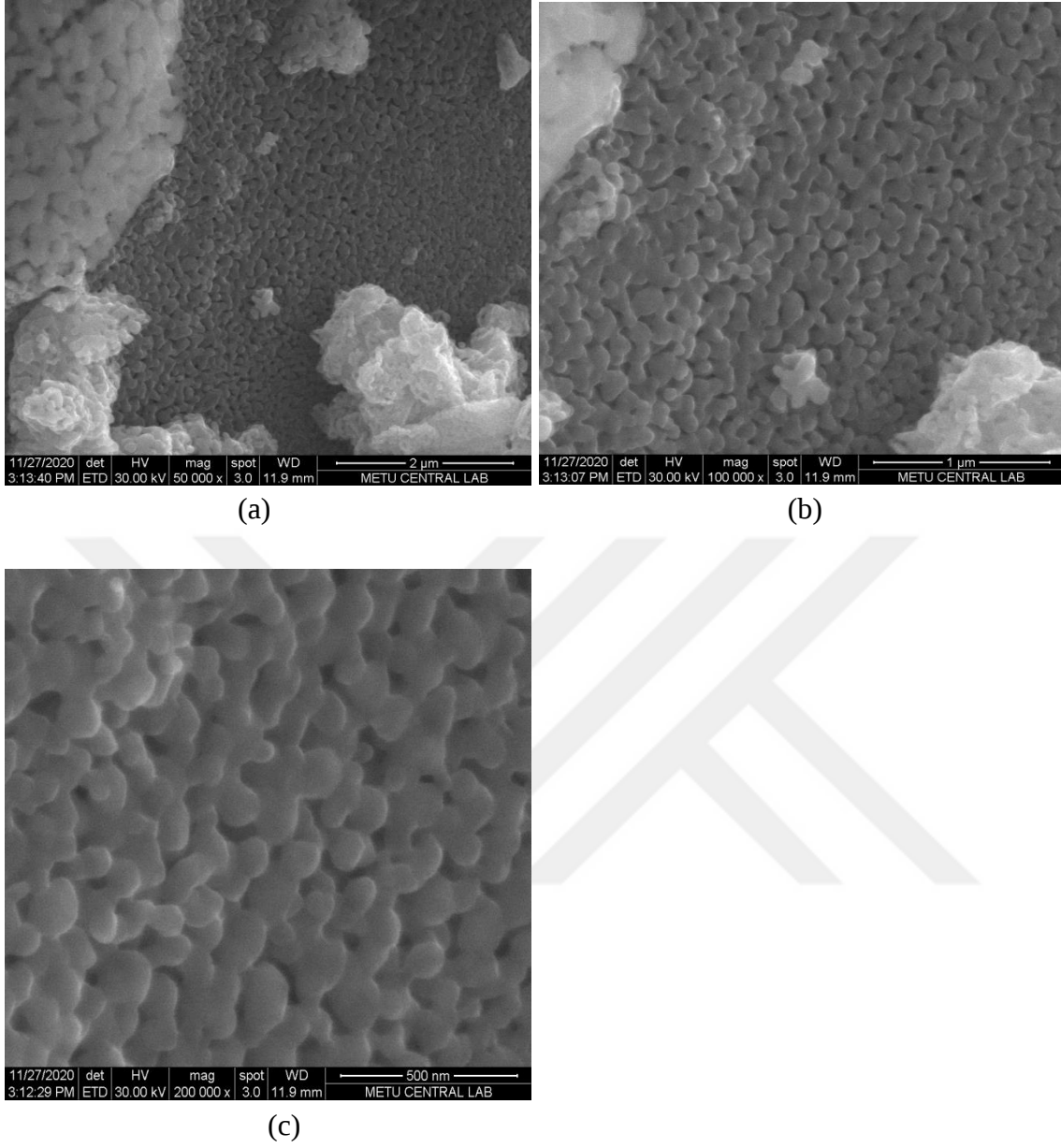
6.1.4. Elektron mikroskopisi (SEM ve HRTEM) analiz sonuçları

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile metan oksidasyonu deneyleri sonucunda en aktif çıkan birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü ile Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinin Resim 6.1 ve Resim 6.2’ de görüntüleri elde edilmiştir. SEM görüntüleri ile katalizörlerin parçacık yapısı ve boyutları incelenmiştir. Hazırlama yönteminin katalizör yapısı üzerindeki etkisini öğrenmek için en aktif katalizörler $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ üzerinde taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit katalizörde yüksek dağılımda, yüksek kimyasal homojenlikte ve oldukça tek boyuta yakın küresel tipte partikül dağılımı elde edilmiştir. Resim 6.1’e bakıldığında partikül yığılmasının az olmasından dolayı partiküller arası boşlukların da çok az olduğu görülmektedir. Resim 6.2’ de Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit katalizörüne ait SEM görüntüleri görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde diğer yöntem ile hazırlanan katalizöre göre daha farklı yüzey yapısı olan ötektik (eutectic) mikroyapı elde edilmiştir. Tek bir kimyasal bileşime sahip kimyasal bileşiklerin veya elementlerin ötektik bir karışımı, aynı bileşenlerden oluşan diğer bileşenlerden daha düşük bir sıcaklıkta katılaşır. Bu noktada her üç faz da dengede ve sistem saf tek bir bileşene benzemektedir. Ötektik karışımlar için faz değişimi, saf malzemeler gibi izotermal olarak gerçekleşmektedir. Bu tür malzemeler oksitleyici ortamda mükemmel yüksek sıcaklık mekanik dayanımları olan; mükemmel özellikleri olan, erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda termal kararlılıkları olan malzemelerdir [44].



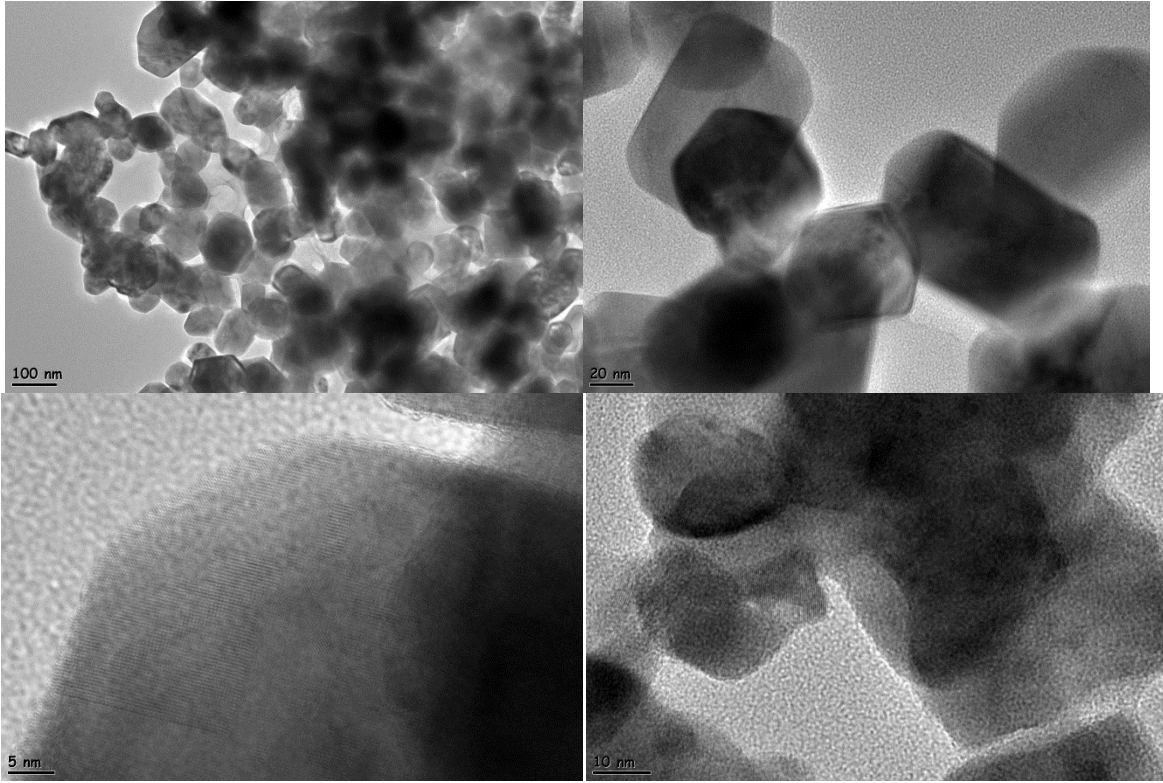
Resim 6.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait taramalı elektron mikroskobundan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler [(a):x50000, (b): x100000 and (c): x200000].



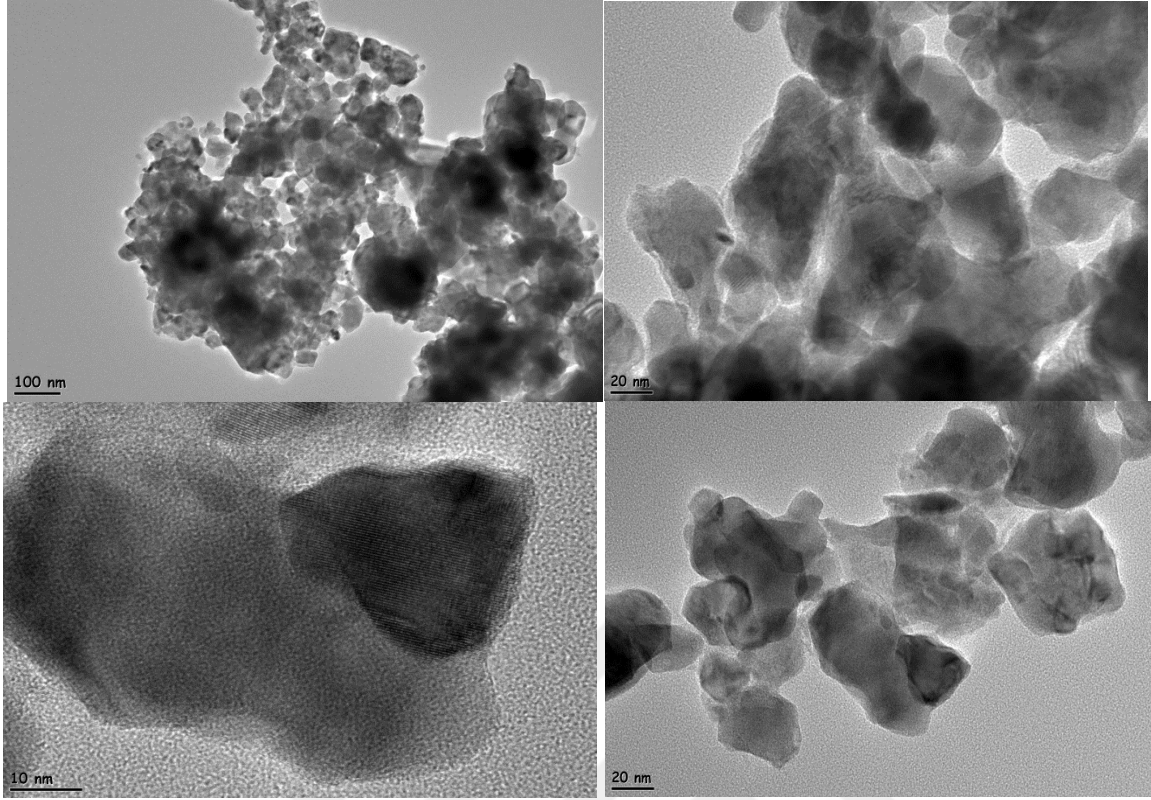
Resim 6.2. Pechini sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait taramalı elektron mikroskobundan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler [(a):x50000, (b): x100000 and (c): x200000].

Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskop (HRTEM) görüntüleri

Resim 6.3 ve Resim 6.4' de farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait transmisyon elektron mikroskopundan elde edilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler verilmiştir. Her iki katalizörde de homojen partiküller olduğu 100 nm ölçekteki resimlerden görülmektedir. 100 nm lik ölçekteki görüntüler karşılaştırıldığında Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe farklı kristal fazların yığılmasının renk dağılımına bakılarak daha az olduğu ve partikül çaplarının da daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç SEM görüntülerinden de belirlendiği üzere ötektik yapının getirdiği bir avantaj olabilir. Yığılmalardan (aglomerasyon) dolayı kristal boyutu ve boyut dağılımlarını belirlemek güçleşmiştir.



Resim 6.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait HRTEM görüntüleri



Resim 6.4. Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörüne ait HRTEM görüntüleri

6.1.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları

Katalizörlerin yapısında bulunan bileşenlerin oksidasyon hallerinin belirlenmesi amacıyla X-Işını fotoelektron spektroskopisi analizi yaptırılmıştır. Çizelge 6.8’ de Şekil 6.17- Şekil 6.21’ de verilen XPS analiz sonuçlarından elde edilen elementlere ait bağlanma enerjileri bulunmaktadır. Katalizör yapısında birden fazla bileşen bulunması ve katalizör çeşidine bağlı olarak XPS için genel tarama yaptırılmıştır ve elde edilen sonuçlar şekillerde tarafınıza sunulmuştur. Spektrumlar 284.6 eV daki bağlanma enerjisindeki C 1s pikine göre düzeltilmiştir. Şekillerde perovskit yapısındaki katalizör içeriğine bağlı olarak La3d, Ni2p, Ag3d, Mn2p, Cu2p, Co2p, O 1s bandları görülmektedir. Çizelge 6.8’ de verilen iyonlara ait bağlanma enerjileri literatürde yer alan çalışmalar ile karşılaştırma yapılmış, katalizör yapısındaki oksidasyon halleri belirlenmiştir. La2p_{3/2} emisyonunun katalizör içeriğine bağlı olarak 838.9-842.9 eV aralığında pikler elde edilmiştir. Bu pikler katalizör yapısında bulunan La^{3+} ’ dan kaynaklanmaktadır [45]. O 1s emisyonundan kaynaklanan pikler ise katalizör yapısında bağlı olarak 530.6-564.3 eV aralığında elde edilmiştir. Ni2p emisyonundan kaynaklanan iki pik bulunmaktadır. Ni2p_{3/2} ana piki katalizör içeriğine bağlı

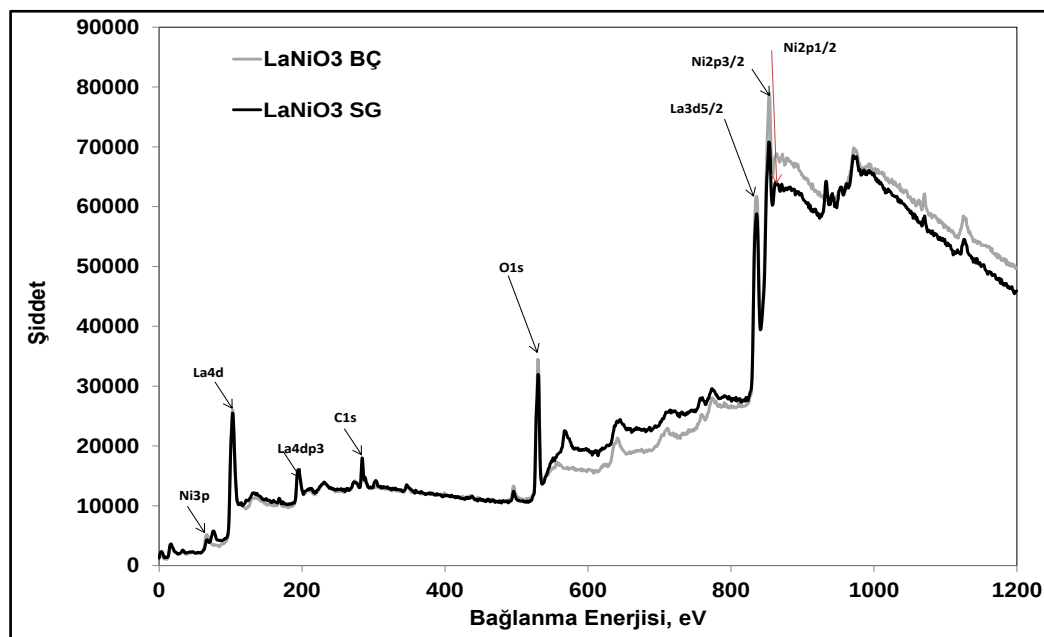
olarak 841.9-845.4 eV band aralığında elde edilirken bu pike uydu olan Ni2p_{1/2} emisyonundan kaynaklanan pikler ise katalizör içeriğine bağlı olarak 843.9-847.7 eV band aralığında elde edilmiştir. Ni2p emisyonundan kaynaklanan pikleri nikelin Ni²⁺ oksidasyon haline olduğunu göstermektedir [46, 47]. Bu piklere ek olarak LaNiO₃ katalizörünün Mn, Co, Cu ve Ag içerikli hazırlanmasına bağlı bu bileşenlerden kaynaklanan emisyon pikleri XPS spektrumlarında belirlenmiştir. Bu pikler bu bileşenlerin katalizör yapısında bulunmasını belirler niteliktedir. LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizöründe L3d, Ni2p, O1s emisyon piklerine ek olarak 640 eV ve 642 eV bandlarına iki adet emisyon piki görülmüştür. Chanda ve diğerlerinin yaptıkları çalışmaya göre mangana ait bu pikleri Mn2p_{3/2} emisyonundan kaynaklanmaktadır. MnO dan kaynaklanan Mn²⁺ ve Mn₂O₃ den kaynaklanan Mn³⁺ emisyon pikleri literatürde yer alan bu çalışmada sırasıyla 640.3 eV ve 640.8 eV bandlarında elde edilirken Mn²⁺ nın ikinci piki 642.3 eV de elde edilmiş [48].

Bu durumda bizim çalışmamızda manganın MnO bileşik yapısındaki Mn²⁺ dan kaynaklandığı sonucuna varılabilmektedir. LaNi_{0.5}Ag_{0.5}O₃ katalizöründe L3d, Ni2p, O1s emisyon piklerine ek olarak Ag3d emisyonundan kaynaklanan pikler 366.7 eV ve 372.2 eV bandlarında elde edilmiştir. Katalizörler 800°C sıcaklığında kalsine edildiklerinden yapıda gümüş metalik gümüş kristal yapısında bulunmaktadır. Corro ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada metalik Ag tarafından (Ag⁰) kaynaklanan emisyon pikleri 368 eV ve 374 eV bandlarında elde edilmiştir [49]. Emisyon piklerinin bağlanma enerjilerinin tarafımızdan yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar ile yakınlığına bağlı olarak LaNi_{0.5}Ag_{0.5}O₃ katalizöründe gümüşün Ag⁰ oksidasyon haline olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O₃ katalizöründe L3d, Ni2p, O1s emisyon piklerine ek olarak Cu2p emisyonundan kaynaklanan pikler 936.1, 937.6 ve 939.6 eV bandlarında elde edilmiştir. Cu2p_{3/2} emisyonu 936.1, 937.6 eV bağlanma enerjilerinde ve Cu2p_{1/2} emisyonu ise 939.6 eV bağlanma enerjisinde emisyonu piki vermiştir. Lu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada Cu²⁺ oksidasyon halindeki ve CuO-CeO₂ bileşiğindeki bakır 935.8 eV bandında ve Federov ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada ise CuO-NiO bileşiği içerisindeki bakır Cu²⁺ dan kaynaklanan Cu 2p_{3/2} emisyon pikini 934.7 eV bağlanma enerjisinde verdiği belirtilmiştir [50, 46]. Bu sonuçlara bakılarak LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O₃ perovskit katalizörü yapısında bakır Cu²⁺ oksidasyon halinde bulunduğu sonucu çıkarılmaktadır. LaNiCoO₃ katalizöründe L3d, Ni2p, O1s emisyon piklerine ek olarak Co2p emisyonundan kaynaklanan pikler 769.4 eV, 780.6 eV ve 794.4 eV bağlanma enerjilerinde elde edilmiştir. Co⁰ metali 778.2 eV bağlanma enerjisinde, Co₃O₄ ve CoO yapısındaki Co (II) ve Co(III) iyonları 779.7 eV

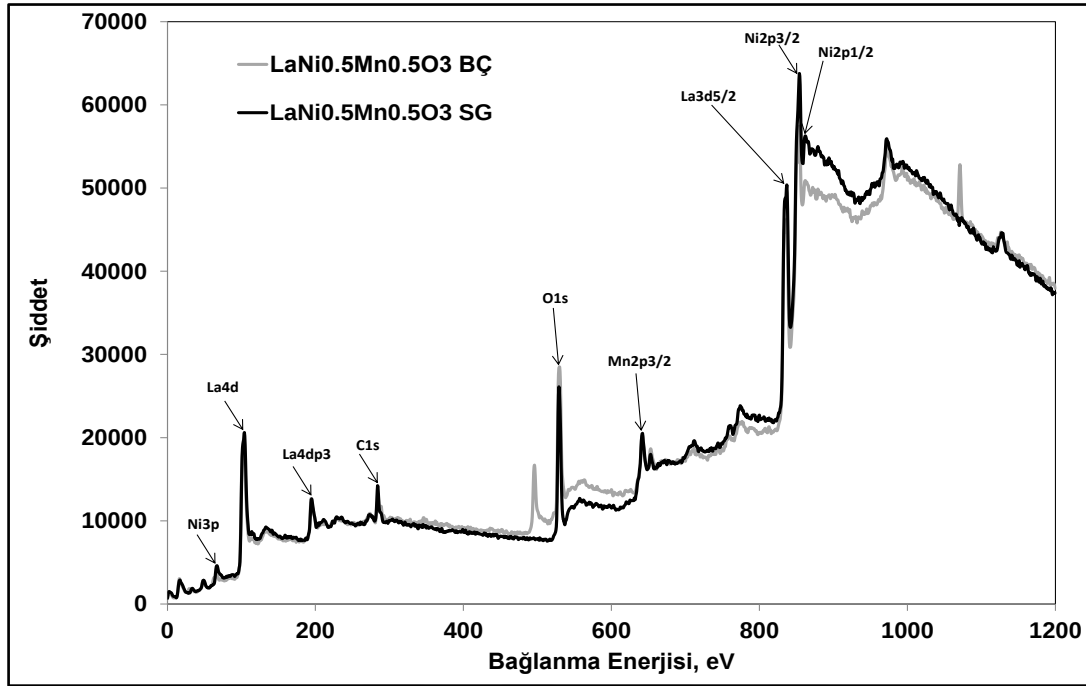
bağlanma enerjisinde emisyon piki vermektedir. CoO kristal fazı 779.7 eV bandında büyük emisyon pikinin yanında 800-805 eV band aralığında ikinci büyük ve yayvan uydu piki de vermektedir [51]. Bu çalışma da benzer olarak katalizör yapısından kaynaklanan kaymalardan dolayı 780.6 eV bandındaki büyük emisyon piki ve buna ek olarak 794.4 eV bandına yer alan ikinci uydu piki kobaltın katalizör yapısında CoO, Co²⁺ oksidasyon halinde olduğunu göstermektedir. Jansson ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada da CoO kristal yapısından kaynaklanan Co2p emisyon piki 780.42 eV bağlanma enerjisinde çıktığı belirtilmiştir [52].

Çizelge 6.8. XPS analizinden elde edilen iyonlara ait bağlanma enerjileri

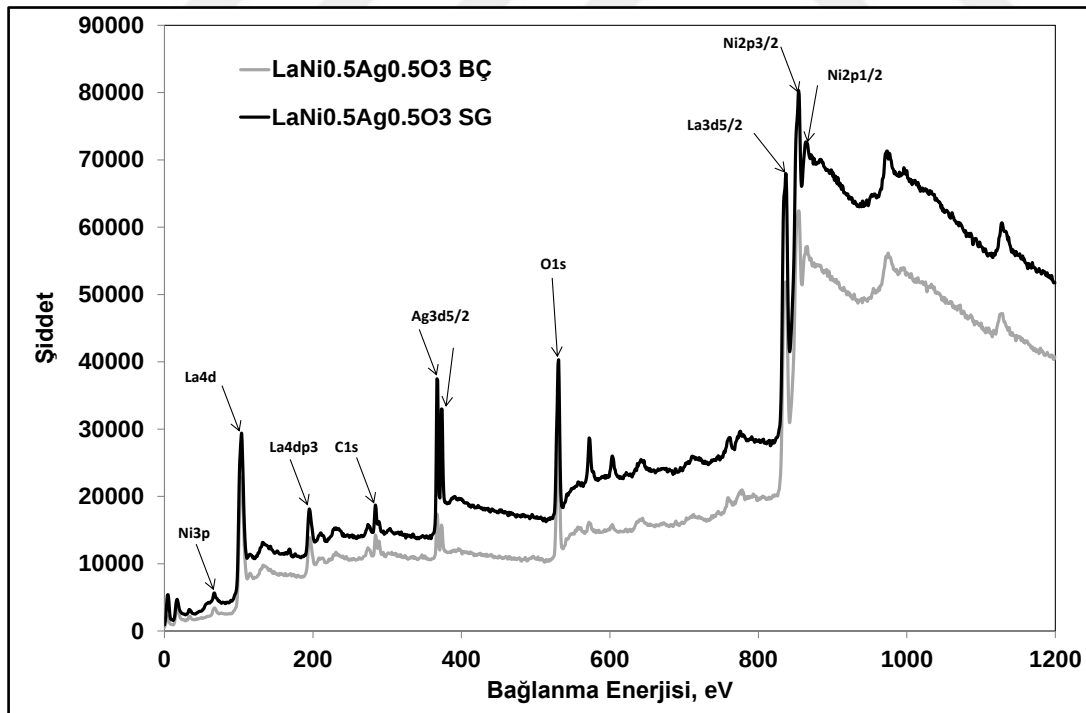
Katalizör	Bağlanma Enerjileri, eV								
	O1s	La3d5/2	Ni2p3/2	Ni2p1/2	Mn2p3/2	Co2p Co2p1/2	Cu2p3/2	Cu2p1/2	Ag 3d5 /2
LaNiO ₃	532.4	839.4	842.4	844.4					
LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	534.3	842.9	845.4	846.4	640 642				
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	530.6	841.7	845.2	847.2		769.4 780.6 794.4			
LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	530.6	841.7	844.2	847.7			936.1 937.6	939.6	
LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃	533.3	838.9	841.9	843.9					36 6.7 37 2.2



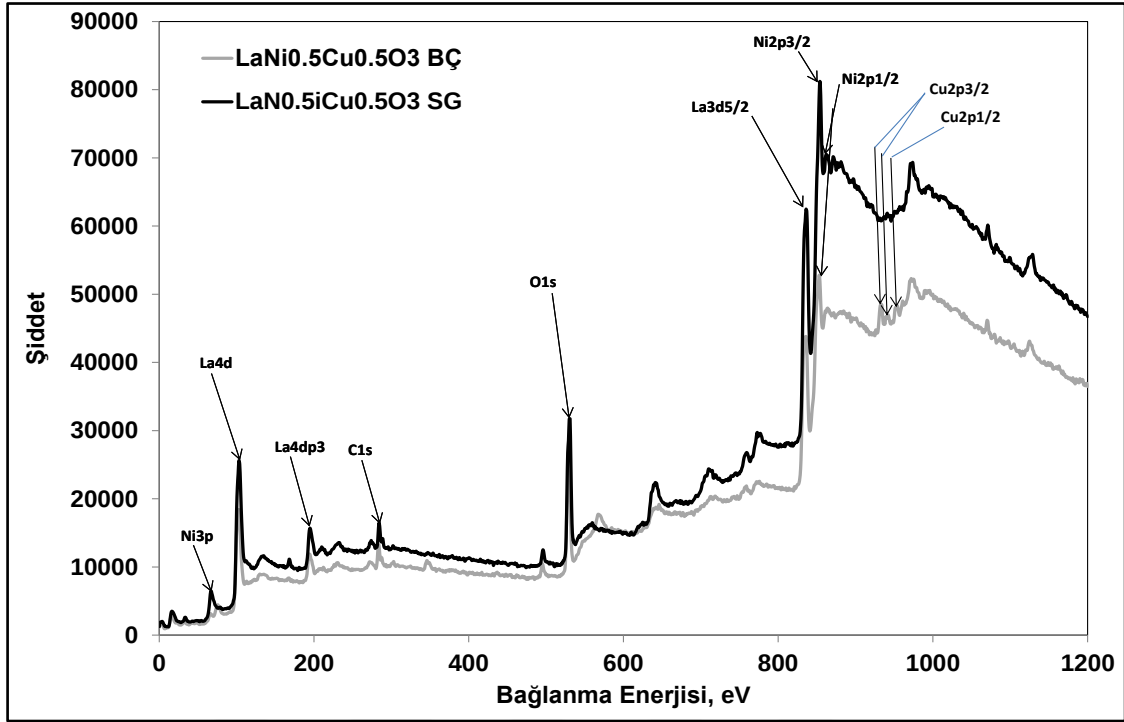
Şekil 6.16. LaNiO₃ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları



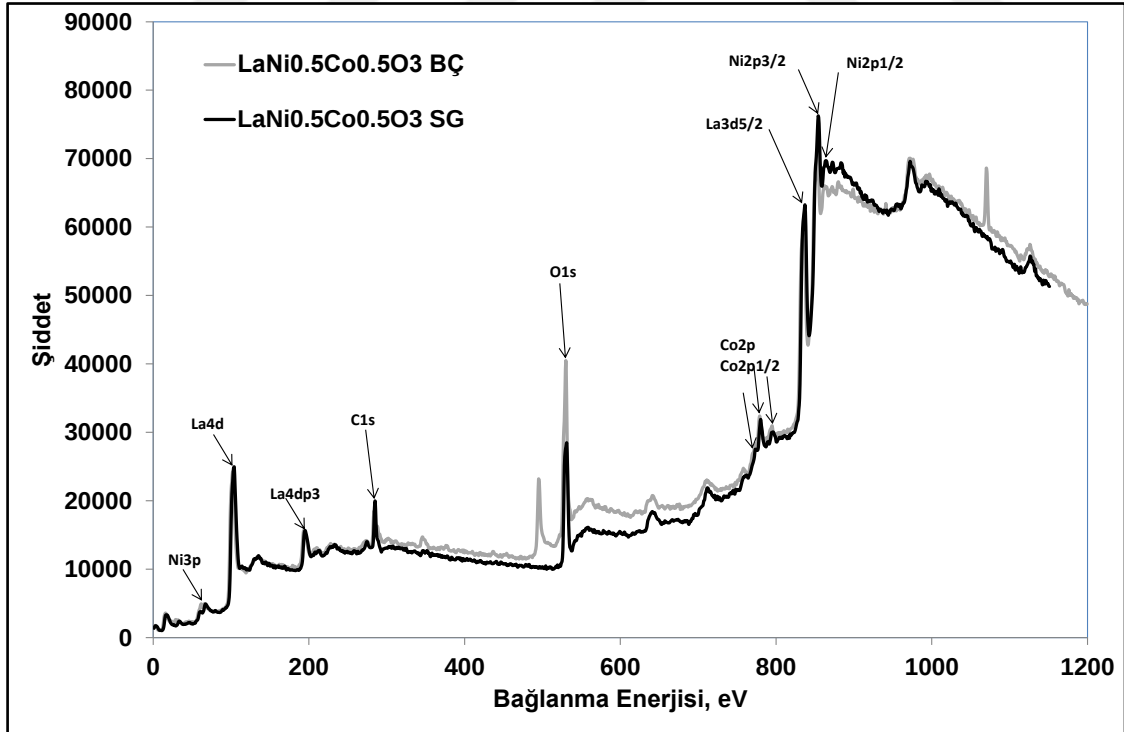
Şekil 6.17. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları



Şekil 6.18. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları



Şekil 6.19. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları



Şekil 6.20. $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerine ait X-Işını fotoelektron spektrumları

6.2. Metan Oksidasyonu Üzerine Yapılan Aktivite Çalışmaları Sonuçları

Birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Ag, Cu, Co, Mn) katalizörlerinin toplam metan oksidasyonu için katalitik aktivite deneyleri Gaz Kromatografi cihazında gerçekleştirilmiş olup sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.2.1. Metan Oksidasyonu Katalitik Aktivite Çalışmaları Sonuçları

Metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu $300-800^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklıkta reaksiyon şartları yatışkın hale gelebilmesi için 1 saat beklendikten sonra reaksiyon analizi Gaz Kromatografi cihazında yapılmıştır. Örnek analiz sonucu sonucu EK-4' te gösterilmiştir. Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörüne ait Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları EK-3' te verilmiştir. Aktivite çalışmalarında 25 mg katalizör kullanılmış ve katalizör yatağından reaksiyon gaz karışımı 25 ml/dakika hacimsel akış hızında geçirilmiştir. %1 CH_4 , %21 O_2 , %78 He içerikli besleme gaz karışımı %10 CH_4 /% 90 He, % 100 O_2 ve % 100 He gazları kullanılarak kütle akış ölçerler vasıtası ile hazırlanmıştır.

Metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu O_2 ile ön işlem yapmadan ve O_2 ile ön işlem yapılarak gerçekleştirilmiştir. Hem hazırlama yönteminin, hem LaNiO_3 yapısına katılan metal türlerinin (Ag, Cu, Co, Mn) hem de katalizöre reaksiyon öncesinde uygulanan ön işlemin aktivite üzerine olan etkisi belirlenmiştir.

Şekil 6.21' de ön işlem uygulanmadan gerçekleştirilen metanın toplam oksidasyonu katalitik aktivite sonuçları ve Çizelge 6.9' da %50 CH_4 dönüşüm verme sıcaklıkları görülmektedir. Aktivitelerde %50 CH_4 dönüşümü seçmemizin sebebi ise endüstriyel katalizörlerde %50 dönüşüm verme sıcaklığı katalizörün ne kadar hızlı %100 dönüşüme gideceğinin bir göstergesidir. %50 dönüşümü verme sıcaklığı düşük olan katalizörler en aktif katalizörler olarak endüstride nitelendirilir. LaNiO_3 yapısında metal katkı yapılmasının metal türlerine göre olumlu etki yaptığı hem şekilden hem de tablodan görülmektedir. Birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler arasında en iyi aktivite Mn katkılı $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründen elde edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün en düşük %50 CH_4 dönüşümü verme sıcaklığına sahip olduğu Çizelge 6.9' dan görülmektedir. Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

katalizörü ise yine aynı yöntem ile hazırlanan katalizörler arasından en düşük %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklığına sahiptir. Mangan bileşeninden sonra ikinci önemli katkı yapan metal türü Ag-gümüş olarak belirlenmiştir. Ag içeren perovskit katalizörünün %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklığı Mn içerikli perovskit katalizörüne göre ikinci iyi sıradadır. Gerek Cu ve gerekse Co LaNiO₃ perovskit katalizörüne göre katalitik aktiviteyi olumlu yönde etkileyecek bir katkı sağlamamıştır. Hazırlama yöntemi açısından karşılaştırma yapıldığında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha iyi aktivite sonuçları verdikleri belirlenmiştir.

Çizelge 6.9. Metanın toplam oksidasyon reaksiyonu için katalizörlerin %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklıkları

Katalizör	Birlikte Çöktürme Metodu		Pechini Sol-Jel Metodu	
	Ön işlemsiz	O ₂ ön işlem uygulanmış	Ön işlemsiz	O ₂ ön işlem uygulanmış
LaNiO ₃	658	655	656	674
LaNi _{0.5} Ag _{0.5} O ₃	588	658	663	657
LaNi _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	678	678	677	688
LaNi _{0.5} Co _{0.5} O ₃	737	711	744	729
LaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	560	557	614	602

Oksidasyon reaksiyonu olduğu için ve literatürde bazı çalışmalarda metanın toplam oksidasyonu katalitik aktivite çalışmalarından önce yerinde O₂ adsorplama yapıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada da O₂ adsorplamanın aktiviteyi yükseltmeye, %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklıklarını daha düşük seviyelere getirip getirmeyeceği araştırılmak istendi. Bu nedenle yerinde (in-situ) reaksiyon öncesinde katalizör yatağından oda sıcaklığında %21 O₂ kalanı He olan gaz karışımı geçirildi. O₂'nin yüzeyde adsorplanması sağlanmak istendi. O₂ ön işlem uygulanarak yapılmış metanın toplam oksidasyonu katalitik aktivite sonuçları Şekil 6.22 ve %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklıklarında Çizelge 6.9' da görülmektedir. O₂ ön işlem uygulanmasının bazı katalizörlerde çok büyük olmasa da olumlu yönde etki yaptığı belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış katalizörler arasında LaNiO₃, LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ ve LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörlerinde ve Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler arasında LaNi_{0.5}Ag_{0.5}O₃, LaNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ ve LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörlerinde %50 CH₄ dönüşümü verme sıcaklıklarında hafif de olsa düşüş elde edilmiştir. Yine O₂ ön işlem uygulanmış katalitik aktivite çalışmalarından en iyi aktiviteyi her iki hazırlama yöntemi ile hazırlanmış LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörü vermiştir. O₂ adsorpsiyonunun oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yaptırılmasının elde edilen

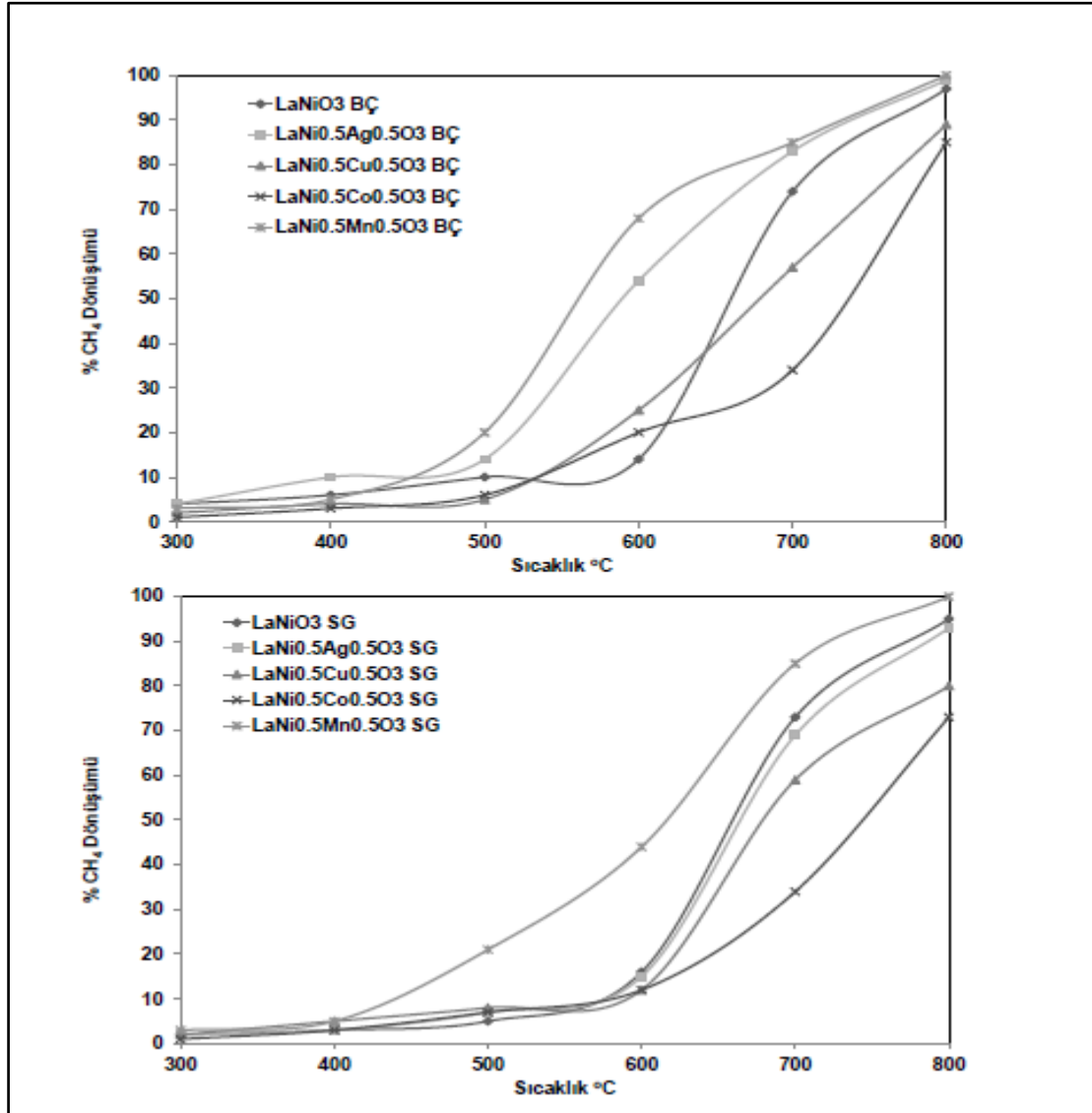
sonuçlara göre aktiviteyi yükseltmede olumlu katkı sağlayacağı sonucuna varılmıştır. Çizelge 6.10’ da metan oksidasyonu için aktivite sonuçları literatür karşılaştırması verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında birbirini destekler niteliktedir.

Çizelge 6.10. Metan oksidasyonu aktivite sonuçları literatür karşılaştırması

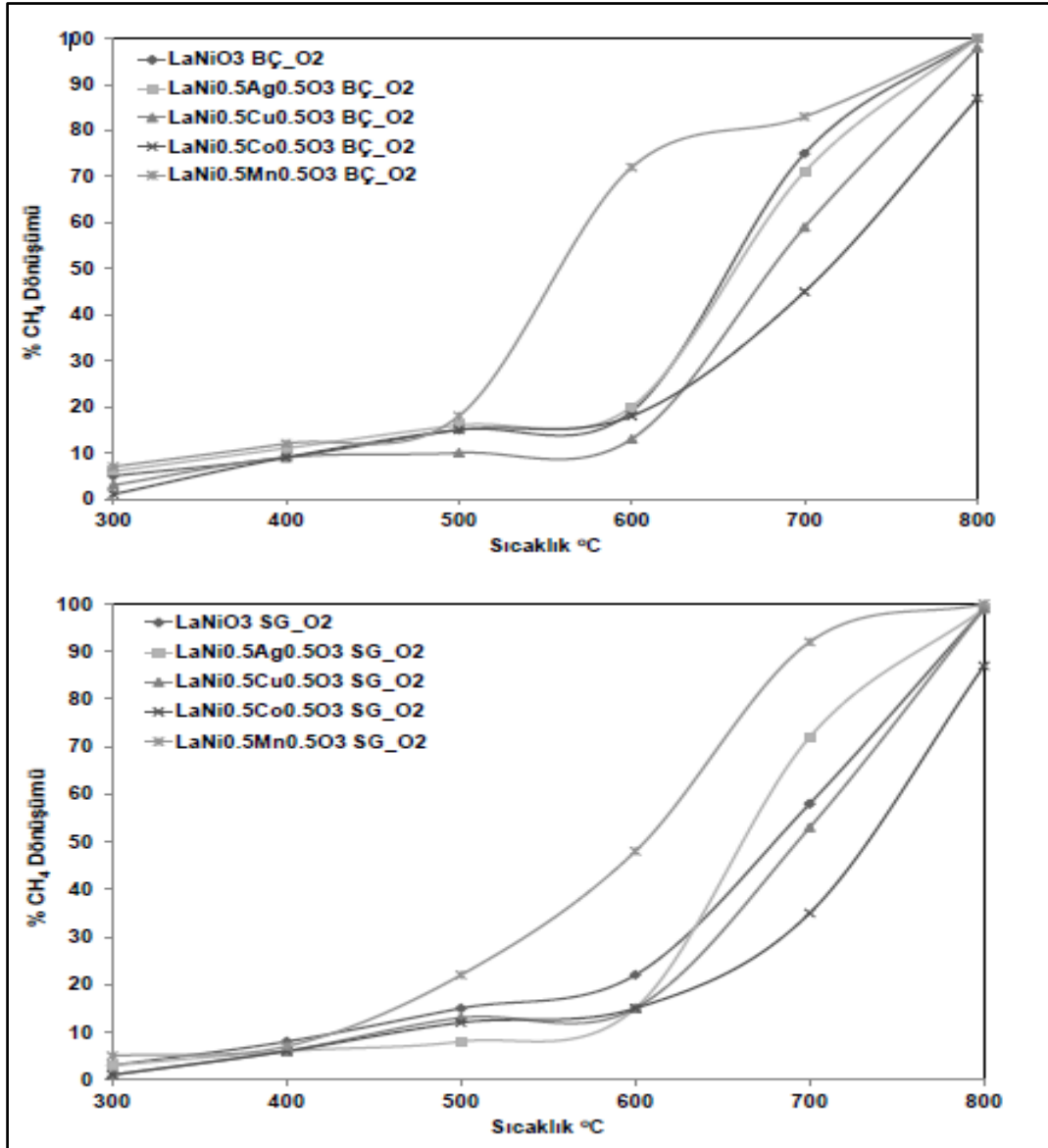
ARAŞTIRMACILAR	ÇALIŞMA KONUSU	GENEL SONUÇ
Royer ve diğerleri [27]	Kasyon sübstütüsyonunun, perovskitin CH_4 oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Altı perovskit (LaCoO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) ve $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1$)) reaktif öğütme ile sentezlenmiştir.	CH_4 oksidasyon reaksiyonunda, GC analizi sonucu test edilen, LaCoO_3 numunesi, kobalt bazlı olan numune diğer sentezlenen katalizörlere göre en iyi aktiviteyi vermiştir.
Faye ve diğerleri [30]	Hazırlamış oldukları demir bazlı $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskitleri ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.4) katalizörlerin kimyasal, yapısal ve yüzey özellikleri, metanın toplam oksidasyonu içindeki aktivitelerini belirlemişlerdir.	Sonuç olarak metan dönüşümünün, katalizör elementel bileşimine bağlı olduğunu göstermiştir. GC analizi sonucu en verimli lantanyum demir bazlı perovskit stokiometrik LaFeO_3 karışım oksiti olmuş ve 873K ’ de %86 CH_4 dönüşümü ile sonuçlanmıştır.
Shen ve diğerleri [32]	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) perovskit tipi oksitlerin CH_4 oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Katalizörler sitrat sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir.	Sonuçlar, NO katalitik oksidasyon aktivitesinin, özellikle daha düşük sıcaklık aktivitesi için, Ca ikamesi ile önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermiştir. GC analizi sonucunda $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesi, 300°C ’ de maksimum %82 dönüşüm göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilebilir. Bazı çalışmalarda yüzey alanının direkt katkısının olmadığı belirtilse de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarından daha yüksek elde edilmiştir. Benzer şekilde $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ve $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinin yüzey alanlarıda hazırlama yöntemine göre gruplama yapıldığında kendi bulundukları gruplarda en yüksek değerlere sahiptir. Dolayısıyla bu çalışmadan elde edilen aktivite sonuçları yüzey alan sonuçları ile ilişkilendirilebilir ve yüzey alanları yüksek olan katalizörlerde en iyi katalitik aktivite sonuçları elde edilmiştir sonucuna

varılabilir. En aktif katalizör olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ üzerinden yapılan SEM çalışmaları birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde yüzeyde küresel-homojen-aynı boyutta partiküllerin oluştuğunu ama Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörünün yüzey yapısının ötektik yapıda olduğu göstermiştir. Bu durumda küresel ve homojen partikül yapısının katalitik aktiviteyi olumlu yönde etkilediği sonucuna buradan gidilebilmektedir.



Şekil 6.21. Ön işlem uygulanmamış metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu aktivite sonuçları (%1 CH₄, % 21 O₂ ve kalanı He; 25 mg katalizör, 25 ml/dakika gaz akış hızı)



Şekil 6.22. Ön işlem uygulanmış % 21 O₂ -% 79 He adsorpsiyonu yapılan katalizörler CH₄, üzerinden gerçekleştirilen metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu aktivite sonuçları (%1 CH₄, %21 O₂ ve kalanı He; 25 mg katalizör, 25 ml/dakika gaz akış hızı)

6.2.2. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları Sonuçları

Katalitik aktivite çalışmaları sonucu en iyi aktivite sonucunu (en düşük sıcaklıkta %50 metan dönüşüm verme sıcaklığına sahip katalizör) veren katalizörler üzerinden katalizörlerin en iyi aktiviteyi gösterdikleri deneysel şartlarda deaktivasyon (uzun ömürlülük) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktif katalizörlerin aktivitelerini ne kadar süre kaybetmeden koruyabildikleri bu çalışmalar ile belirlenmek istenmiştir. O₂ adsorpsiyonu ön işlemi olmadan yapılan metanın toplam oksidasyonu reaksiyonunda ve O₂ adsorpsiyonu ön işlemi

yapıldıktan sonra yürütülen metanın toplam oksidasyonu reaksiyonunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler üzerinden deaktivasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çizelge 6.9 ve Şekil 6.21-Şekil 6.22’ den görüldüğü ve aktivasyon sonuçları bölümünde de belirtildiğine göre her iki hazırlama yöntemi ile hazırlanmış ve O₂ ön işlem olmadan hem de O₂ ön işlemi yapıldıktan sonra metanın toplam oksidasyonu için en iyi katalitik aktiviteyi LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörü göstermiştir. Bu nedenle deaktivasyon çalışmaları LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörü ile en iyi katalitik aktivitenin elde edildiği şartlarda deaktivasyon çalışmaları yürütülmüştür. Her iki hazırlama yöntemi ile hazırlanmış LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ katalizörü kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığı 800°C de sabit tutulmuş %1 CH₄, %21 O₂ ve kalanı He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında katalizör yatağından geçirilmiştir. Deaktivasyon çalışmaları 6 saat boyunca yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar katalizörlerin 6 saat boyunca katalitik aktivitelerinde hiçbir düşme olmadığını göstermiştir. Bu sonuç hem literatür hem de endüstriyel anlamda çok önem arz etmektedir. Metan oksidasyonu deaktivasyon çalışmaları ham dataları EK-3’te gösterilmiştir.



7. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M=Ag, Cu, Co, Mn) olan farklı metal içerikli perovskit katalizörlerinin metanın toplam yanma reaksiyonlarında farklı metal yüklemesini ve hazırlama yöntemine etkisini görmek amacıyla katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu doğrultuda $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M=Ag, Cu, Co, Mn) katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler, X-ışını kırınımı deseni (XRD), N_2 fizisorpsiyon, elektron mikroskopisi (SEM ve HRTEM), endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyon metotları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları literatür ile karşılaştırılmış ve literatür sonuçlarının elde edilen katalizör sonuçlarını desteklemiş olduğu görülmüştür. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen en şiddetli piklerden sentezlenen katalizörlerin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır ve her iki yöntemle hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün diğer katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları görülmüştür. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri incelendiğinde ise her iki yöntemle sentezlenen katalizörlerin de II. tip izoterme benzediği görülmektedir. İzotermelerde histeresis ise H3 histeresisine uymaktadır. Ortalama gözenek çapı sonuçları incelendiğinde katalizörlerin gözenek dağılımlarının geniş olduğu ve katalizörlerin yapısında yaklaşık %50 oranına yakın makro gözenekler bulunmaktadır. Genel olarak sentezlenen katalizörlerin birden fazla gözenek çapına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Gözenek hacim sonuçları incelendiğinde genel olarak makrogözenek hacimleriyle mezogözenek + mikrogözenek hacimleri oranları Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü dışındaki diğer katalizörlerde %50 oranla birbirine yakın değerdedir sadece $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe %80.5 oranında mezogözenek hacmi daha fazla olup makrogözenek hacmi daha azdır bu da $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağlamıştır. Genel olarak makrogözenek hacminin yüksek çıkmasının sebebi hazırlama yönteminde uyguladığımız son işlem olan kalsinasyon basamağında yüksek sıcaklıkta 800°C ' de ısıtma işlemi uygulandığı için olmuştur. BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde ise birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları gözlemlenmiştir. En yüksek yüzey alanı her iki yöntemle hazırlanmış olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe elde edilmiştir. En düşük yüzey

alanı da Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründe elde edilmiştir. LaNiO_3 katalizörünün metal içerikli hazırlanmasına bağlı olarak yüzey alanındaki düşüş $\text{Mn} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Co}$ şeklinde gösterilebilir. ICP-OES analizi sonucunda Ag katkılı dışındaki tüm perovskit yapılı katalizörlerde tasarlanan kimyasal kompozisyona ulaşıldığı belirlenmiştir. X-Işını fotoelektron spektroskopisi analizleri 800°C ' de kalsine olmuş katalizörlerin oksidasyon hallerinin belirlenmesi için yapılmıştır ve katalizörlerin yüzeyinde bulunan % atom bileşimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar nikelin +2, lantanyumun +3, manganın +2, gümüşün 0, bakırın +2 ve kobaltın +2 oksidasyon hallerinde olduklarını göstermiştir. Sonuçlar teorik olarak istenilen atom oranlarının sağlandığını göstermiştir. Literatürde yapılan başka çalışmaların sonuçları ile elde edilen sonuçların uyumlu oldukları görülmüştür.

Sentezlenen katalizörlerin metanın toplam oksidasyonu reaksiyonu için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ön işlem uygulanmadan gerçekleştirilen aktivite sonuçları incelendiğinde LaNiO_3 yapısında metal katkı yapılmasının metal türlerine göre olumlu etki yaptığı görülmektedir. Birlikte çöktürme ve Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler arasında en iyi aktivite Mn katkılı $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizöründen elde edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün en düşük 560°C ' de %50 CH_4 dönüşümü verirken, Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü ise en düşük 614°C ' de %50 CH_4 dönüşümü verdiği görülmüştür. Mangan bileşeninden sonra ikinci önemli katkı yapan metal türü Ag-gümüş olarak belirlenmiştir. Ag içeren perovskit türünün %50 CH_4 dönüşümü verme sıcaklığı Mn içerikli perovskit katalizörüne göre ikinci iyi sıradadır. Gerek Cu ve gerekse Co LaNiO_3 perovskit katalizörüne göre katalitik aktiviteyi olumlu yönde etkileyecek bir katkı sağlamamıştır. Hazırlama yöntemi açısından karşılaştırma yapıldığında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha iyi aktivite sonuçları verdikleri görülmüştür. O_2 ön işlem uygulanarak yapılmış metanın toplam oksidasyonu katalitik aktivite sonuçları incelendiğinde ise bazı katalizörlerde çok büyük olmasa da olumlu yönde etki yaptığı belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katalizörler arasında LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ve $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinde ve Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörler arasında $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ve $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörlerinde %50 CH_4 dönüşümü verme sıcaklıklarında hafif de olsa düşüş elde edilmiştir. Yine O_2 ön işlem uygulanmış katalitik aktivite çalışmalarından en iyi aktiviteyi her iki hazırlama yöntemi ile hazırlanmış $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü vermiştir. Birlikte

çöktürme yöntemiyle hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörünün en düşük 557°C ' de %50 CH_4 dönüşümü verirken, Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ katalizörü ise 602°C ' de %50 CH_4 dönüşümü verdiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen aktivite deneyleri sonucunda en aktif olan katalizör olan $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ üzerinden yapılan SEM çalışmaları ile birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde yüzeyde küresel-homojen-aynı boyutta partiküllerin oluştuğunu ama Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörünün yüzey yapısının ötektik yapıda olduğu göstermiştir. Bu durumda küresel ve homojen partikül yapısının katalitik aktiviteyi olumlu yönde etkilediği sonucuna buradan varılabilmektedir.

Yapılan bu tez çalışmaları sonucunda katalizörlerin sentezlenme aşamasında yüzde metal oranını arttırarak sentezlenmesi, katalizörlere güçlendirici eklemek ve kalsinasyon süresini, sıcaklığını değiştirerek daha iyi sonuçlar elde edebilmek önerilebilir.



KAYNAKLAR

1. Guo, T, Du, J., Wub, J., Wangb, S., Li, J. (2016). Structure and kinetic investigations of surface-stepped CeO₂-supported Pd catalysts for low-concentration methane oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 306, 745-753.
2. Xie, S., Liu, Y., Deng, J., Zhao, X., Yang, J., Zhang, K., Han, Z., Dia, H. (2016). Three-dimensionally ordered macroporous CeO₂-supported Pd@Co nanoparticles: Highly active catalysts for methane oxidation. *Journal of Catalysis*, 342, 17-26.
3. Roseno, K.T.C., Brackmann, R., da Silva, M.A., Schmal, M. (2016). Investigation of La-CoO₃, LaFeO₃ and LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 18178-18192.
4. Rabelo-Neto, R.C., Sales, H.B.E., Inocencio, C.V.M., Varga, E., Oszko, A., Erdohelyi, A., Noronha, F.B., Mattos, L.V. (2018). CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. *Applied Catalysis A: Environmental*, 221, 349–361.
5. Yang, J., Guo, Y. (2018). Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane. *Chinese Chemical Letters*, 29, 252-260.
6. Lim, S., Choi, J.W., Suh, D.J., Lee, U., Song, K.H., Ha, J.M. (2019). Low-temperature oxidative coupling of methane using alkaline earth metal oxide-supported perovskites. *Catalysis Today*, 0920-5861.
7. Sim, Y., Yang, I., Kwon, D., Ha, J.M., Jung, J.C. (2019). Preparation of LaAlO₃ perovskite catalysts by simple solid-state method for oxidative coupling of methane. *Catalysis Today*.
8. İnternet: Metan ve Hidrojen Sülfür Gazları. URL: <http://www.kmo.org.tr>, Son Erişim Tarihi: 10.03.2021.
9. Guan, G., K. Kusakabe, M. Taneda, M. Uehara, and H. Maeda. (2008). Catalytic Combustion of Methane over Pd-based Catalyst Supported on a Macroporous Alumina Layer in a Microchannel Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 144, 270–276.
10. Lyubovsky, M., L. L.Smith, M. Castaldi, H. Karim, B. Nentwick, S. Etemad, R. LaPierre, and W. C. Pfefferle. (2003). Catalytic Combustion over Platinum Group Catalysts: Fuel-lean versus Fuel-rich Operation. *Catalysis Today*, 83, 71–84.
11. Avcı, A. K., Trimm, D.L., Karakaya, M. (2010). Microreactor Catalytic Combustion for Chemicals Processing. *Catalysis Today*, 155, 66-74.
12. Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R. (2002). Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*, 234, 1–23.

13. Fogler, S.F. (2006). Elements of Chemical Reaction Engineering. *Fourth edition, Pearson International Edition*, 80-95, 645-707.
14. Zhu, J., Zhang, D., King, K.D. (2001). Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, 80, 899-905.
15. Smith A.D. (1997). Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology. *Oxford University Press*, 175-188.
16. Garrett RH, Grisham CM. (1999). Biochemistry. *Saunders College Publishing*, 426-427.
17. Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D.P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155, 95-110.
18. Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J. (2016). The survey key of technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 14535-14552.
19. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of Sol-Gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma, 31, 456-476.
20. Niemantsverdriet, J., W. (2000). Spectroscopy in Catalysis An Introduction. *Weinheim, Second Completely Revised Edition, Wiley-Vch*.
21. Gregg, J., Sing, K., S., W. (1982). Adsorption surface area and porosity. *London, Academic Press*, 45-65.
22. İnternet: Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Elektron Mikroskopi Laboratuvarı. URL: <https://merlab.metu.edu.tr>, Son Erişim Tarihi: 10.05.2021.
23. Gregg, J., Sing, K., S., W. (1982). Adsorption surface area and porosity. *London, Academic Press*, 45-65.
24. İnternet: Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Elektron Mikroskopi Laboratuvarı. URL: <https://merlab.metu.edu.tr>, Son Erişim Tarihi: 10.05.2021.
25. Szuromi, P., Grocholski, B. (2017). Natural and engineered perovskites. *Journal Article*, 358(6364), 732-733.
26. Çömez, İ., Karadağ, F. (2009). ABO₃ Tipi Perovskit Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(2).
27. Royer, S., Alamdari, H., Duprez, D., Kaliaguine, S. (2005). Oxygen storage capacity of La_{1-x}A_xBO₃ perovskites (with A' = Sr, Ce; B = Co, Mn) relation with catalytic activity in the CH₄ oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 273–288.

28. Moradi, G.R., Rahmanzadeh, M., Sharifnia, S. (2010). Kinetic investigation of CO₂ re-forming of CH₄ over La–Ni based perovskite. *Chemical Engineering Journal*, 162, 787–791.
29. Meiqing, S., Zhen, Z., Jiahao, C., Yugeng, S., Jun, W., Xinquan, W. (2013). Effects of calcium substitute in LaMnO₃ perovskites for NO catalytic oxidation. *Journal of Rare Earths*, 31, 119.
30. Faye, J., Baylet, A., Trentesaux, M., Royer, S., Dumeignil, F., Duprez, D., Valange, S., Tatibouet, J.M. (2012). Influence of lanthanum stoichiometry in La_{1-x}FeO_{3-δ} perovskites on their structure and catalytic performance in CH₄ total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 134–143.
31. Maluf, S.S., Nascente, P.A.P., Afonso, C.R.M., Assaf, E.M. (2012). Study of La_{2-x}Ca_xCuO₄ perovskites for the low temperature water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 413–414, 85–93.
32. Shen, M., Zhao, S., Chen, J., Su, Y., Wang, J., Wang, X. (2013). Effects of calcium substitute in LaMnO₃ perovskites for NO catalytic oxidation. *Journal of Rare Earths*, 31, 119.
33. Yabe, T., Kamite, Y., Sugiura, K., Ogo, S., Sekine, Y. (2017). Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field using carbon dioxide over Ca-doped LaAlO₃ perovskite oxide catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 156–162.
34. Valderrama, G., Kiennemann, A., Navarro, C.U., Goldwasser, M.R. (2018). LaNi_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A, General*, 565, 26-33.
35. Kucharczyk, B., Okal, J., Tylus, W., Winiarski J., Szczygiel, B. (2018). The effect of the calcination temperature of LaFeO₃precursors on theproperties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation. *Ceramics International*, 45, 2779-2788.
36. Farhang, Y., Taheri-Nassaj, E., Rezaei, M. (2018). Pd doped LaSrCuO₄ perovskite nanocatalysts synthesized by a novel solid state method for CO oxidation and Methane combustion. *Ceramics International*, 44, 21499–21506.
37. Bai, Y., Wang, Y., Yuan, W., Sun, W., Zhang, G., Zheng, L., Han, X., Zhou, L. (2019). Catalytic performance of perovskite-like oxide doped cerium La_{2-x}Ce_xCoO_{4±y} as catalysts for dry reforming of methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, 379-385.
38. Santos, M.S., Frety, R., Lisi, L., Cimino, S. (2021). LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskites for methane combustion by chemical looping. *Fuel*, 292, 120187.
39. Farhadi, S., Mahmoudi, F. (2019). Improving the adsorption ability of perovskite-type LaNiO₃ nanomaterialtowards organic dyes by hybridizing with phosphotungstic acid. *Polyhedron*, 169, 39-50.

40. Shan, A.A., Ahmad, S., Azam, A. (2020). Investigation of structural optical, dielectric and magnetic properties of LaNiO_3 and $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe, Cr\&Co}$, $x = 5\%$) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 494, 165812.
41. Oliveira, A.A.S., Medeiros, R.L.B.A., Figueredo, G.P., Macedo, H.P., Braga, R.M., Maziviero, F.V., Melo, M.A.F., Melo, D.M.A., Viera, M.M. (2018). One step synthesis of LaNiO_3 with chitosan for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9696-9704.
42. Kim, W.Y., Jang, J.S., Ra, E.C., Kim, K.Y., Kim, E.H., Lee, J.S. (2019). Reduced perovskite LaNiO_3 catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 575, 198-203.
43. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A. (1984). Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface Area And Porosity. *International Union Of Pure And Applied Chemistry*, 57, 603-619.
44. Prnová, A., Galusek, D., Hnatko, M., Kozánková, J., Vávra, I. (2011). Composites with eutectic microstructure by hot pressing of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ glass microspheres. *Journal of Seramics-Silikaty*, 55(3), 208-213.
45. Vijayaraghavan, T., Althaf, R., Babu, P., Parida, K.M., Vadivel, S., Ashok, A.M. (2021). Visible light active LaFeO_3 nano perovskite-RGO-NiO composite for efficient H_2 evolution by photocatalytic water splitting and textile dye degradation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (1), 104675.
46. Fedorov, A.V., Kukushkin, R.G., Yeletsky, P.M., Bulavchenko, O.A., Chesalov, Y.A., Yakovlev, V.A. (2020). Temperature-programmed reduction of model CuO, NiO and mixed CuOeNiO catalysts with hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156135.
47. Rui, N., Zhang, X., Zhang, F., Liu, Z., Cao, X., Xie, Z., Zou, R., Senanayake, S.D., Yang, Y., Rodriguez, J.A., Liu, C.J. (2021). Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119581.
48. Chanda, S., Saha, S., Dutta, A., Sinha, T.P. (2015). Structural and transport properties of double perovskite $\text{Dy}_2\text{NiMnO}_6$. *Materials Research Bulletin*, 6, 153–160.
49. Corro, G., Vidal, E., Cebada, S., Pal, U., Banuelos, F., Vargas, D., Guilleminot, E. (2017). Electronic state of silver in Ag/SiO₂ and Ag/ZnO catalysts and its effect on diesel particulate matter oxidation: An XPS study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 1–10.
50. Lu, Y., Duan, L., Sun, Z., Chen, J. (2021). Flame spray pyrolysis synthesized CuO–CeO₂ composite for catalytic combustion of C_3H_6 . *Proceedings of the Combustion Institute*, 38, 6513-6520.

51. İnternet: Cobalt Transition Metal.
URL : <https://xpssimplified.com/elements/cobalt.php>, Son Erişim Tarihi: 10.03.2021.
52. Jansson, J., Palmqvist, A.E.C., Fridell, E., Skoglundh, M., Österlund, L., Thormahlen, P., Langer, V. (2002). On the Catalytic Activity of Co₃O₄ in Low-Temperature CO Oxidation. *Journal of Catalysis*, 211, 387-397.







EKLER

EK-1. Ortalama Kristal Boyutunun Hesaplanması

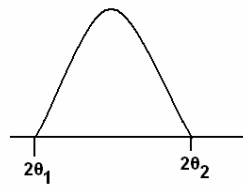
$$d : \frac{K\lambda}{\beta_d \cos \theta}$$

Burada $\lambda = 1.5454 \text{ \AA}$

$$K = 0.90$$

alınmaktadır.

Örnek olarak 800°C ' de kalsine olan pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörünün ortalama kristal boyutu hesaplaması verilmiştir. X- Işını kırınım diyagramından elde edilen en şiddetli pik aşağıdaki gibi olsun:



$$\theta_1 = 15.69^\circ \text{ ve } \theta_2 = 17.6^\circ$$

$$\text{ortalama } (\theta) = (\theta_1 + \theta_2) / 2$$

$$\beta_d = \Delta(\theta) = (\theta_1 - \theta_2)$$

$$\text{Ortalama } (\theta) = 16.65^\circ$$

$$\beta_d = \Delta(\theta) = 1.91^\circ (\text{degree}) = 0.0333 \text{ radyan}$$

değerler yukarıdaki eşitlikte yerine konduğunda:

$$d = 43.50 \text{ \AA}$$

olarak elde edilir.

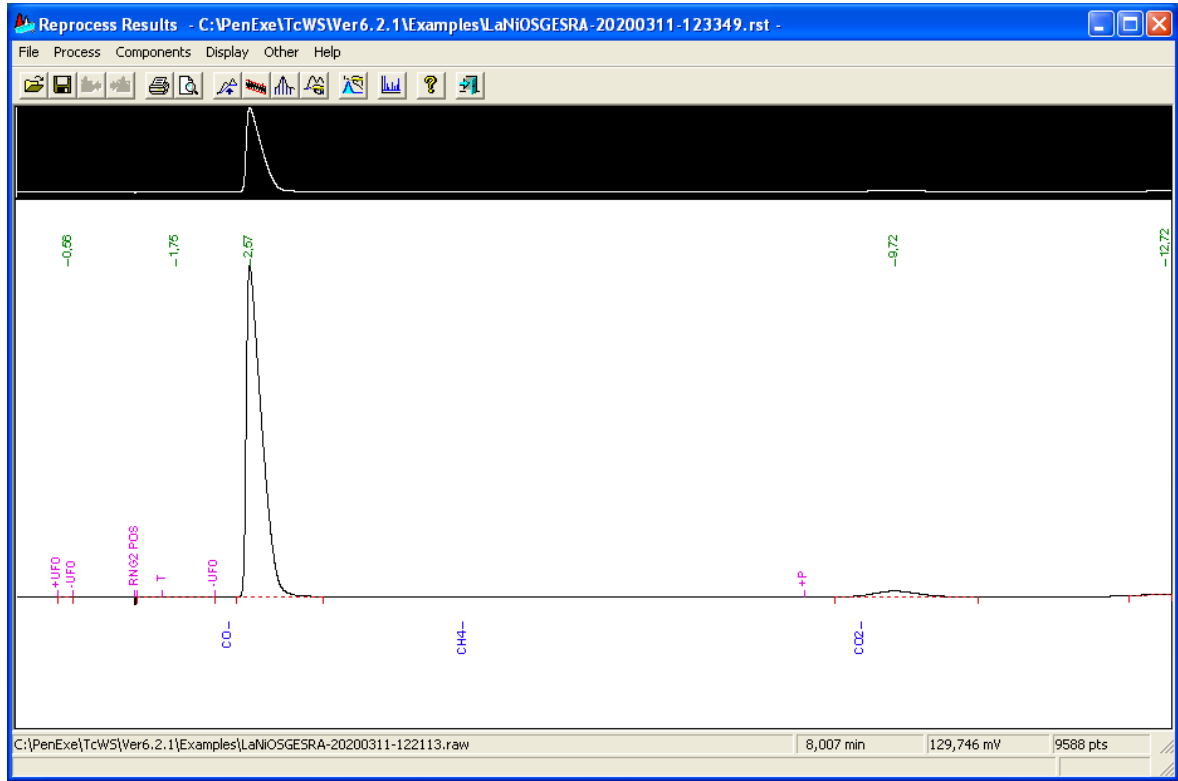
EK-2. Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörüne ait Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları

	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	CH_4	CO_2
Besleme	2482901,22	118053,63	-
	2466757,21	126212,51	
300°C	2567603,29	125174,37	-
	2571162,74	125158,56	-
400°C	2577991,65	127642,59	-
	2567354,03	131588,07	-
500°C	2574616,65	127983,69	-
	2562031,76	12758993	-
600°C	2529830,15	99466,14	22941,72
	2487099,22	95355,86	80120,46
700°C	23331904,17	45621,91	76913,38
	2342014,63	59317,78	98805,26
800°C	2227515,47	937,79	127756,88
	2200991,85	774,43	129857,39

EK-3. Metan Oksidasyonu Deaktivasyon Çalışmaları ham dataları

A1								
zaman								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	zaman	metan						
2	12:10	0						
3	12:25	0						
4	12:39	0						
5	12:53	0						
6	02:09	0						
7	05:31	0						
8	13:38	0						
9	13:52	0						
10	14:07	0						
11	14:23	0						
12	14:37	0						
13	14:52	0						
14	15:07	0						
15	15:23	0						
16	15:39	0						
17	15:55	0						
18	16:13	0						
19	16:32	0						
20	16:48	0						
21								
22								
23								

EK-4. GC Analiz Örneği





GAZİ GELECEKTİR..