

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ BORAT BİLEŞİKLERİNDEN, HİDROJEN
DEPOLAMA ORTAMI OLARAK METAL BORHİDRÜR ÜRETİMİ VE ÜRETİM
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

AYSEL KANTÜRK FİGEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF.DR. SABRİYE PİŞKİN

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ BORAT BİLEŞİKLERİNDEN, HİDROJEN
DEPOLAMA ORTAMI OLARAK METAL BORHİDRÜR ÜRETİMİ VE ÜRETİM
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

AYSEL KANTÜRK FİGEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF.DR. SABRİYE PİŞKİN

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ BORAT BİLEŞİKLERİNDEN, HİDROJEN
DEPOLAMA ORTAMI OLARAK METAL BORHİDRÜR ÜRETİMİ VE ÜRETİM
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Aysel KANTÜRK FİGEN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07. 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Saadet PABUÇCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof.Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Devlet Planlama Teşkilatı'nın 23-DPT-07-01-02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Hidrojenin yakıt olarak üstün özellikleri ve geleceğin alternatif enerji taşıyıcıları arasında ön sıralarda yer alması, bu alanda karşılaşılan problemlerin çözümüne yönelik teknolojik araştırmaları da beraberinde getirmiştir. Hidrojene dayalı bir ekonominin uzun vadede tüm enerji tüketen sektörleri etkilemesi ve hidrojenin günlük hayattaki kullanımının da artması beklenmektedir. Özellikle bu noktada, hidrojenin yüksek verimle metal ve kimyasal hidrürlerde güvenli depolanarak enerji ihtiyacı olduğunda anlık olarak kullanılması ön plana çıkmaktadır. Depolanan hidrojenin serbest hale gelmesi hidroliz ve/veya desorpsiyon ile mümkün olmaktadır. Serbest kalan hidrojen yakıt pillerinde emisyonuz bir şekilde elektrokimyasal dönüşüm ile elektriğe çevrilirken yan ürün olarak sadece su oluşmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye ekonomisine ve enerji politikasına katkısının diğer metal bor hidrürlere göre daha yüksek olacağı öngörülen sodyum borhidrür (NaBH_4)'ün termokimyasal üretimi ve üretim mekanizması incelenmiştir. Bu amaçla; hammadde olarak kullanılan magnezyum hidrür (MgH_2), magnezyum (Mg) ve sodyum metaborat (NaBO_2)'in farklı hazırlama ve üretim yöntemleri geliştirilerek proses parametreleri aydınlatılmıştır.

Öğrenim ve akademik hayatımın her aşamasında bilgi, tecrübe ve yaratıcı fikirleriyle bana yol gösteren; hiçbir konuda desteğini esirgemeyen; her türlü olanağı sağlayan; araştırma, sorgulama, eleştirme ve bağımsız düşünme gücünü bana öğretmeye çalışan, öğrencisi olma ayrıcalığına ve onuruna ulaştığım çok değerli hocama Sayın Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden ve kıymetli yardımlarından dolayı hocalarım Prof.Dr. Mualla ÖNER ve Prof.Dr. Saadet PABUÇCUOĞLU'na teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezim kapsamında UNIDO-ICHET'e laboratuvarlarında çalışma imkânı yaratan başta Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi Başkanı Sayın Dr.Mustafa HATİPOĞLU, Sayın Dr. Süha YAZICI ve Sayın Dr. M.Osman ATANUR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. HPVA ve BET analizlerindeki yardımlarından dolayı UNIDO-ICHET araştırmacıları Kimya Yük. Müh. Gülşah YEĞEN ÖZALP ve Kimya Yük. Müh. Hatice

ERGÜVEN'e çok teşekkür ederim.

Tezimin yazılması ve hazırlanması aşamasındaki yardımlarından dolayı "Yakıt Pili ve Alternatif Enerji Teknolojileri" çalışma grubunda yer alan Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Yrd. Doç.Dr. Nurcan TUĞRUL, Dr.Mehmet Burçin Pişkin ve Dr. Nil BARAN ACARALI, Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR, Arş. Gör. A.Seyhun KIPÇAK ve Arş. Gör. Müge SARI YILMAZ'a teşekkür ederim. XRD, FT-IR, DTA-TG ve XRF analizlerinin yapılmasında emeği geçen çalışma arkadaşlarım Kimya Müh. Bilge COŞKUNER, Teknisyen Çem ÇAKMAK ve Tekniker Nükhet TAŞCI'ya çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında kullanmış olduğum yüksek sıcaklığa dayanıklı krozelerin yapılmasında emeği geçen Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. personeline ve özellikle AR-GE laboratuvar şefi Fehmi Kula'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında maddi destek sağlayan Devlet Planlama Teşkilatı'na (23-DPT-07-01-02) teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde ilgi ve desteklerini gördüğüm, güvenlerini hiç eksik etmeyen, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan başta sevgili babam Lütfi KANTÜRK, annem Ayşe KANTÜRK ve kardeşim Dr.Yeliz KANTÜRK'e ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Doktora tezimin her aşamasında desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimiyle bana yardımcı olan eşim ve meslektaşım Arş. Gör. Halit Eren FİGEN'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Temmuz, 2011

Aysel KANTÜRK FİGEN

İÇİNDEKİLER

SAYFA

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ	6
2.1 Hidrojen Üretimi	8
2.2 Hidrojen Depolanması	11
BÖLÜM 3	
METAL HİDRÜRLER	14
3.1 Yüksek Sıcaklık Metal Hidrürleri	15
3.2 Kompleks Hidrürler (Alanatlar)	17
BÖLÜM 4	
METAL BORHİDRÜRLER	21
4.1 Sodyum Borhidür (NaBH_4)	22
4.1.1 Kristal Yapısı	23
4.1.2 Üretim Yöntemleri	24
4.1.3 Hidrojen Depolama Özellikleri	25
4.2 Lityum Borhidür (LiBH_4)	26
4.2.1 Kristal Yapısı	26

4.2.2	Üretim yöntemleri	27
4.2.3	Hidrojen Depolama Özellikleri	28
4.3	Magnezyum Borhidür $Mg(BH_4)_2$	28
4.3.1	Kristal Yapısı	29
4.3.2	Üretim Yöntemleri	29
4.3.3	Hidrojen Depolama Özellikleri	30
BÖLÜM 5		
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR		31
5.1	Yüzey ve Kinetik Özelliklerin Geliştirilmesi	31
5.2	Mg-Al Sisteminin Hidrojen Depolamadaki Kullanımı.....	34
5.3	Mg-Tuz Kompozit Malzemelerin Hidrojen Depolama Özellikleri	35
5.4	$NaBH_4$ 'ün $NaBO_2$ 'tan Üretimi.....	36
BÖLÜM 6		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		39
6.1	Hammaddeler, Kimyasallar ve Referans Malzemeler.....	39
6.1.1	Hammaddeler	39
6.1.1.1	Atık Magnezyum Talaşı	39
6.1.1.2	Sodyum Borat Bileşikleri	40
6.1.2	Kimyasallar	41
6.1.3	Referans Malzemeler	41
6.2.2	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)	42
6.2.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	42
6.2.4	X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)	42
6.2.5	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	42
6.2.6	Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET)	42
6.2.7	Yüksek Basınç Volumetrik Analiz Cihazı (HPVA)	43
6.3	Ekipmanlar	43
6.3.1	Yüksek Basınç– Sıcaklık Reaktörü	43
6.3.2	Mekanik Öğütücü.....	44
6.3.3	Mikrodalga Fırın	44
6.3.4	İnert Atmosfer Kabini.....	44
6.3.5	Yüksek Sıcaklık Fırını	45
6.3.6	Döner Buharlaştırıcı	45
6.4	Laboratuar Malzemeleri	45
6.5	Deneysel Yöntem	45
6.5.1	Magnezyum Kaynağının Hazırlanması	46
6.5.2	Bor Kaynağının Hazırlanması	47
6.5.2.1	Konsantre Tinkal'den Katı Hal Yöntemi ile $NaBO_2$ Üretimi.....	48
6.5.2.2	Susuz Borakstan Katı Hal Yöntemi ile $NaBO_2$ Üretimi.....	49
6.5.2.3	Boraks Dehidrat'tan Mikrodalga Sentezi ile $NaBO_2$ Üretimi.....	49
6.5.3	Metal Borhidür Üretimi	49
BÖLÜM 7		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		51

7.1	Atık Magnezyum Talaşın Yapısal Özellikleri	51
7.2	Magnezyum Kaynağının Hazırlanması	56
7.2.1	Öğütme Süresinin Belirlenmesi	56
7.2.2	Mg-Al İçerikli İntermetalik Malzemenin Yüzey Modifikasyonu	70
7.2.3	Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi	75
7.2.4	Hidrojen Desorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	82
7.3	Bor Kaynağının Hazırlanması	85
7.3.1	Katı Hal Üretim Mekanizması	86
7.3.1.1	KT_{230} 'dan $NaBO_2$ Üretim Mekanizmasının İncelenmesi	86
7.3.1.2	Susuz Borakstan $NaBO_2$ Üretim Mekanizmasının İncelenmesi	91
7.3.2	Mikrodalga Enerjili Üretim Mekanizması	98
7.3.2.1	Mikrodalga Güç Seviyesinin Üretim Mekanizmasına Etkisi	98
7.3.2.2	Reaksiyon Süresinin Üretim Mekanizmasına Etkisi	100
7.4	Sodyum Borhidrür Üretimi	103
7.4.1	Termokimyasal Üretimi Prosesi (400°C ve 63 bar)	103
7.4.2	Termokimyasal Üretimi Prosesi (440°C ve 64 bar)	106
7.4.3	Termokimyasal Üretimi Prosesi (450°C ve 32 bar)	108
7.4.4	Termokimyasal Üretimi Prosesi (450°C ve 60 bar)	110
BÖLÜM 8		
SONUÇ VE ÖNERİLER		112
KAYNAKLAR		112
EK-A		124
FAKLI SÜRELERDE ÖĞÜTÜLEN Mg TOZLARININ FOTOĞRAFLARI		124
ÖZGEÇMİŞ		127

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
β	Beta
E_a	Aktivasyon enerjisi
Ψ	Isıtma hızı
γ	Gama
k_o	Reaksiyon hız sabiti
M	Metal
P-C	Pressure-Consantration
P-C-T	Pressure-Consantration-Temperature
Q	Reaksiyon ısı
R	Gaz sabiti
T_m	Maksimum sıcaklık
θ	Teta açısı

KISALTMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça
AR-GE	Araştırma-Geliştirme
ASTM	American Society for Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DOE	Department of Energy
DSC	Differential scanning calorimetry
DTA/TG	Differential Thermal Analysis/ Thermogravimetric Analysis
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
h.m.k	Hacim merkezli kübik
h.k.p	Hegzagonal kapalı paket
HPVA	High Pressure Volumetric Analysis
k.k.p	Kübik kapalı paket
N	Nitrat
PDF	Powder Difraction File
SEM	Scanning Electron Microscope
SMB _{KT}	Katı hal ürünü
SMB _{SB}	Susuz boraks
TPD	Temperature-Programmed Desorption
y.m.k	Yüzey merkezli kübik
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction Analysis

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Hidrojen enerji sistemi 8
Şekil 2. 2	Hidrojenin üretim kaynakları ve yöntemleri 9
Şekil 3. 1	Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri15
Şekil 4. 1	Sodyum borhidrür'ün kristal yapıları 23
Şekil 4. 2	Lityum borhidrür'ün kristal yapısı 26
Şekil 4. 3	Magnezyum borhidrür'ün kristal yapıları 29
Şekil 6. 1	Atık-Mg talaş görüntüsü 39
Şekil 6. 2	Yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktör sistemi..... 43
Şekil 6. 3	Mekanik öğütücü, öğütme kabı ve bilyalar 44
Şekil 6. 4	İnert atmosfer kabini 45
Şekil 7. 1	Atık Mg talaşın XRD paterni 51
Şekil 7. 2	Atık Mg talaşın XRF spektrumu 52
Şekil 7. 3	Atık Mg talaşın SEM görüntüleri..... 54
Şekil 7. 4	Atık Mg talaşın elementel harita görüntüsü..... 55
Şekil 7. 5	Atık Mg talaşın DSC eğrisi 56
Şekil 7. 6	Mg-1 numunesinin XRD paterni 58
Şekil 7. 7	Mg-2 numunesinin XRD paterni 58
Şekil 7. 8	Mg-3 numunesinin XRD paterni 58
Şekil 7. 9	Mg-4 numunesinin XRD paterni 59
Şekil 7. 10	Mg-5 numunesinin XRD paterni 59
Şekil 7. 11	Kristal boyutun öğütme süresi ile değişimi 60
Şekil 7. 12	Kristal kafes deformasyonunun öğütme süresi ile değişimi..... 60
Şekil 7. 13	Ortalama parçacık boyutunun öğütme süresi ile değişimi..... 61
Şekil 7. 14	Mg-1 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları 62
Şekil 7. 15	Mg-2 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları 63
Şekil 7. 16	Mg-3 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları 64
Şekil 7. 17	Mg-4 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları 65
Şekil 7. 18	Mg-5 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları 66
Şekil 7. 19	Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının XRF majör element analiz sonuçları 68
Şekil 7. 20	Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının XRF eser element analiz sonuçları 68
Şekil 7. 21	Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının DSC eğrileri 69
Şekil 7. 22	Mg-6 numunesinin XRD paterni 71
Şekil 7. 23	Mg-7 numunesinin XRD paterni 71

Şekil 7. 24	Mg-6 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları	73
Şekil 7. 25	Mg-7 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları	74
Şekil 7. 26	Mg-6 numunesinin Mg, Mn ve Al elementlerin harita görüntüleri.....	75
Şekil 7. 27	Mg-7 numunesinin Mg, Mn, Al ve Zn elementlerin harita görüntüleri.....	75
Şekil 7. 28	Mg-7 numunesinin 260°C'deki hidrojen depolama kapasitesi.....	76
Şekil 7. 29	Mg-7 numunesinin 260°C'deki hidrojen depolama kapasitesi	77
Şekil 7. 30	Mg-7 numunesinin 300°C'deki hidrojen depolama kapasitesi	77
Şekil 7. 31	Referans Mg'nin 320°C'deki hidrojen depolama kapasitesi	78
Şekil 7. 32	Absorpsiyon süresinin Mg-7'nin hidrojen depolama kapasitesine etkisi..	79
Şekil 7. 33	Mg-7'nin 260°C ve 160 dk hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paterni. ..	79
Şekil 7. 34	Mg-7'nin 300°C ve 90 dk hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paterni	80
Şekil 7. 35	Mg-7'nin 320°C hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paternleri.....	81
Şekil 7. 36	MgH ₂ -1 numunesinin 5 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi	83
Şekil 7. 37	MgH ₂ -1 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi	83
Şekil 7. 38	MgH ₂ -1 numunesinin 15 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi	83
Şekil 7. 39	Doyle kinetik model doğrusu.....	84
Şekil 7. 40	Kissenger kinetik model doğrusu.....	85
Şekil 7. 41	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (200°C ve 5 saat)	88
Şekil 7. 42	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (300°C ve 5 saat)	88
Şekil 7. 43	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (400°C ve 5 saat)	88
Şekil 7. 44	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (400°C ve 3 saat)	90
Şekil 7. 45	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (400°C ve 4 saat)	90
Şekil 7. 46	SM _{BKT} ürününün XRD paterni (400°C ve 5 saat)	91
Şekil 7. 47	Na ₂ B ₄ O ₇ :NaOH karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri	91
Şekil 7. 48	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (295°C ve 5 saat).....	92
Şekil 7. 49	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (350°C ve 5 saat).....	93
Şekil 7. 50	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (463°C ve 5 saat)i.....	93
Şekil 7. 51	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (595°C ve 5 saat).....	94
Şekil 7. 52	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (595°C ve 3 saat).....	95
Şekil 7. 53	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (595°C ve 4 saat).....	96
Şekil 7. 54	SMB _{SB} ürünlerin XRD paterni (595°C ve 5 saat).....	96
Şekil 7. 55	SMB _{BDH} ürünlerin farklı mikrodalga güç seviyelerindeki XRD paternleri...	99
Şekil 7. 56	SMB _{BDH} ürünlerin farklı sürelerdeki XRD paternleri	101
Şekil 7. 57	Farklı ısıtma modellerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri	102
Şekil 7. 58	SMB _{BDH} 'ın (270 Watt ve 1 dak) kalsinasyon sonrası XRD paterni.....	103
Şekil 7. 59	Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (400°C ve 63 bar)....	104
Şekil 7. 60	Termokimyasal proses çıkış ürününün XRD paterni (400°C ve 63 bar)...	105
Şekil 7. 61	Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (400°C ve 63 bar)....	105
Şekil 7. 62	Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (440°C ve 64 bar)....	106
Şekil 7. 63	Termokimyasal proses çıkış ürününün XRD paterni (440°C ve 64 bar)...	107
Şekil 7. 64	Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (440°C ve 64 bar)....	107
Şekil 7. 65	Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (450°C ve 32 bar)....	108
Şekil 7. 66	Termokimyasal proses çıkış ürününün XRD paterni (450°C ve 32 bar)...	109
Şekil 7. 67	Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (450°C ve 32 bar)....	109
Şekil 7. 68	Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (470°C ve 60 bar)....	110
Şekil 7. 69	Termokimyasal proses çıkış ürününün XRD paterni (470°C ve 60 bar)...	110

Şekil 7. 70	Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (470°C ve 60 bar)....	111
Şekil EK-A.1	Atık Mg talaşı	124
Şekil EK-A.2	3 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	124
Şekil EK-A.3	6 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	125
Şekil EK-A.4	9 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	125
Şekil EK-A.5	15 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	125
Şekil EK-A.6	30 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	126
Şekil EK-A.7	33 saat öğütülmüş atık Mg talaşı.....	126

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Hidrojen enerji/enerji taşıyıcısı karakteristik özellikleri.....	7
Çizelge 2. 2 Hidrojen üretim teknolojileri.....	11
Çizelge 2. 3 Hidrojen depolama teknolojileri	12
Çizelge 2. 4 Hidrojen depolama teknikleri	13
Çizelge 3. 1 Metal hidritlerin türleri ve özellikleri	16
Çizelge 3. 2 Kompleks hidritlerin hidrojen depolama kapasiteleri.....	19
Çizelge 4. 1 Metal borhidürlerin hidrojen depolama kapasiteleri	22
Çizelge 4. 2 NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri	23
Çizelge 4. 3 LiBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri	27
Çizelge 4. 4 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	28
Çizelge 6. 1 Farklı kompozisyonlardaki sodyum borat bileşikleri.....	40
Çizelge 6. 2 Referans malzemeler ve genel özellikleri.....	41
Çizelge 6. 3 Farklı sürelerde öğütülen ve modifiye edilmiş Mg numuneleri.....	47
Çizelge 6. 4 Sodyum borat bileşikleri ve uygulanan yöntemler	48
Çizelge 6. 5 NaBH_4 üretimi termokimyasal reaksiyonu koşulları	50
Çizelge 7. 1 Atık Mg talaşın Rietveld analiz sonuçları.....	52
Çizelge 7. 2 Atık Mg talaşın XRF elementel analiz sonuçları	53
Çizelge 7. 3 Atık Mg talaşın EDS elementel analiz sonuçları	53
Çizelge 7. 4 Atık Mg talaşın 1, 2 ve 3 bölgelerin SEM-EDS sonuçları.....	55
Çizelge 7. 5 Farklı sürelerde öğütülen Mg numunelerinin kristal fazları.....	57
Çizelge 7. 6 Farklı sürelerde öğütülmüş Mg numunelerin EDS analiz sonuçları	67
Çizelge 7. 7 Mg-talaş ve öğütülen atık Mg-talaş numunelerin BET yüzey alanları.....	69
Çizelge 7. 8 Modifiye edilmiş atık Mg-talaş numunelerin BET yüzey alanları.....	72
Çizelge 7. 9 Hidrojen desorpsiyon reaksiyonunun kinetik parametreleri	85
Çizelge 7. 10 Hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerin üretim parametreleri	86
Çizelge 7. 11 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SM_{BKT} ürünlerin kristal fazları.....	88
Çizelge 7. 12 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{KT} ürünlerin kristal fazları	89
Çizelge 7. 13 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SMB_{SB} ürünlerin kristal fazları.....	94
Çizelge 7. 14 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{SB} ürünlerin kristal fazları	97
Çizelge 7. 15 Farklı mikrodalga güç seviyesinde elde edilen SMB_{BDH} kristal fazları	98
Çizelge 7. 16 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{BDH} kristal faz sonuçları.....	100

**FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ BORAT BİLEŞİKLERİNDEN, HİDROJEN
DEPOLAMA ORTAMI OLARAK METAL BORHİDRÜR ÜRETİMİ VE ÜRETİM
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

Aysel KANTÜRK FİGEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Sabriye PİŞKİN

Metal borhidrürler, geleneksel hidrojen depolama yöntemlerine alternatif olarak kullanılabilir, pratik uygulamalar için güvenilir ve kütle başına yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip bileşiklerdir. Ülkemizin bor rezervleri göz önünde bulundurulduğunda sodyum borhidrür (NaBH_4) üretiminin gerçekleştirilmesi ülke ekonomisine ve enerji politikasına katkısının daha yüksek olacağı düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında, NaBH_4 'ün termokimyasal üretimi incelenmiştir. Bu amaçla; hammadde olarak kullanılan magnezyum hidrür (MgH_2), magnezyum (Mg) ve sodyum metaborat (NaBO_2)'ın farklı hazırlama ve üretim yöntemleri geliştirilerek proses parametreleri aydınlatılmıştır. Geliştirilen ekonomik ve kolay uygulanabilir modifikasyon yöntemleri ile atık-Mg talaşın hidrojen enerjisi sektöründe değerlendirilmesi sağlanmıştır. Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti %98 verimle MgH_2 üretiminde ve %93 verimle NaBH_4 üretiminde Mg kaynağı olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber, ticari metal boratlar sınıfında yer alan NaBO_2 'nin üretimi için katı hal ve mikrodalga sentez yöntemleri geliştirilerek hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerine alternatif olarak önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum bor hidrür üretimi, atık magnezyum, yüzey modifikasyonu sodyum metaborat, katı hal sentez, mikrodalga sentez.

ABSTRACT

PRODUCTION OF METAL BOROHYDRIDE AS A HYDROGEN STORAGE MEDIUM FROM BORATE COMPOUNDS AT DIFFERENT COMPOSITON AND INVESTIGATION OF PRODUCTION MECHANISM

Aysel KANTÜRK FİGEN

Department of Chemichal Engineering
PhD Thesis

Advisor: Prof.Dr.Sabriye PİŞKİN

Metal borohydrides, stand as promising candidate for competitive hydrogen storage with traditional methods, are safe and higher hydrogen storage capacity compounds for practical applications. Realization of sodium borohydride (NaBH_4) production is thought to be higher contribution to the economy and energy policy considering our country's boron reserves. In this study, thermochemical production of NaBH_4 were investigated. For this purpose, various preparation and production methods magnesium hydride (MgH_2), magnesium (Mg), and sodium metaborate (NaBO_2) were developed and clarified the process parameters. To evaluation of waste Mg-chip in the hydrogen energy sector economical and easily applicable modification methods were developed. Mg-Al intermetallic-NaCl composite can be used as a Mg source in MgH_2 production with 98% yield and in NaBH_4 production with 93% yield. However, solid state and microwave synthesis methods were developed for the production of NaBO_2 , which is classified as a commercial metal borate, proposed as an alternative for hydrothermal and ultrasonic methods

Key words: Sodium boroydride production, waste magnesium, surface modification sodium metaborate, solid state synthesis, microwave synthesis.

**YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENC**

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri sistemin hidrojen enerji olduğu kabul edilmektedir. 21. Yüzyılın enerji taşıyıcısı olarak dikkat çeken hidrojen özellikle yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları, elektrik santralleri, araçlar, sanayi uygulamaları gibi enerji gereksiniminin olduğu tüm alanlar için en uygun güç sağlayıcısıdır. Hidrojenin verimli olarak üretimi mümkün olmasına ve güvenli olarak her yere taşınabilmesine rağmen çözülmesi gereken en önemli sorun depolanmasıdır. Hidrojenin geleneksel yöntemlerle depolanmasında güvenli ve hafif kapların yüksek maliyeti, depolama koşullarının sağlanması için gerekli enerji miktarının fazla olması nedeniyle alternatif yöntemlerin arayışına girilmiştir. Hidrojenin katı hal depolanmasında özellikle hidrürler ve metal borhidrürler dikkat çekmektedir. Son yıllarda, sodyum borhidrür (NaBH_4)'ün üretimi ve katalitik hidrojen salınımına yönelik çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Türkiye sahip olduğu %72'lik bor rezervi ile 2005 yılından beri %37'lik Pazar payı ile sektörde dünya lideridir. 230'dan fazla bor türev bileşiği 4000'in üzerinde malzemede kullanılmasına rağmen ülkemiz sadece ana hammadde tedarikçisi konumundadır. Ekonomik değere sahip özellikli ve uç bor ürünlerinin üretimi, ülkemizin ekonomik ve teknolojik alandaki gelişiminin hızlanması ve özellikle enerji sektöründeki bağımsızlığını kazanmasına katkısı oldukça yüksek olacaktır. Uzun vadede ülkemizin dünya bor rezervlerindeki

avantajının hidrojen enerji sektörüne aktarılması bu alandaki araştırmaların artırılması ile mümkün olacaktır.

NaBH_4 , ağırlıkça %10.6 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması, hidrojen üretim reaksiyonunun kolayca kontrol edilebilir olması, reaksiyonda katalizör ve yan ürün sodyum metaborat (NaBO_2)'ın tekrar kullanılabilmesi nedenleriyle NaBH_4 diğerk hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlıdır. NaBH_4 çeşitli termokimyasal, elektrokimyasal ve mekanokimyasal yöntemlerle bor minerallerinden ve bileşiklerinden yüksek verimlerle üretilmektedir. NaBH_4 'ün başta mobil uygulamalar olmak üzere tüm sektörlerdeki kullanımının artırılması üretim maliyetinin düşürölmesi, en uygun katalizörün geliştirilmesi ve yakıt pili sistemlerin optimizasyonu ile mümkündür.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, NaBH_4 'ün termokimyasal üretimi incelenmiş ve üretim mekanizması aydınlatılmıştır. NaBH_4 'ün termokimyasal üretiminde hammadde olarak kullanılan magnezyum hidrür (MgH_2), magnezyum (Mg) ve sodyum metaborat (NaBO_2)'ın farklı hazırlama yöntemleri geliştirilerek üretim mekanizmalarının incelenmesinin amaçlandığı bu tez çalışması; magnezyum kaynağının hazırlanması, bor kaynağının hazırlanması ve metal borhidrür üretimi olmak üzere 3 ana bölüm altında incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde; atık-Mg talaşın yapısal özelliklerinin karakterize edilmesi; atık-Mg'a hidrojen depolama kabiliyetinin kazandırılabilmesi için mekanik öğütme, organik çözücü ile muamele ve oksit kırıcı ajan kullanımı olmak üzere yüzey modifikasyonları uygulanarak Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit'ine dönüştürölmesi; hidrojen absorpsiyon özelliklerinin incelenerek hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi; hidrojen desorpsiyon kinetiğinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

İkinci bölümde; NaBH_4 üretiminde bor kaynağı olarak kullanılan NaBO_2 'nin farklı kompozisyonlardaki bor bileşiklerinden üretimi için katı hal ve mikrodalga teknikleri geliştirilmiştir. Konsantre tinkalin ve susuz boraksın başlangıç maddesi olarak

kullanıldığı katı kal üretiminde farklı optimum sıcaklık ve süre değerleri belirlenerek üretim mekanizması aydınlatılmıştır. Mikrodalga sentezi ile boraks dekahidrattan NaBO_2 üretimi farklı güç seviyelerinde ve sürelerde gerçekleştirilerek ve optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. Son bölümde ise, NaBH_4 'ün termokimyasal reaksiyon ile üretimi incelenmiştir. Atık-Mg'dan elde edilen Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti ve bu kompozitin hidrürü deneysel çalışmalarda Mg kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Mikrodalga tekniği ile üretilen NaBO_2 ise termokimyasal reaksiyonda NaBH_4 dönüşümünün gerçekleşmesi için bor kaynağı olarak kullanılmıştır.

1.3 Hipotez

Tez çalışması sonunda, şimdiye kadar hidrojen enerjisi depolamasında Mg kaynağı olarak kullanılmayan atık-Mg talaşına mekanik öğütme, tetrahidrofuran (THF) organik çözücüsü ile muamele ve NaCl oksit kırıcı ajanı kullanımı ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirilerek hidrojen depolayabilen Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit malzemesi dönüştürülebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit malzemesinin ağırlıkça %4.59 hidrojen depolama kapasitesi kazandırılmış ve 320°C 'de %98'lik verim ile hidrojen depolayabilmesine olanak sağlanmıştır.

Boraks türev bileşiği olan NaBO_2 'nin üretimi için farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden katı hal yöntemi ve mikrodalga sentez yöntemi olmak üzere iki yeni yöntem geliştirilmiş ve optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. Katı hal sentez yöntem mekanizması, konsantre tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) olmak üzere farklı kompozisyonlardaki borat bileşikleri kullanılarak incelenmiştir. Konsantre tinkalin (KT) başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı hal reaksiyonu ile NaBO_2 'nin sentez sıcaklığı 400°C olarak tespit edilmiştir. Susuz boraksın (SB) başlangıç maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonda ise NaBO_2 dönüşüm sıcaklığının 595°C olduğu belirlenmiştir. Katı hal üretim mekanizması incelendiğinde, sentez süresinin borat kompozisyonuna bağlı olmadığı ve NaBO_2 üretiminin 5 saate gerçekleştiği görülmüştür. Kullanılan sodyum borat bileşiğinin kompozisyonuna bağlı olarak sentez sıcaklığı değiştiği ve borat yapısındaki su moleküllerinin varlığının sentez sıcaklığının düşürdüğü

sonuçuna ulaşılmıştır. Mikrodalga üretim tekniğinde sodyum borat bileşiği olarak boraks dekahidrat seçilmiş ve üretim mekanizması incelenmiştir. Farklı mikrodalga güç seviyelerinde ve sürelerde gerçekleştirilen üretim denemeleri sonunda NaBO_2 üretim parametreleri 270 Watt ve 1 dakika olarak belirlenmiştir. Mikrodalga üretim sonunda elde edilen ürünün kristal faz yapısının sodyum metaborat dihidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olması sebebiyle 400°C 'de ve 32.79 dakikalık kalsinasyon sonrasında sonuç ürün NaBO_2 elde edilmiştir.

Üretim parametreleri temel alınarak mikrodalga sentez yöntemi ile üretilen NaBO_2 'nin NaBH_4 üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir. NaBH_4 üretiminde; "Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti ve bu kompozitin hidrürü ise Mg kaynağı olarak kullanılmıştır. NaBH_4 üretimi 440°C , 450°C ve 470°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı 400°C 'de 63 bar ve 440°C 'de 64 bar koşullarındaki termokimyasal reaksiyonlardaki NaBH_4 üretim verimi %64-65 olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda ortamdaki hidrojenin Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti tarafından absorplandığı ve metal hidrür formuna dönüştüğü belirlenmiştir. NaBH_4 veriminin düşük olmasının sebebi prosesi kontrol eden reaksiyon hidrürlenme reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürün kullanıldığı 450°C 'de 32 bar ve 450°C 'de 60 bar koşullarındaki termokimyasal reaksiyonlardaki NaBH_4 üretim verimleri sırasıyla %83 ve %93 olarak hesaplanmıştır. Metal hidrürün kullanıldığı koşullarda prosesi kontrol eden reaksiyonun hidrürlenme olmaması sebebiyle oldukça yüksek NaBH_4 üretim verimi elde edilmiştir.

Sonuç olarak, ekonomik ve kolay uygulanabilir modifikasyon yöntemleri ile atık-Mg talaşın hidrojen enerjisi sektöründe değerlendirilmiştir. Saf Mg yerine, %4.59 (ağ.) hidrojen depolama kapasiteli Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitinin %98 verimle MgH_2 üretiminde kullanılması hidrojen depolama ortamının daha ekonomik olması sağlanmıştır.

Bununla beraber, ticari metal boratlar sınıfında yer alan NaBO_2 'nin üretimi için katı hal ve mikrodalga sentez yöntemleri geliştirilerek hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerine alternatif olarak önerilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemi ile 120 dakikayı aşan

reaksiyon süresi toplam 34 dakikaya düşürülerek daha ekonomik ve kısa süreli üretim prosesi geliştirilmiş ve sanayi uygulaması için daha avantajlı bir proses oluşturulmuştur.

Saf Mg yerine atık Mg kullanımı ile daha ılıman reaksiyon koşulları altında geliştirilen %93'lük verimli NaBH_4 üretimi; mevcut üretim yöntemleri ile rekabet edebilir konumda olup gelecek vaat eden alternatif bir prosesidir.

BÖLÜM 2

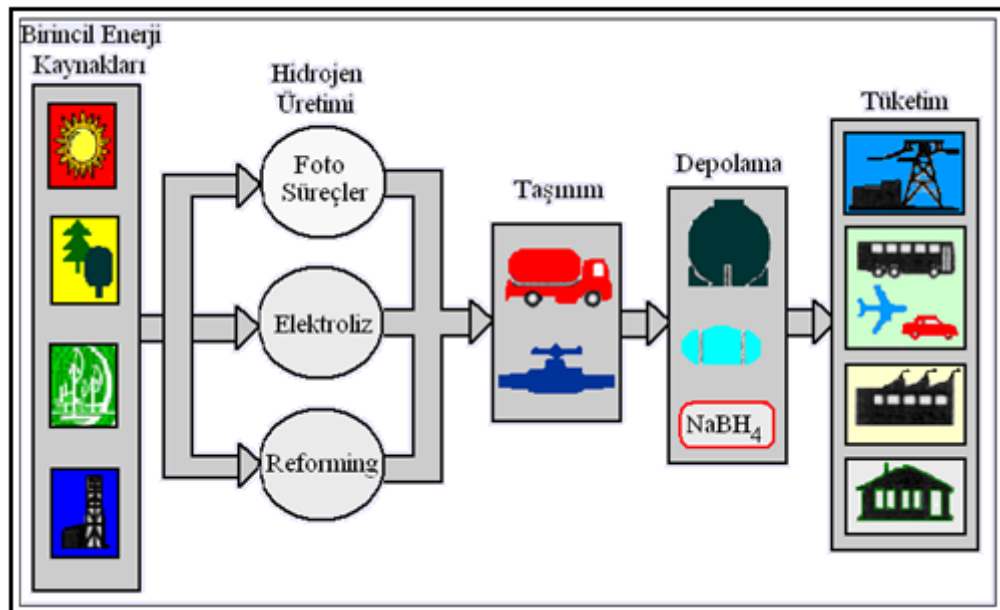
HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ

Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı bir gaz olan hidrojen 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Hidrojenin en yaygın doğal izotopu, nötronsuz protiyumdur. Hidrojen doğada pek çok elementle bileşik vermekle birlikte, suda ve organik molekülde bulunmaktadır. 1766 yılında bir İngiliz kimya ve fizikçisi olan Henry Cavendish, hidrojenin özelliklerini tam olarak tanımlamış fakat bu gazın asitlerden çok metallerden elde 6ifraksiyon6ini düşünmüştür. Bilim adamı ayrıca suyun hidrojen ve oksijenden meydana geldiğini tanımlamıştır. 1783 yılında; A.L. Lavoisier, ilk olarak bu gaza hidrojen ismini vermiştir. Hidrojen molekülünün faz diyagramı incelendiğinde, 260°C'de hidrojenin 70.60 kg/m³ yoğunluğunda katı, 0°C ve 1 bar basınç altında 0.089886 kg/m³ yoğunluğunda gaz ve 253°C'de 70.80 kg/m³ yoğunluğunda ise sıvı halde olduğu görülmektedir (Zuttel [1]). Hidrojen etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili olmamaktadır. Sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girmektedir. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşımaktadır. Orta kuvvette bir indirgendir, alkali metal oksitler (Al₂O₃) gibi çok kararlı bileşikler indirgeyememektedir. Hidrojen, bugün kullanılan sistemler ile maliyet, çevresel etkiler ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. Yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alacak en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmektedir. Hidrojenin enerji ya da enerji taşıyıcısı karakteristik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2. 1 Hidrojen enerji/enerji taşıyıcısı karakteristik özellikleri (Yarts ve Lototsky [2])

ÖZELLİKLERİ		DEĞERİ
REAKSİYON İÇİN TEORİK ENERJİ EŞDEĞERİ $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (1) P= 1.01308 bar, T= 0 °C	MJ/kgH ₂	120.60
	kWh/kgH ₂	33.50
	kWh/m ³ H ₂ ⁽¹⁾	3.00
ISITMA DEĞERİ, MJ/kgH ₂	Düşük	114.50–119.90
	Yüksek	135.40–141.80
YANICI KARIŞIM HİDROJEN İÇERİĞİ, % hacimce	H ₂ + hava	29.53
	H ₂ + O ₂	66.67
YANICI KARIŞIMIN KENDİ KENDİNE TUTUŞMA SICAKLIĞI, °C	H ₂ + hava	510.00–580.00
	H ₂ + O ₂	580.00-590.00
ALEV SICAKLIĞI, °C (H ₂ : %73.0 hacimce)	H ₂ + hava	2235.00
	H ₂ + O ₂	2525.00
KARIŞIMDAKİ HİDROJEN YANMA KONSANTRASYON LİMİTİ, % hacimce	H ₂ + hava	4.10–72.50
	H ₂ + O ₂	3.50–94.00
KARIŞIMDAKİ HİDROJEN PATLAMA KONSANTRASYON LİMİTİ, % hacimce	H ₂ + hava	13.00–59.00
	H ₂ + O ₂	15.50–93.00
MAKSİMUM ALEV YAYILMA HIZI, m/sn	H ₂ + hava	2.60–3.40
	H ₂ + O ₂	9.00–13.50

Hidrojen, birim kütle başına en fazla kimyasal enerji veren bir yakıt olmasına rağmen en hafif ve en küçük molekül olduğu için özellikle araçlarda depolanması büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin geleneksel depolama yöntemlerin geliştirilmesi ve alternatif teknikler ile değiştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Hidrojen, termokimyasal, elektrokimyasal ve mekanik kimyasal yöntemlerle bor mineralleri ve bor bileşiklerinde güvenli ve yüksek bir verimle depolanabilir. Depolanan hidrojenin serbest hale gelmesi hidroliz ve/veya desorpsiyon ile mümkün olmaktadır. Serbest kalan hidrojen yakıt pillerinde emisjonsuz bir şekilde elektrokimyasal dönüşüm ile elektriğe çevrilirken yan ürün olarak sadece su oluşmaktadır. Hidrojen enerji sistemi üretim, taşıma, depolama ve tüketim kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 2.1). Hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra enerji taşıyıcı olarak öncelikle boru hatlarıyla ya da araçlar ile taşınmaktadır. Gaz/sıvı olarak tanklarda ya da kimyasal olarak hidrürlerde depolanan hidrojen enerji tüketim sektörlerinde kullanılmaktadır (Momirlan ve Veziroğlu [3]).

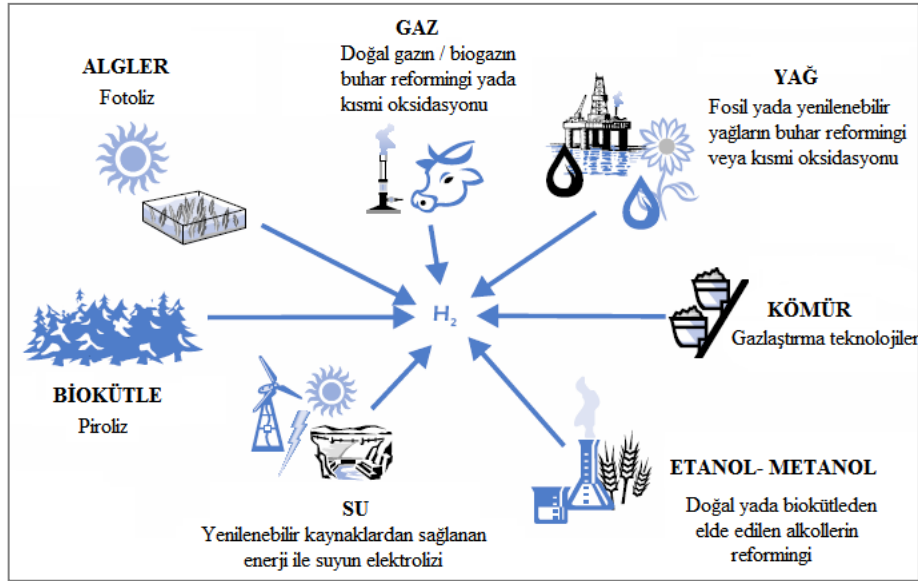


Şekil 2. 1 Hidrojen enerji sistemi (Momirlan ve Veziroğlu [3])

2.1 Hidrojen Üretimi

Genel olarak hidrojen doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve

termokimyasal metotlar ile üretilebilmektedir. Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. 1960’lerde yavaş yavaş fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Günümüzde birçok mevcut ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen doğal gazın buhar reformingi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve kömür gazlaştırılması geleneksel yöntemler olarak dikkat çekmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2 Hidrojenin üretim kaynakları ve yöntemleri (Riss vd. [4])

Hidrojen, doğal gazdan buhar reformingi (SMR), kısmi oksidasyon (POX) ve oto-termal reforming (ATR) olmak üzere üç farklı kimyasal proses ile üretilmektedir. Metanın su (H_2O) buharıyla endotermik olarak hidrojene dönüşümü esnasında karbon monoksit (CO)’de ortaya çıkmaktadır (2.1). Gaz ürün yaklaşık olarak %12 CO içermekte ve bir kısmı su gazı reaksiyonu ile karbondioksit (CO_2) ve H_2 ’ne dönüşmektedir (2.2).



Doğal gazın oksijen ile kısmi oksidasyonu sonucunda da hidrojen üretimi yapılmaktadır. Bu proseste, ısı ekzotermik reaksiyon sonucunda üretildiğinden, reaktörün ısıtılması için ek bir ısı gereksinimi yoktur (2.3).



Ototermal prosesi, buhar reformingi (2.1) ve kısmi oksidasyon (2.2) metotlarını içeren bir yöntem olup genel reaksiyon ekzotermiktir. Pratik uygulamalarda, çeşitli gazlaştırma prosesleri ile karbonun (C), H₂ ve CO'e dönüşümü sağlanmaktadır. Reaksiyonun endotermik olması sebebiyle metanolün reformingin de olduğu gibi ek enerji gereksimine ihtiyaç vardır.



Hidrojen, elektroliz (2.5), alkali elektroliz (2.6), fotoelektroliz, fotobiyolojik üretim ve yüksek-sıcaklık elektroliz yöntemleri ile H₂O'dan üretilir.



Alkali elektrolizde ise, potasyum hidroksit (KOH) kostik çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda elektroliz sistemi birçok elektroliz hücresinden oluşmaktadır. Çalışma basıncı 25 bar civarında olup aşağıda belirtilen reaksiyonlar alkali elektroliz hücresinde gerçekleşmektedir:



Yüksek-sıcaklık elektrolizi, yüksek-sıcaklık yakıt hücresi temeline dayanmaktadır. Genel uygulamalarda 700–1000°C'de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, yakıt hücresi reaksiyonları elektroliz reaksiyonlarına daha kolay çevrilebilir. Fotovoltaik (PV) sistemler elektroliz hücreleri ile birleştirilerek suyun elektrolizi güneş ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tip sistemler, hidrojenin sudan elektroliz maliyetini düşürmüştür. Yeşil agler ve ciyono bakterileri güneş enerjisinden faydalananarak hidrojen üretmeleri temel alınarak, hidrojenin fotobiyolojik olarak üretimi, fotosentez (2.10) ve hidrojen üretimi (2.11) olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir.



Çizelge 2.2’de verilmekte olan uzun vadeli planlara dahil olan hidrojen üretim teknolojileri incelendiğinde, özellikle nükleer uygulamalar dikkat çekmektedir (Winter [5]).

Çizelge 2. 2 Hidrojen üretim teknolojileri (Winter [5])

DÖNEM	YÖNTEMLER
SON TEKNOLOJİ	Doğal gaz reforming Kömür gazlaştırma Ham petrolün kısmi oksidasyonu Hidroelektrikten elektrolitik hidrojen üretimi Nükleer elektrikten hidrojen üretimi
ARA GEÇİŞ	Yenilenebilir kaynaklardan elektrolitik yenilenebilir hidrojen üretimi Biyokütleden hidrojen üretimi
UZUN VADELİ GELİŞTİRMELER	Yüksek sıcaklık nükleer ısı ile kömürden hidrojen üretimi Yüksek sıcaklık elektrolizi Radyoliz, termoliz, fotokataliz ile hidrojen üretimi

2.2 Hidrojen Depolanması

Hidrojen, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın, en düşük hacimsel enerji yoğunluğundadır. Hidrojen en hafif yakıt olmasından dolayı depolanması özellikle araçlarda önemli bir sorun oluşturmaktadır.

Hidrojen depolama zinciri; son teknolojik uygulamalar, ara geçişler ve uzun vadeli gelişmeler olmak üzere üç ana grupta incelenebilir (Çizelge 2.3). Özellikle sıvı hidrojenin taşınması uzun vadeli planlar arasında yer almaktadır (Winter [5]).

Çizelge 2. 3 Hidrojen depolama teknolojileri (Winter [5])

DÖNEM	YÖNTEMLER
SON TEKNOLOJİ	Hidrojen sıvılaştırma Taşınabilir elektronik hidrojen kartuşları Metal hidrür sistemleri Sızdırmaz hidrojen boru hatları Sürekli ya da kesikli gaz/sıvı hidrojen taşınması Rafinelerde hidrojen Uzay uygulamalarında hidrojen
ARA GEÇİŞ	Mevcut doğal gaz hatlarında hidrojen kullanımı 700 bar'lık taşınabilir hidrojen tankları Vakumlu sıvı hidrojen tankları
UZUN VADELİ GELİŞTİRMELER	Sıvı hidrojen taşıma şebekeleri Sıvı hidrojenin tankerlerle taşınması Sıvı hidrojen yükleme ve boşaltma için liman donanımları Karbon nanotüpler

DOE' nin yapmış olduğu sınıflandırmaya göre hidrojen depolama teknolojileri fiziksel ve kimyasal (veya fiziksel-kimyasal) metotlar olmak üzere iki ana grup altında incelenebilir. İlk grupta sıkıştırma ya da sıvılaştırma gibi fiziksel prosesleri içeren fiziksel metotlar yer almaktadır. Fiziksel metotlarla H₂ moleküllerinin depolama ortam ile herhangi bir etkileşimi yoktur. Kimyasal metotlarda ise fiziksel-kimyasal yöntemlerle hidrojen depolama sağlanır. Bu yöntemlerin tanımlanmasında, hidrojenin depolama ortamı ile etkileşimi göz önünde bulundurulmaktadır. Depolama tekniklerinin sınıflandırılması Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2. 4 Hidrojen depolama teknikleri (Winter [5])

FİZİKSEL METOTLAR	
SIKIŞTIRILMIŞ HİDROJEN GAZI	Gaz silindirleri Uluslar arası depoları Boru hatları hidrojen depolama Cam mikro küreleri
SIVI HİDROJEN GAZI	Sabit ve mobil kriyojenik rezervuarlar
KİMYASAL METOTLAR	
ADSORPSİYON	Zeolitler Metal-organik adsorbentler Aktif karbon Karbon nano malzemeler
KATILARDA ABSORPSİYON	Metal hidrürler
KİMYASAL ETKİLEŞİM	Sıvı (organik) hidrürler Amonyak ve metanol Su ile etkileşen malzemeler

BÖLÜM 3

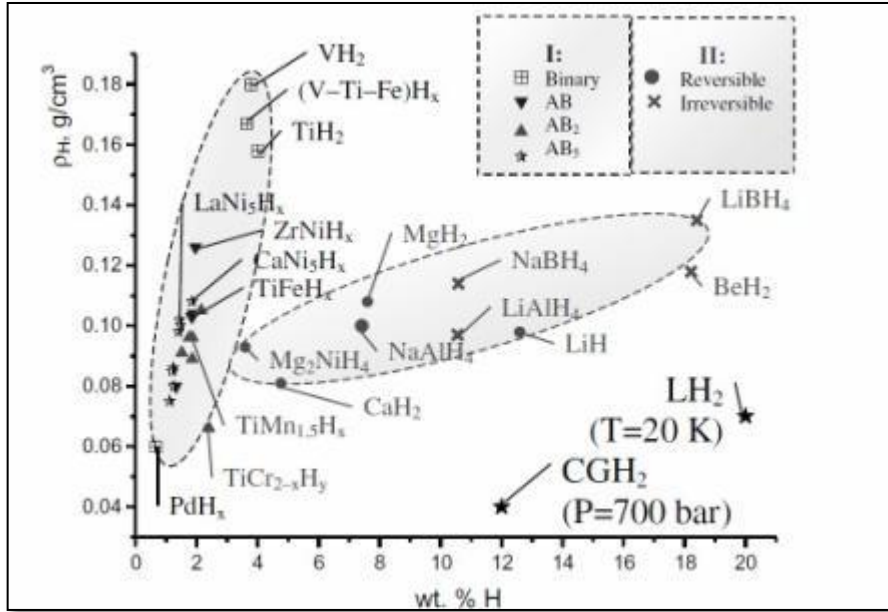
METAL HİDRÜRLER

Metal hidrürlerde H_2 depolama yöntemi; esas olarak tersinir H_2 sürecine dayanmaktadır. Metaller veya intermetalik bileşikler H_2 absorpsiyonu ile metal hidrürlere dönüşmektedir. Metaller; katı-gaz reaksiyonları ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere iki şekilde hidrür hale getirilebilir (Eşitlik 3.1 ve 3.2).



Metal atomlarından oluşan metal hidrürler ana kafes ve hidrojen atomunu içermektedirler. Metal ve hidrojenden genel olarak iki çeşit fazlı hidrür oluşur. Bunlar; H_2 'nin az miktarda absorplandığı α -fazı ve hidrürün tamamen oluştuğu β -fazı'dır. Metal hidrürlerde H_2 depolanması farklı değişkenlere ve birçok mekanik basamağa dayanmaktadır. Metaller; H_2 'nin metale bağlanma kabiliyetine, bu özellik yüzey yapısına, morfolojisine ve saflığına bağlı olarak değişmektedir. Düşük molekül ağırlıkları ve metal atomu başına düşen hidrojen atomu sayısı sebebiyle metallerde H_2 depolanmasında yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle, Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi çok çeşitli hafif metaller çeşitli metal hidrojen bileşiklerini oluşturmaktadır (Çizelge 3.1). Özellikle, Mg içerikli sistemlerin H_2 absorpsiyonu ve desorpsiyon kinetiklerinin yavaş olması sebebiyle bilyalı öğütme, geçiş metalleri ve diğer oksitlerin alaşımlandırılması, katalizör kullanımı ve ince film hidrür kullanımı gibi çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır (Sakintuna vd. [6]). Çeşitli metal hidrürler

için volumetrik ve ağırlıkça H_2 depolama kapasiteleri arasındaki ilişki Şekil 3.1’de verildiği gibidir. Şekil 3.1’de; I: Geçiş metalleri, II: hafif elementlerin ikili ve kompleks hidrürleri’ni ifade etmektedir.



Şekil 3. 1 Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri (Yartys ve Lototsky [2])

Sıvı hidrojen (LH_2) ve kompozit gaz silindirleri (CGH_2) ile H_2 depolama özelliklerinin karşılaştırma yapılabilmesi için aynı grafikte verilmiştir. Grup II olarak verilmekte olan hafif element hidrürleri depolama için uygun ortamlar olmalarına rağmen halen aşılması ve çözülmesi gereken problemler mevcuttur. Berilyum hidrür (BeH_2) ve lityum borhidrür ($LiBH_4$) gibi hidrürler temelli prosesler tersinmez olup üretimleri ve bozunmaları çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Metal hidrürler H_2 depolamada kullanımının en büyük avantajı oldukça güvenilir olmalarıdır (Yartys ve Lototsky [2]).

3.1 Yüksek Sıcaklık Metal Hidrürleri

Yüksek sıcaklık hidrürlerin, düşük sıcaklık hidrürlerine göre en büyük avantajı daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Ayrıca, diğer sistemelere göre ucuzdurlar. Mg, Mg içerikli çeşitli alaşımlar ve intermetallikler bu grupta yer almaktadır. Mg %7.6 (ağ.) hidrojen depolama kapasitesi ve hacimsel yoğunluğunun iki katı sıvı hidrojen içerebilmesiyle özellikle taşıt uygulamaları için uygun olmaktadır.

Çizelge 3. 1 Metal hidrür türleri ve özellikleri (Yartys ve Lototsky [2])

AİLESİ	ANA METAL / BİLEŞİK		HİDRÜR	
	Formülü	Yapısı	Formülü	Yapısı
İKİLİ	Li	h.m.k	LiH	y.m.k
	Mg	h.k.p	MgH ₂	Tetragonal
	Ca	k.k.p	CaH ₂	Ortorombik
	Ti	h.k.p	TiH ₂	y.m.k
	V	h.m.k	VH ₂	y.m.k
	La	h.k.p	LaH ₃	Kübik
	Pd	k.k.p	PdH _{0.7}	y.m.k
	Th	k.k.p	Th ₄ H ₁₅	Kübik
İNTERMETALİK AB ₅	CaNi ₅	Hegzagonal	CaNi ₅ H _{4.5}	Hegzagonal
	LaNi ₅		LaNi ₅ H ₆	
	LaNi ₄ Al		LaNi ₄ AlH _{4.3}	
İNTERMETALİK AB ₂	TiCr _{1.9}	Hegzagonal	TiCr _{1.9} H _{2.9}	Hegzagonal
	TiMn _{1.5}		TiMn _{1.5} H _{2.5}	
	ZrMn _{3.2}		ZrMn _{3.2} H ₄	
	ZrV ₂	Kübik	ZrV ₂ H _{4.8}	Kübik
	ZrCr ₂		ZrCr ₂ H _{3.5}	
İNTERMETALİK AB	TiFe	h.m.k	TiFeH _{1.9}	Monoklinik
	ZrNi	Ortorombik	ZrNiH ₃	Ortorombik
İNTERMETALİK A ₂ B	Mg ₂ Ni	Hegzagonal	Mg ₂ NiH ₄	Monoklinik
	Mg ₂ Cu	Ortorombik	MgH ₂ + ½ MgCu ₂	

Saf Mg hidrojenasyon/dehidrojenasyon reaksiyonu çok yavaş olması ve reaksiyonun 3 Mpa'dan daha yüksek basınçlarda ve 400°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi sebebiyle yakıt pili uygulamalarında henüz kullanılması yaygınlaşmamıştır. Mg içerikli sistemler modifiye edilerek sorpsiyon karakterleri geliştirilebilmektedir. Desorpsiyon

sıcaklığını düşürmek ve re/dehidrojenasyon reaksiyonlarını hızlandırmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle, bilyalı öğütmeyle yüzey ve kinetik özelliklerin geliştirilmesi, geçiş metalleri ve diğer oksitlerin alaşımlandırılması, katalizör eklenmesi ve ince film hidrür kullanımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır (Sakintuna vd. [6]).

3.2 Kompleks Hidrürler (Alanatlar)

Kompleks hidrürler hidrojen depolama sisteminde 'one-pass' olarak bilinmektedir. Su reaksiyonları sonucunda depoladıkları H_2 serbest hale geçtiğinden dolayı bu adlandırılma yapılmıştır. Na, Li ve Be gibi Mg'dan daha hafif olan elementler hidrojenle hidrür bileşikleri oluşturabilmektedirler. Kompleks hidrürler arasında özellikle, alanatlar $[AlH_4]^-$ ve borhidrürler $[BH_4]^-$ düşük ağırlıkları ve H_2 depolama kapasiteleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Kompleks hidrürlerin H_2 depolanmada kullanımları kinetik ve termodinamik sınırlamalar sebebiyle sınırlıdır (Sakintuna vd. [6]).

Sodyum alanatlar, alüminyum ve sodyumun kompleks hidrürlerdir. Sodyum tetrahidroalüminat ($NaAlH_4$) ve trisodyumheksahidroalüminat (Na_3AlH_6) uzun yıllardan beri organik reaksiyonlarda indirgeyici olarak bilinmektedir. Hidrojen depolamaya uygun bir malzemeler olmalarına rağmen hidrojenin serbest hale geçmesi çok yavaş gerçekleşmektedir. Bununla beraber, kompleks alüminyum hidrürler tersinmez özellikte olmaları sebebiyle pratik uygulamalardaki kullanımları sınırlıdır (Zaluska vd. [7]). Teorik olarak $NaAlH_4$ ve Na_3AlH_6 , sırasıyla %7.4 (ağ.) ve %5.9 (ağ.) hidrojen depolayabilmektedirler. Bu malzemelerde geçiş ya da nadir bulunan metallerin katalizör olarak kullanılmasıyla kompleks hidrürler dönüşümlü hale gelebilmektedir. Alüminyum hidrürlerle titanyum (Ti) bileşikleri katıldığında uygun sıcaklık altında katı halde dehidrürleşmede tersinirlik olmakta ve kinetiği gelişmektedir. Ti türlerinin eklenmesi kinetik olarak sadece $NaAlH_4$ 'ün dehidrojenasyon reaksiyonu değil rehidrojenasyon reaksiyonunu da arttırmaktadır [8], [9], [10], [11]. Ti gibi zirkonyumun (Zr) $NaAlH_4$ 'in hidrojen çevrimindeki etkisi de incelenmiştir. $NaAlH_4$ 'in dehidrasyon kinetiğinde iyileştirmeler belirlenmiş olsa bile Ti kadar etkili olmadığı rapor edilmiştir (Zidan vd. [12]). Bununla beraber, Ti'nin olumlu katalitik etkisinin yanı sıra mekanik alaşımlandırma, C ilavesi ile mekanik alaşımlandırma ve mekanik-kimyasal gibi çeşitli

yöntemler ile alüminyum hidrürlerin hidrojen depolama kapasitelerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır [13], [14], [15], [16]. Sodyum alanatlara, skandiyum(III)klorür (ScCl_3), vanadyum(III)klorür (VCl_3) ve mangan(II)klorür (MnCl_2) eklenerek dehidrojenasyon kinetiği incelenmiştir. Geçiş metallerin eklenmesiyle elde edilen kompleks bileşiklerin birinci ve ikinci dehidrojenasyon sıcaklığında kayda değer azalma belirlenmiştir (Naik vd. [17]).

Son yıllarda, nano boyutlu metal oksitlerin (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3) sodyum alüminyum hidrür yapısına katılarak hidrojen depolama kapasitelerindeki değişimler incelenmiştir. En etkili katalitik etkinin titanyum oksit (TiO_2) nano parçacığının gösterdiği belirlenmiştir (Pukazhselvan vd. [18]).

Lityum alüminyum hidrürleri, LiAlH_4 ve Li_3AlH_6 bileşikleri sırasıyla %10.5 (ağ.) ve %11.2 (ağ.) hidrojen içermektedir. LiAlH_4 kararsız hidrit halinde kolayca bozulmaktadır; fakat yeniden hidrojene olamamaktadır. LiAlH_4 'ün desorpsiyonu iki basamakta gerçekleşmektedir. 160°C ve 200°C arasında LiAlH_4 %5.3 (ağ.) ve Li_3AlH_6 ise %2.65 (ağ.) hidrojen salınımı yapmaktadır. Reaksiyon tamamlandığında LiAlH_4 %2.65 (ağ.) hidrojen salınımı tamamlandıktan sonra lityum hidrür (LiH) haline gelmektedir. Salınan hidrojen 680°C 'nin üzerindeki çok yüksek sıcaklıklarda desorplanabilmektedir. Yavaş kinetikleri ve yüksek sıcaklıklarda absorbe/desorbe olmaları sebebiyle Li içerikli bileşiklerin ticaretinde azalmalar görülmektedir (Zaluski vd. [13]). Bununla beraber, nano nikel (Ni) ilavesi ile LiAlH_4 'ün bozunma kinetiği incelenmiştir. LiAlH_4 'in Fe veya Ti içerikli katalizörler varlığında kolayca Li_3AlH_6 , Al ve H_2 dönüştüğü belirlenmiştir. Desorpsiyon reaksiyonuna bilyalı öğütmenin pozitif etkisi de belirlenmiştir [19], [20].

LiAlH_4 'ün bozunma sıcaklığı düşürülebilmesi için Ti ve V eklemesi yapılmıştır. bilyalı öğütme ile bozunma sıcaklığının düşürülmesinde daha etkili olduğu görülmüştür (Banchard vd. [21]). LiAlH_4 kompleksine %5 (ağ.) Ni nanoparticulleri eklenerek yüksek enerjili bilyalı öğütme yapılmıştır. Desorpsiyon reaksiyonunun 120°C 'de gerçekleştiği belirlenerek oluşan Ni içerikli kompleksin %4.8 (ağ.) hidrojen depolamaktadır (Varin vd. [22]).

Çizelge 3. 2 Kompleks hidritlerin hidrojen depolama kapasiteleri (Sakintuna vd. [6])

MALZEME	HİDROJEN İÇERİĞİ, % (ağ.)
Na_3AlH_6	2.50
NaAlH_4	5.00
$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$	2.50
NaAlH_4 -%2 (mol) $\text{Ti}(\text{Obu}^n)_4$ -%2 (mol) $\text{Zr}(\text{Opr}^i)_4$	3.00
NaAlH_4 -%4 (mol) Ti	3.30
NaAlH_4 -%2 (mol) Ti	3.80
NaAlH_4 -%2 (mol) $\text{Ti}(\text{Obu}^n)_4$	4.00
NaAlH_4 -%2 (mol) TiCl_3	4.00
NaAlH_4 -%2 (mol) $\text{Zr}(\text{Opr}^i)_4$	4.00
NaAlH_4 -%2 (mol) $\text{Ti}(\text{Obu}^n)_4$ -C	5.00
NaAlH_4 -%2 (mol) TiN	5.00
LaNi_3BH_3	0.84
Li_2NH	3.10
LiNH_2 – LiH - %1 (mol) TiCl_3	5.00
Li_2O - Li_3N	5.20
$\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$	5.50
Li_3N	6.00

Potasyum alanat (KaH_4) tersinir H_2 dekompozisyonu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bu bileşik $250^{\circ}C$ - $330^{\circ}C$ sıcaklık aralığında ve 10 bar basınç altında %3.5 (ağ.)'in üzerinde hidrojen depolama kapasitesine sahip olmaktadır. Bu tepkime katalizör kullanmadan kolayca gerçekleşmektedir (Morioka vd. [23]). Bununla beraber, Mg ve K içerikli alanatların H_2 depolamada kullanabilirliği incelenmiştir. Argon ve/veya düşük/yüksek H_2 basıncı altında bilyalı öğütme gerçekleştirerek yeni alanat fazlarının oluşumu sağlanmıştır. Öğütme sonrası Mg–Al–K–H ve Ca–Al–K–H sistemleri içinde yeni alanat fazların oluşumu gözlenmiş olmasına rağmen H_2 depolama özelliklerinin tersinir olmadığı belirlenmiştir (Sartori vd. [24]).

Lityum nitrat (Li_3N) genelde elektrot ya da ikili veya dörtlü nitratların sentezlenmesinde başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Depolama uygulamalarında H_2 'nin salınabilmesi için gerekli olan sıcaklıkta basınç çok yüksek olmaktadır. Bu yüzden yakıt pili sistemlerinde tersinir depolama için M–N–H sistemlerinin kullanımı önerilmektedir. Dofert ve Miklausz 1910 yılında Li bileşiklerinde hidrojen depolama fikrini ortaya atmıştır. Bu ikili Li_3N ve H_2 'nin Li_3NH_4 'ü oluşma reaksiyonunu raporlamışlardır. Sonuç olarak; Li_3N teoride %10.4 (ağ.) H_2 depo edebilir. Li_3N P–C izoterminde iki alana sahiptir. Desorpsiyon izotermi orijine döndürülemez. P–C izoterm koşulları altında $230^{\circ}C$ üzerindeki sıcaklıklarda %5.5 (ağ.) civarında H_2 desorplayabilmektedir (Sakintuna vd. [6]).

BÖLÜM 4

METAL BORHİDRÜRLER

Kompleks hidrürlerin alt grubunda yer alan tetrahidroboratlar olarak ta bilinen metal borhidrürlerde; hidrojen kovalent olarak merkez atoma bağlanmıştır. Yüksek gravimetrik ve volumetrik H₂ depolama kapasiteleri nedeniyle, H₂ depolama ortamı olarak dikkat çeken malzemelerdir.

1940 yılında Schlesinger ve Brown tarafından ilk olarak rapor edilen saf alkali metal borhidrür LiBH₄'dür. LiBH₄; etil lityum (C₂H₅Li) ve diboranın (B₂H₆) reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

Diboran ile metal hidrür'ün çözücü varlığındaki direkt reaksiyonu aşağıda verilmekte olan 4.1 eşitliğine göre gibidir ve M ile simgelen metal Li, Na, K ve Mg olabilmektedir. Metal, bor ve hidrojenden direkt sentezinde ise 550°C-700°C ve 3-15 Mpa H₂ basınç koşullarında reaksiyon veriminin artışı belirlenmiştir (Eşitlik 4.2). Genellikle bu metot IA ve IIA gruplarında yer alan metallere uygulanmaktadır (Orimo vd. [25]). Bununla beraber, farklı borhidrürler (M(BH₄)_n) ise bağa yapılarına bağlı olarak n değeri 1-4 arasında değişmektedir (Aiko vd. [26]). Bazı metal borhidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.



Çizelge 4. 1 Metal borhidürlerin hidrojen depolama kapasiteleri [26], [27]

MALZEME	FORMÜLÜ	HİDROJEN İÇERİĞİ, % (ağ.)
Lityum borhidrür	LiBH_4	18.3
Sodyum borhidrür	NaBH_4	10.6
Potasyum borhidrür	KBH_4	7.4
Berilyum borhidrür	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	20.7
Magnezyum borhidrür	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.8
Alüminyum borhidrür	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	16.8
Kalsiyum borhidrür	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	9.6

4.1 Sodyum Borhidür (NaBH_4)

NaBH_4 en dengeli alkali metal borhidürlerden olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada karardır. 400°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda ve vakum altında ısıldığında yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez ve hidroliz reaksiyonu ile yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır. Su, oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır (Schlesinger ve Brown [28]). NaBH_4 'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

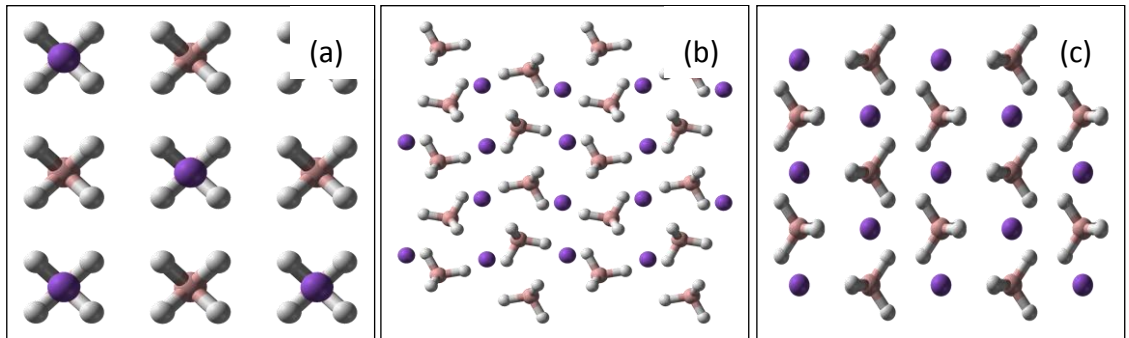
NaBH_4 , termal olarak karardır ve ancak vakum altında 400°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH_4 havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşça bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur. NaBH_4 'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır.

Çizelge 4. 2 NaBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici [29])

FORMÜLÜ	NaBH ₄
MOLEKÜL AĞIRLIĞI, g/mol	37.84
TEORİK H ₂ İÇERİĞİ, % (ağ.)	10.6
KRİSTAL YAPISI	Yüzey merkezli kübik (a=6.15 Å)
KAYNAMA NOKTASI, °C	505
BOZUNMA SICAKLIĞI, °C	315
ERİME NOKTASI, °C (2-6 atm H ₂ basıncında)	500
BOZUNMA SICAKLIĞI, °C (vakum altında)	400

4.1.1 Kristal Yapısı

NaBH₄'ün α , β ve γ olmak üzere üç farklı kristal yapısının olduğu bilinmektedir. 1947 yılında Soldate tarafından NaBH₄'ün kristal yapısının BH₄⁻ ve Na⁺ iyonlarını içeren yüzey merkezli kübik olduğu açıklanmıştır. Oda sıcaklığında ve basıncındaki kararlı kristaller kübik yapıdaki α -NaBH₄'tür. Daha sonraki yıllarda, koşulların değişimi ile faz geçişleri aydınlatılmıştır. 6.3 Gpa'da yapı tetragonal β -NaBH₄'e dönüşürken 8.9 Gpa'da ise ortorombik γ -NaBH₄'e dönüşmektedir.



Şekil 4. 1 Sodyum borhidrür'ün kristal yapıları [30]

(a) kübik, (b) tetragonal, (c) ortorombik

4.1.2 Üretim Yöntemleri

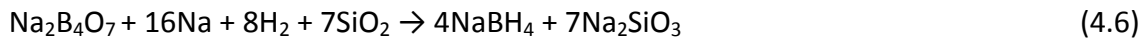
Bor hidrürlerin üretimi ile ilgili yapılan ilk çalışma, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun (U) uçucu bileşiği olan uranyum borhidrür ($U(BH_4)_4$)'ün hazırlanmasıdır. Bu yöntemde, uranyum(IV)florür (UF_4) ile alüminyum borhidrür ($Al(BH_4)_3$) oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon ile $U(BH_4)_4$ sentezlenmiştir (Schlesinger ve Brown [31]).



Daha sonraki çalışmalarla, daha pratik ve uygun üretim yöntemleri geliştirilmiştir $NaBH_4$ 'ün üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte Schlesinger ve Bayer prosesleri en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş endüstriyel proseslerdir [32], [33], [34], [35]. $NaBH_4$, Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntemde borik asit (H_3BO_3)'in, metanol (CH_3OH) ile trimetil borata ($B(OCH_3)_3$) dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesi sonucunda üretilmiştir (Schlesinger vd. [35]).



Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. Tarafında geliştirilen bu yöntemde; susuz boraks ($Na_2B_4O_7$), kuvars (SiO_2) ve metalik Na karışımının H_2 atmosferi altında $400^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasıyla $NaBH_4$ üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışımdan $NaBH_4$ sıvı amonyak (NH_3) ile ayrılmakta ve çözültiden NH_3 buharlaştırılarak $NaBH_4$ katı olarak elde edilmektedir.



$NaBH_4$, $NaBO_2$ 'in MgH_2 ile 2–4 saat süre boyunca H_2 basıncı altında $350^\circ C$ – $750^\circ C$ 'de aralığında otoklavda ısıtılması sonucunda 4.7 eşitliğine göre üretilmektedir (Kojima ve Haga [36]).



$NaBO_2$ 'in, oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen reaksiyonu ile $NaBH_4$ 'e dönüşümü incelenmiştir. $NaBH_4$, etilendiamin ($C_2H_4(NH_2)_2$) ekstraksiyonu ile karışımdan ayrılır ve buharlaştırma sonucunda saf olarak elde edilmektedir (Li vd. [37]).



Ana hammadde olarak boraksın kullanıldığı düşük ve yüksek basınç yöntemleri olarak isimlendirilen farklı iki yöntemle NaBH_4 üretilmiştir. Üretim prosesleri, borsilikat camın oluşturulması, borsilikat camın metalik sodyumla H_2 atmosferi altında yüksek sıcaklıkta NaBH_4 'e dönüştürülmesi ve NaBH_4 'ün saf olarak ayrılması olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Düşük basınç ve yüksek basınç prosesiyle NaBH_4 üretim verimi, teorik ve deneysel sonuçlar dikkate alınarak %96–97 olarak hesaplanmıştır (Kantürk ve Pişkin [38]). Bununla beraber, üleksit (NaCaB_5O_9) cevherinin bor kaynağı olarak kullanıldığı termokimyasal proses ile NaBH_4 üretim mekanizması da incelenmiştir. Deneysel çalışmalar; (1) $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ karakterizasyonu; (2) NaCaB_5O_9 -borsilikat camının hazırlanması; (3) NaCaB_5O_9 -borsilikat camından NaBH_4 sentezi; (4) Reaksiyon karışımından NaBH_4 ayrılması olmak üzere dört ana basamaktan oluşmaktadır. Üretim mekanizması incelendiğinde NaBH_4 üretiminin 3 atm hidrojen basıncı altında 450-500°C'de 4 saate gerçekleştiği belirlenmiştir (Piskin [39]). Son yıllarda, elektrokimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi ile ilgili araştırma yapılmıştır. Sulu ortam, eriyik tuz ve iyonik sıvılardan oluşan sistem ile elektrosentez ile NaBH_4 üretim parametreleri araştırılmıştır. Yöntemin yenilenebilir enerji araştırmalarındaki kullanımının kısıtlı olacağı sonucuna varılmıştır (Santos ve Sequeira [40]).

4.1.3 Hidrojen Depolama Özellikleri

Yapılan çalışmalar, NaBH_4 'ün yüksek H_2 içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. NaBH_4 ağırlıkça %10.6 H_2 içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir [34], [41], [42], [43], [44], [45]. NaBH_4 'ün yapısındaki H_2 aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre serbest kalmakta ve yan ürün olarak NaBO_2 elde edilmektedir.



Oda sıcaklığında, teorik H_2 miktarının sadece çok az bir kısmından H_2 üretimi sağlanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. H_2 üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Pt- TiO_2 , Pt-

CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörleri üzerinde yapılan denemeler sonucunda hidroliz reaksiyonu Pt-LiCoO₂ en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir (Kojima vd. [46]). Ayrıca, Ru temelli katalizör hazırlayarak hidrojeni daha hızlı şekilde elde edilebileceği belirlenmiştir (Amendola vd. [44]).

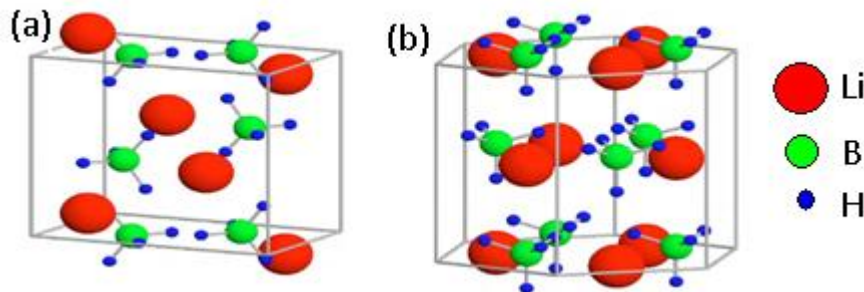
Son yıllarda, NaBH₄ hidrolizi ile ilgili birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle, en aktif katalizörün belirlenmesi ve hidroliz kinetiği üzerine odaklanılmıştır [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53].

4.2 Lityum Borhidür (LiBH₄)

Genel olarak, LiBH₄, organik sentezlerde esterler için indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. %18.3 (ağ.) hidrojen depolama kapasitesi ile metal borhidürler arasında önemli bir yere sahiptir. LiBH₄'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.3'de verilmektedir.

4.2.1 Kristal Yapısı

LiBH₄'ün kristal yapısı ile ilgili yapılan ilk çalışma 1947 yılında yayınlamış olup her lityum iyonunun dört borhidür iyonu ile bağlanarak ortorombik kristal yapısı oluşturdukları belirlenmiştir (Şekil 4.2). Oda sıcaklığında hidrürün ortorombik şeklinde kristallendiği bilinmektedir. Ortorombik yapıdan hegzagonal yapıya dönüşümü 118°C'de endotermik reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Hegzagonal yapının 287°C'de eridiği tespit edilmiştir (Orimo vd. [25]).



Şekil 4. 2 Lityum borhidür'ün kristal yapısı,(a) Ortorombik,(b)Hegzagonal,(Jain vd. [54])

Çizelge 4. 3 LiBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bonnetot vd. [27])

ÖZELLİK	DEĞER
MOLEKÜL AĞIRLIĞI, g/mol	21.8
YOĞUNLUĞU, g/cm ³	0.68
ERİME NOKTASI, °C	275
BOZUNMA SICAKLIĞI, °C	380
THF ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ, g/100 g	24.3

4.2.2 Üretim yöntemleri

LiBH₄ üretimi ilk olarak Schlesinger ve Brown adlı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. C₂H₅Li ve B₂H₆ reaksiyonu ile ilk olarak sentezlenen LiBH₄, daha sonraki yıllarda LiH ve B₂H₆ reaksiyonu ile üretilmiştir. Bununla beraber, 550°C-700°C aralığında ve 3-15 Mpa hidrojen basıncı altında Li ve B'un reaksiyonu ile LiBH₄ üretilebilmektedir (Jain vd. [54]).



Aşağıda verilen eşitliğe göre NaBH₄'ün LiCl ile izopropilamin ((CH₃)₂CHNH₂) varlığındaki reaksiyonu ile LiBH₄ sentezlenmektedir. Farklı prosedürler uygulanmasına rağmen 150 bar hidrojen basıncı ve 923 K altındaki koşullarda sentez gerçekleştirilemez. LiBH₄'ün düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle üretim parametrelerinde değişiklikler yapılamamaktadır (Orimo vd. [25]).



Diğer bir çalışmada, argon basıncı altında Li ve B elementlerinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı faz reaksiyonu ile LiBH₄ üretimi incelenmiştir. B/Li mol oranı 0.146 – 0.965 aralığında değiştirilmiş ve reaksiyon bilyalı öğütücüde gerçekleştirilmiştir (Çakanyıldırım ve Gürü [55]).

4.2.3 Hidrojen Depolama Özellikleri

LiBH₄'ün depoladığı %18 (ağ.)'lik hidrojen aşağıdaki verilmekte olan reaksiyonlar ile serbest hale gelmektedir. Bozunma sıcaklığı 500°C'nin altında gerçekleşmektedir. Desorpsiyon entalpi ve entropi değerleri sırasıyla -177 Kj/mol ve 238 Kj/mol olarak hesaplanmıştır (Jain vd. [54]).



Bununla beraber, hidrojen hidroliz reaksiyonu ile serbest hale gelmektedir (Eşitlik 4.15).



Reaksiyon katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. Pt-LiCoO₂ katalizörünün H₂ üretimi için etkili olduğu bulunmuştur (Kojima vd. [56]).

4.3 Magnezyum Borhidür Mg(BH₄)₂

Mg(BH₄)₂ yüksek depolama kapasitesi nedeniyle (%15 ağ.) hidrojen depolama için umut verici metal hidrürlerden biridir. Mg'nin pauling elektronegatiflik değeri 1.31 iken Li'nin 0.98'dir. Bundan dolayı, Mg(BH₄)₂'ün LiBH₄'ten daha az karardır (Matsunaga vd. [57]). Mg(BH₄)₂'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4. 4 Mg(BH₄)₂'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bonnetot vd. [27])

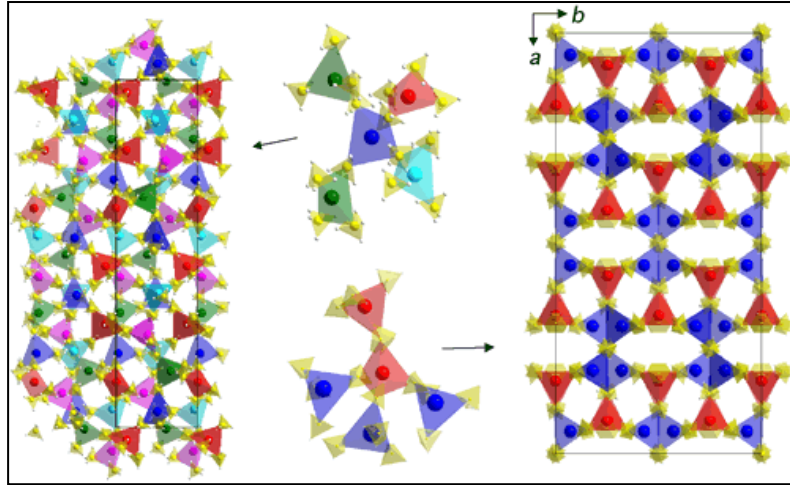
ÖZELLİK	DEĞER
MOLEKÜL AĞIRLIĞI, g/mol	53.9
HİDROJEN YOĞUNLUĞU, kg/m ³	117
ERİME NOKTASI, °C	320
BOZUNMA NOKTASI, °C	320

4.3.1 Kristal Yapısı

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 'ün düşük sıcaklık tetragonal [$\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$] ve yüksek sıcaklık kübik [$\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$] fazları olmak üzere iki farklı kristal kafes yapısında bulunmaktadır (Şekil 4.3). Yüksek basıncın, kristal yapıdaki etkileri ayrıca incelenmiştir. 3.35 Gpa basınç değerinde, tek yönlü bir faz değişiminin meydana geldiği belirlenmiştir. Bununla beraber, düşük yoğunluğu sebebiyle yüksek basınçtaki faz değişimleri tam olarak aydınlatılamamasına rağmen ortorombik, trigonal, monoklinik ve tetragonal fazların varlıkları bilinmektedir (Jain vd. [54]). Faz geçişlerinin belirlenebilmesi için, DSC analizleri yapılmıştır ve düşük sıcaklık fazı 187°C'de yüksek sıcaklık fazına dönüştüğü belirlenmiştir (Yang vd. [58]).

4.3.2 Üretim Yöntemleri

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 'ün sentezi magnezyum klorür (MgCl_2) ve NaBH_4 'ün dietil varlığındaki reaksiyonu ile gerçekleşmektedir:



Şekil 4. 3 Magnezyum borhidrür'ün kristal yapıları [59], (a) $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, (b) $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$. Argon atmosferi altında, LiBH_4 ve MgCl_2 'in mekanik-kimyasal reaksiyonu ile üretilebileceği bildirilmiştir ancak ana ürünün ayrılması üzerinde bir çalışma gerçekleştirilmemiştir (Nakamori vd. [60]). A- MgH_2 fazını elde etmek için MgH_2 'ün aminoboran (NH_2BH_2) ile reaksiyonunun etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu yöntem sonunda elde edilen ürün solvent içermemektedir (Chlopek vd. [61]). Daha sonraki

yıllarda, LiBH_4 ve MgCl_2 karışımının 10 MPa hidrojen basıncı altında 453 K, 523 K ve 593 K farklı sıcaklıklardaki dönüşümleri solvent kullanılmadan incelenmiştir (Matsunaga vd. [57]). Bununla beraber, saf magnezyum ve bor tozları kullanılarak mekanik öğütme ile $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ üretimi incelenmiştir. Öğütme parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu koşullar altında $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ üretiminin gerçekleşmediği belirlenmiştir (Zhang vd. [62]).

4.3.3 Hidrojen Depolama Özellikleri

Ağırlıkça %14.9 hidrojen depolama kapasitesine sahip $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 'ün hidrojen desorpsiyonu iki adımda gerçekleşmektedir:



DTA/TG analiz sonuçlarına göre, hidrojenin serbest kalmaya başladığı sıcaklık 523 K olarak belirlenmiştir. 800 K değerine kadar ise toplam %13.7'lik hidrojenin serbest hale geçmektedir (Li vd. [63]). İki adımda gerçekleşen dehidrojenasyon reaksiyonunun ilk adımının entalpi değeri -39.3 KJ/molH_2 olarak hesaplanmıştır (Matsunaga vd. [57]). Daha sonraki yıllarda; Soloveichik vd. [64] ise iki adımlı olarak belirlenen hidrojen salımının dört adımda gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Mg, yüksek depolama kapasitesinin (%7.6 ağırlık) yanında, kolay bulunabilirliğinin yarattığı düşük maliyet ve iyi tersinirlik özelliklerini de taşıması sebebiyle gelecek vaat eden hidrojen depolayıcı bir malzemedir. Ancak, pratik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır (Zaluska vd. [65]). Mg'un en büyük dezavantajı oksijen ve hava ile tepkimeye girmesi ile oksit tabakasının oluşumudur. Oksit tabakasının magnezyum yüzeyindeki etkisinin ortadan kaldırılması için 400°C üstündeki sinterleme prosesleri önerilmektedir. Diğer bir önemli bir noktada; magnezyumun yavaş hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğine sahip olmasıdır (Zaluska vd. [66]). Saf Mg'un 300°C-400°C sıcaklık aralığında ve 50 saat süren hidrojenasyon reaksiyonu ile MgH_2 'e dönüşmektedir (Shang vd. [67]). Hidrojen depolama kinetiğinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar özellikle Mg yüzeyinin modifikasyonunu temel alınmaktadır. Günümüzde, bilyalı öğütmeyle yüzey ve kinetik özelliklerin geliştirilmesi, diğer geçiş metalleri/oksitleriyle alaşımlama ve katalizör kullanımı gibi yöntemler üzerine odaklanılmıştır (Sakintuna vd. [6]).

5.1 Yüzey ve Kinetik Özelliklerin Geliştirilmesi

Saf Mg yüzeyinin modifikasyonu için bilyalı öğütmeyle yüzey ve kinetik özelliklerin geliştirilmesi, diğer geçiş metalleri/oksitleriyle alaşımlama ve katalizör kullanımı ile ilgili birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiştir.

Saf Mg'un bilyalı öğütmenin yüzey morfolojisinde ve H_2 depolama özelliklerine etkisi incelenmiştir. Nanokristal formunda elde edilen Mg tozunun absorpsiyon/desorpsiyon

kinetiklerinde kayda değer iyileştirmeler sağlandığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, 300°C'de 30 nm, 50 nm ve 1 µm parçacık boyutundaki Mg tozlarının hidrojen depolama kapasiteleri ölçülmüştür. 30 nm kristalin boyutuna sahip öğütülmüş Mg'un 80 dakikada %6 (ağ.) civarında hidrojen depolarken; 1 µm kristalin boyutundaki Mg'un aynı koşullarda hidrojen depolamasının olmadığı görülmüştür. Ayrıca aynı çalışmada, Pd'nin kalizör olarak kullanımı da incelenmiştir. Aynı koşullar altında, %1 (ağ.) oranında Pd içeren 30 nm boyutundaki nanokristal magnezyumun absorpsiyonunun 60 dakikada gerçekleştiği belirlenmiştir. Bununla beraber; Li, Al, Ti, V, Mn, Zr ve Y gibi elementler saf Mg'a katılarak bilyalı öğütme gerçekleştirilmiş ve yüzey modifikasyonunda iyileştirilmesinde özellikle V ve Zr'nin etkili olduğu belirlenmiştir (Zaluska vd. [66]).

Diğer bir çalışmada 3d-geçiş metalleri (Ti, V, Mn, Fe, Ni) MgH₂'e eklenerek nanokompozitler hazırlanmıştır. Ti ve V elementlerinin Ni'ye göre H₂ absorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları için daha etkili katalizör oldukları belirlenmiştir. Özellikle, H₂ desorpsiyon reaksiyonu aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Bununla beraber, MgH₂'ün termodinamik özelliklerini değiştirmedeği tespit edilmiştir (Liang vd. [68]).

Mg ve grafit, benzen varlığında mekanik öğütme ile Mg-grafit kompozitler elde edilmiştir. Özellikle, benzen ilavesinin hidrür oluşumu özelliklerine etkisi incelenmiştir. Mg-grafit kompozitin hidrürlenme aktivitesinin daha iyi olduğu ancak benzen kullanımının daha etkili olduğu belirlenmiştir (Imamura vd. [69]). Bu takip eden çalışmada, hazırlanan Mg-grafit kompozitlerin benzen yanında sikloheksadien, sikloheksan ve THF gibi organik çözücülerin katkı olarak kullanımlarının hidrojen depolama özelliklerine etkisi incelenmiştir (Imamura vd. [70]). Benzen, THF ve sikloheksan organik çözeltiler varlığında 4, 10, 20, 30 ve 40 saatlik öğütmeler yapılarak Mg-grafit kompozitlerin DSC, XRD, XPS ve TPD analizleri gerçekleştirilmiştir. Organik katkıların MgH₂ bozunma sıcaklığını değiştirdiğini ve H₂ depolayan bölgeleri aktifleştirdiği belirlenmiştir (Imamura vd. [71]). Diğer bir çalışmada; LaMg₁₁Ni'nin farklı öğütme sürelerinde H₂ depolama kapasitesindeki değişimler incelenmiştir. 20 saatlik öğütme sonunda %20 (ağ.)'lik hidrojen depolama kapasitesinde artış belirlenmiştir. Ancak, 120 saatlik öğütme sonundaki malzemede çok düşük H₂ depolama kapasitesi belirlenmiştir (Yuan vd. [72]).

Özellikle, THF'nin organik katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde Mg ve Mg alaşımlarının yüzeyini modifiye ettiği ve H₂ absorpsiyon/desorpsiyon özelliklerini iyileştirdiği dikkat çekmektedir. La₂Mg₁₆Ni alaşımı, 5, 10 ve 20 saat olmak üzere THF çözeltisi içinde öğütölmüşlerdir. 448 K ve 3.0 Mpa koşulları altında 20 saat öğütölen alaşımın 300 saniyede yaklaşık %4.5 (ağ.) hidrojen depoladığı belirlenmiştir. THF ile modifiye edilmiş alaşımın yüksek yüzey aktivitesi gösterdiği saptanmıştır (Wang vd. [73]). Diğer bir çalışmada ise, 2 hafta boyunca THF çözeltisinde bekletilen Mg'un H₂ depolama kapasiteleri incelenmiştir. 723 K ve 3.5 Mpa koşullarında THF ile modifiye edilmiş Mg'nin %6.3 (ağ.) H₂ depoladığı belirlenmiştir (Au [74]). THF'nin Mg yüzeyindeki modifikasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar sonunda; THF yapısındaki eter oksijen grubu Mg ile koordine olarak çeşitli formlarda organo-magnezyum 33ifra kompleksleri oluşmaktadır. Bu komplekslerin bilyalı öğütme esnasında oluştuğu dikkat çekmektedir (Reda [75]).

3d geçiş elementleri belirli oranlarda Mg ve Mg alaşımlarına eklenerek hidrürlenme kinetiği geliştirilmeye çalışılmıştır. Bobet vd. [76] Mg'a %10 (ağ.) Co ilave ederek H₂ sorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hidrürlenme prosesinin çekirdeklenme ve difüzyon olmak üzere iki adımda gerçekleştiği belirlenmiştir. 2 saat etkili mekanik öğütme yapılan karışımın 623 K ve 0.1 Mpa koşullarında ilk 10 dakika sonunda yaklaşık olarak %5 (ağ.) H₂ depoladığı saptanmıştır. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Li, Mg, Ca, Na, K, Pd, Au ve Ag element listesinden bir ya da birden fazla metalin Mg temelli hidrojen depolama ortamına ilave edilebileceği belirtilmiştir [77]. Mg'ye %1 (ağ.) Ni ve %0.2 (ağ.) Pd eklenerek etkili öğütme yapılmış ve hidrojen sorpsiyon özellikleri incelenmiştir. 300°C ve 10 bar koşullarında ilk 5 dakikada oldukça hızlı bir reaksiyon ile hidrürleşme tamamlanmış ve yaklaşık olarak %6.5 (ağ.) hidrojen depoladığı belirlenmiştir (Gutfleisch vd. [78]).

Mg-13.33/Ni-6.67/Fe olarak gösterilen sistemin hidrojen depolama kapasitesi araştırılmıştır. Mekanik öğütme ile hazırlanan örnek 593 K ve 12 bar H₂ basıncı altında 5 dakika içinde %4.12 (ağ.) ve 60 dakika sonunda ise %5.08 (ağ.) H₂ depolayabildiği belirlenmiştir (Song vd. [79]). Bununla beraber, Mg-Mn sistemine Ni ve Co eklenmesinin termodinamik özellikleri iyileştirdiği ve H₂ desorpsiyon sıcaklığını

düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Örneğin, Mg_3Mn alaşımının %2.91 (ağ.) H_2 depolama kapasitesi %3.05 (ağ.) yükseltilmiştir (Ouyang vd. [80]).

5.2 Mg-Al Sisteminin Hidrojen Depolamadaki Kullanımı

Mg'un Al ile karışımı ile termodinamik özellikleri, H_2 absorpsiyon/desorpsiyon kinetikleri geliştirmektedir. Mg-Al sistemi üzerine gerçekleştirilen çalışmaların az olmasına rağmen H_2 depolama alanında gelecek vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır. Mg-Al sisteminin H_2 absorpsiyon/desorpsiyon özellikleri incelendiğinde; Al'un H_2 depolamadığı ancak kinetik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir [81], [82], [83], [84].

Üç farklı kararlı faz olan Mg-Al sistemi; γ -fazı (%Mg:45-60.5), R-fazı (%Mg: 42) ve β -fazı (%Mg: 38.5-40.3) için sırasıyla hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %4.44, %3.17 ve %3.02 olarak belirlenmiştir [85], [86], [87].

Diğer bir çalışmada, Saf Mg, Al, Ni ve Nd metalleri kuvarz krozede ergitilerek Mg-Al-Ni-Nd sistemi oluşturulmuştur. Numunelerin aktivasyonu 673 K ve 7 Mpa hidrojen basıncı altında yapılmıştır. Mg-Al-Ni-Nd sisteminin hidrojen depolama kapasitesi 573 K'de %4 (ağ.) olarak hesaplanmıştır (Duarte vd. [88]).

Mg ve dokuz tane farklı metal (Al, Cu, Fe, Mn, Mo, Sn, Ti, Zn ve Zr) bilyeli öğütme alaşımlandırılarak ikili karışımlar oluşturulmuştur. %30–63 (ağ.) oranında metal kompozisyonu değiştirilerek bilyalı öğütme ile Mg-metal fazının oluşumu sağlanmıştır. Özellikle, farklı oranlarda Al içerikli alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. %70 Mg - %30 Al kompozisyona sahip alaşımın hidrojen depolama kapasitesi %4.3 (ağ.) olarak hesaplanmıştır (Milanese vd. [89]).

γ - $Mg_{17}Al_{12}$ fazının hidrojen absorpsiyon özellikleri 350°C'de incelenmiştir. X=50, 58.6 Mg içeriğinin değiştiği fazlarda ağ. hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla %3.5 ve %3.7 (ağ.) olarak hesaplanmıştır. P-C-T eğrileri incelendiğinde hidrürleşme prosesinin iki aşamalı olduğu görülmektedir. Al içeriğinin MgH_2 oluşum termodinamik özelliklerine pozitif yönde etkilediği sonucuna varılmıştır (Crivello vd. [90]).

Diğer bir çalışmada, $Mg_{25}Al$ ve $Mg_{50}Al$ stokiometrik ilişkiye sahip Mg-Al alaşımları argon atmosferinde termal indüksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. 30 ve 60 dakikalık öğütmeler ile yaklaşık olarak 500 nm'lik partiküller elde edilmiştir. Termogravimetik sistem kullanılarak hidrojen depolama kapasitesi yaklaşık olarak %3 (ağ.) olarak belirlenmiştir (Palma vd. [91]).

Mg-Al sistemine Nb_2O_5 katkı olarak ilave edilmiş ve hidrojenasyon özellikleri incelenmiştir. Üç farklı kompozisyonda hazırlanan alaşımların 250–400°C aralığında H_2 absorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri incelenmiştir. $X=70$ ($Mg + \gamma-Mg_{17}Al_{12}$) olarak isimlendirilen bileşiğin hidrojen depolama kapasitesi %4.7 (ağ.) olarak hesaplanmıştır (Crivello vd. [90]).

1.5 μm kalınlığındaki Mg filmi Al, Fe ve Ti elementleri ile alaşımlandırma yapılmış ve Mg-Al-Ti, Mg-Fe-Ti ve Mg-Al-Fe içerikli farklı bileşikler elde edilmiştir. $Mg_{70}Al_{15}Ti_{15}$ 'in en iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Kinetik yaklaşım açısından 15 dakika içinde ağırlıkça %4 (ağ.) H_2 depolama kapasitesine ulaşılmıştır. Ancak, $Mg_{85}Al_{7.5}Ti_{7.5}$ bileşiğinin en yüksek tersinir H_2 depolama kapasitesine, %5.4 (ağ.) ulaşılmıştır (Kalisvaart vd. [92]).

5.3 Mg-Tuz Kompozit Malzemelerin Hidrojen Depolama Özellikleri

Günümüzde, Mg ve Mg alaşımlarına inorganik tuzların eklenmesi ile oluşan Mg-tuz kompozit malzemelerin H_2 depolama kapasiteleri en az araştırmış olan alanlardan biridir. Sodyum florür (NaF), sodyum klorür (NaCl), magnezyum florür (MgF_2) ve krom klorür ($CrCl_3$) gibi inorganik tuzları Mg ve Mg alaşımlarına katarak mekanik alaşımlandırma tekniği ile tuz kompozitleri oluşturmuşlardır. Bilyalı öğütme sonunda elde edilen kompozitlerin BET yüzey alanları ölçülmüş ve kristal faz özellikleri XRD tekniği ile incelenmiştir. NaF, NaCl, MgF_2 ve $CrCl_3$ gibi inorganik tuzların eklenmesi BET spesifik yüzey alanını artırdığı belirlenmiştir. Sabit hacimli paslanmaz çelik reaktörde H_2 absorpsiyon/desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve tuz eklenmesi ile metalin H_2 depolama karakterinde gelişme olduğu tespit edilmiştir (Ivanov vd. [93]).

Bu çalışmayı takiben, NaF ve NaCl tuzlarını içeren Mg-tuz kompozitlerin ilk hidrürleşme reaksiyon mekanizmaları incelenmiştir. Tüm tuzlar mekanik alaşımlandırma ile Mg katılmıştır. Tuzların Mg yüzeyini modifiye ettiği ve ilk hidrürleşme reaksiyonunu

geliştirdiği belirlenmiştir. Özellikle, NaCl içeriği Mg üzerindeki oksit tabakasında bölgesel tahribatlara neden olarak hidrür oluşma prosesini kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Bununla beraber, NaF'ın eklenmesi ile alaşımlandırma sonrasında NaMgF₃ fazının oluştuğu analiz edilmiştir. Hidridleşme prosesinin en başlarında oluşan üçlü florid ilk hidrürleşme kinetiği üzerinde etkili olmaktadır. Sonuç olarak, mekanik alaşımlandırma magnezyum içersine tuz eklenmesi başka bir katalizöre gerek kalmadan hidrürleşmeyi hızlandırmaktadır (Ivanov vd. [94]).

Diğer bir çalışmada; Mg ve MgH₂ tuz kompozitleri farklı tuzlarla (KCl, NaCl, LiCl) bilyalı öğütücüde hazırlanmıştır. Üretim parametrelerine (öğütme zamanı, tuz miktarı ve kompozisyonu) bağlı olarak Mg ve MgH₂ hidrolizindeki değişimler incelenmiştir. Öğütme esnasında proses kontrol ajanı olarak tuzun eklenmesi, Mg tozunun spesifik yüzey alanını arttırdığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tuz katkısı hidroliz sırasında oluşan Mg(OH)₂ tabakasını kırmakta ve Mg/MgH₂ ve H₂O arasındaki reaksiyonu geliştirmektedir. Sonuç olarak, en iyi performans 0.5 saat öğütülmüş MgH₂-%3 (mol) MgCl₂ içerikli kompozit elde edilmiştir (Grosjean ve Roue [95]).

5.4 NaBH₄'ün NaBO₂'tan Üretimi

2000 yılları başlarında NaBH₄'ün özellikle hidrojen depolama ortamı olarak kullanımı ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmiştir. DOE'ye göre; 10 yıllık süreç içerisinde mobil uygulamalarda kullanımı ile ilgili AR-GE çalışmalarına ağırlık verilmesini önermiştir [96], [97]. NaBH₄'ün pratik uygulamalardaki kullanımının artırılabilmesi için çözülmesi gereken problemler dört ana başlık altında sınıflandırılabilir:

- (1) NaBH₄ üretim maliyetinin düşürülmesi
- (2) NaBH₄'ün hidrolizi için en aktif katalizörün geliştirilmesi
- (3) Borhidrür temelli yakıt pili sistemin optimizasyonu
- (4) Yan ürün NaBO₂'ın NaBH₄'e dönüştürülmesi

Kojima ve Haga [36]'nin yaptıkları çalışmada NaBO₂'nin Mg ve MgH₂ kullanılarak NaBH₄'e dönüşümünü incelemişlerdir. NaBO₂, stokiyometrik oranda MgH₂ ile 550°C'de, 7 Mpa ve 2 saatlik reaksiyon sonunda NaBH₄'e dönüştürülmüştür. Maksimum dönüşüm verimi %97 olarak hesaplanmıştır.



NaBO_2 , Eşitlik 5.1’de verilmekte olan reaksiyona göre 550°C’de, 7 Mpa ve 2 saatlik reaksiyon ile NaBH_4 ’e dönüştürülmüştür. NaBH_4 üretim verimi %10 olarak hesaplanmıştır. Verim artırılmasına yönelik çalışmalarda Mg partiküllerin yapışmasını önleyen silisyum (Si) eklenerek magnezyum silikat (Mg_2Si) fazı oluşturulmuş ve dönüşüm verimi %98’e çıkartmıştır (Eşitlik 5.2).



Eşitlik 5.3’te verilen NaBH_4 üretim reaksiyonunun mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. 400°C’de NaBO_2 parçacıkların Mg ile kümeleşerek “sinterleme etkisi” ile beraber NaBO_2 ağı oluşmaktadır. NaBH_4 üretiminin 360-400°C arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Mg’un hidrür formunda olup olmaması önemli değildir. Mg, NaBO_2 ile hidrojen atmosferinde NaBH_4 ’e dönüşmektedir. Saf Mg metali ile 31 bar ve 450°C’de gerçekleştirdikleri çalışmada NaBH_4 üretim verimini %10 olarak hesaplamışlardır. (Li vd. [98]).

Diğer bir çalışmada ise yüksek basınç H_2 basıncı altında NaBH_4 üretim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Mg’nin erime noktasına yakın olan sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin yavaşladığı ve NaBH_4 üretim veriminin düştüğü görülmektedir. Ayrıca, Ni, Fe ve Co gibi geçiş metallerinin NaBH_4 üretimi verimini artırdığı belirlenmiştir (Liu vd. [99]).

NaBO_2 ’ın farklı H_2O içeriklerinin NaBH_4 üretim mekanizmasına olan etkisi incelenmiştir. Mg’un kristal H_2O ile reaksiyona girdiği ve susuz NaBO_2 oluşurken serbest kalan hidrojenin NaBH_4 üretimi için kullanıldığı belirlenmiştir. Reaksiyon esnasında MgO tabakasının oluştuğu gözlenmektedir. Ancak, yapıdaki kristal H_2O miktarı artıkcı NaBO_2 ’nin dönüşüm hızının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır (Liu vd. [100]).

NaBH_4 ’ün katı hal reaksiyonu ile üretimi incelenmiştir. $4\text{NaH}-\text{NaBO}_2-2\text{SiO}_2$ dörtlü karışım bilyeli öğütücüde karıştırıldıktan sonra tablet haline getirilmiştir. Elde edilen tablet 5 saat süreyle argon atmosferi altında 480°C’de ısıtılmıştır. Katı hal reaksiyon verimi 30 Mpa basınç altında %32 olarak hesaplanmıştır (Zhang vd. [101]).

NaBO_2 'nin sodyum tetraalkoksiborat ($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$) halinde NaBH_4 üretiminde kullanımı araştırılmıştır. İlk adımda; NaBO_2 'in metanol ile 4 saat süreyle alkolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ katı vakum altında kurutulmuş ve izopropil alkol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) ile 1 saat süreyle muamele edilerek alkoksi değişimi sağlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen $\text{NaBH}_3(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$ ve %10 fazla NaAlH_4 reaksiyona sokularak NaBH_4 üretimi gerçekleştirilmiştir (Kemmitt ve Gainsford [102]).

NaBH_4 'ün, NaBO_2 ve MgH_2 'ün oda sıcaklığında mekanik-kimyasal yöntem ile üretimi araştırılmıştır. 200 kPa argon basıncı altında 2 saatlik öğütme sonunda NaBH_4 üretim verimi %71 olarak hesaplanmıştır. Sentez reaksiyonunda $\text{MgH}_2/\text{NaBO}_2$ mol oranı 2.07; bilya/toz oranı 50:1 olarak uygulanmıştır (Kong vd. [103]).

Benzer bir çalışmada yüksek enerjili öğütme koşullarında NaBH_4 üretimi incelenmiştir. 4 saatlik öğütme sonunda NaBH_4 üretim veriminde kayda değer artışlar belirlenmiştir. Stokiyometrik orandan %40 fazla miktarda MgH_2 ilave edildiği ve 6 saatlik öğütme sonunda verim %76 olarak hesaplanmıştır (Hsueh vd. [104]). NaBO_2 'nin ve MgH_2 bilyeli öğütme ile NaBH_4 üretim reaksiyonu başka bir çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiştir. Al, Na ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi katkıların etkisi de araştırılmıştır. Reaksiyon süresi 400 dakika-800 dakika ve MgH_2 miktarı %5, 27, 50 ve 70 oranında artırılarak farklı denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, %92.33'lük verimin 11 saatlik öğütme ve %30 fazla MgH_2 miktarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca katkıların etkisi ihmal edilebilir derecede az olduğu tespit edilmiştir (Çakanyıldırım ve Gürü [105]).

BÖLÜM 6

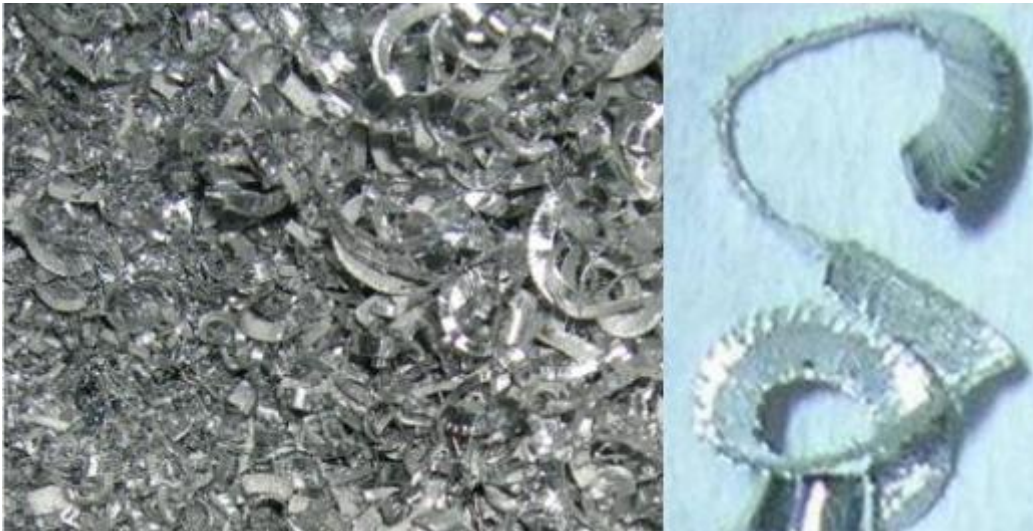
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Hammaddeler, Kimyasallar ve Referans Malzemeler

6.1.1 Hammadeler

6.1.1.1 Atık Magnezyum Talaşı

Deneysel çalışmalarda, Mg kaynağı olarak altın fabrikasının atığı olan talaş halindeki Mg kullanılmıştır (Şekil 6.1). Atık Mg'un plastik kalıplama esnasında oluşan son ürün olarak elde edilmekte ve fabrikada depolanmaktadır.



Şekil 6. 1 Atık-Mg talaş görüntüsü

1937 yılı itibariyle 20,000 ton/yıl Mg üretimi 2000 yılı sonlarına 400,000 ton/yıl kapasitesine ulaşmıştır. Dünya Mg üretiminin yaklaşık %43'lük kısmını Çin gerçekleştirmektedir. Mg ve Mg alaşımları başta atomotiv, uzay mühendisliği, metalurji ve kimya sektörleri olmak üzere pillerde, katodik korumada kullanılırken ana hammaddenin %50'lik kısmı atık olarak oluşmaktadır. Ancak, Mg sektöründe atıkların sadece %33'lük kısmı tekrar kullanılmaktadır [106].

6.1.1.2 Sodyum Borat Bileşikleri

NaBH_4 üretiminde bor kaynağının hazırlanmasında, konsantre tinkal (KT), susuz boraks (SB) ve boraks dekahidrat (BDH) olmak üzere üç farklı sodyum borat bileşiği hammadde olarak kullanılmıştır. Sodyum borat bileşikleri Eti Maden İşletmeleri'nde temin edilmiş olup kimyasal bileşimleri Çizelge 6.1'de verilmektedir. Deneysel çalışmalarda, SB ve BDH bileşikleri numune hazırlama işlemine tabi tutulmadan bor kaynağının üretiminde direkt olarak kullanılmışlardır.

Çizelge 6. 1 Farklı kompozisyonlardaki sodyum borat bileşikleri

BİLEŞİK	FORMÜLÜ	BİLEŞİMİ (%)
KONSANTRE TİNKAL	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 :33.14; Na_2O :14.75; H_2O : 42.85
SUSUZ BORAKS	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_3 : 68.00; Na_2O : 30.27
BORAKS DEKAHİDRAT	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 : 36.47; Na_2O : 16.24; H_2O : 47.29

Bununla beraber, KT cevheri içerdiği safsızlıklarından tam olarak arındırılmadan satışı gerçekleştirilen ticari ürün olması nedeniyle numune hazırlama prosedürü (eleme, öğütme, boyutlandırma) uygulandıktan sonra NaBO_2 üretiminde kullanılmıştır.

Eti maden işletmesinden temin edilen KT cevheri öncelikle; 4, 8, 80, 100 ve 230 mesh olan ASTM standartlarına uygun kalibre edilmiş eleklerde elenerek elek analiz grafiği oluşturulmuştur. -8 +80 mesh aralığının en yüksek yüzde dağılımına sahip olduğu belirlendikten sonra; bu fraksiyon içeriğinin tayin edilebilmesi için sıcak suda çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözünen kısım filtrasyon ile katı fazdan

ayrıldıktan sonra kristallerin oluşması için oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen kristaller ve çözünmeyen katının XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kristallerin boraks ve çözünmeyen katının dolamanit, silikat, kalsit yapılarını içerdiği belirlenmiştir. 230 mesh altına öğütülmüş KT cevherine (KT₂₃₀) ait XRD paterni incelediğinde ise dolamanit, kalsit ve silikat gibi safsızlıkları içermediği ve bu sebeple NaBO₂ üretiminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Kantürk ve Pişkin [107]).

6.1.2 Kimyasallar

Atık magnezyumun hazırlanma aşamasında analitik saflıkta organik çözücü tetrahidrofuran (THF) ve oksit tabakayı kırıcı ajan olarak %99 saflıkta tuz (NaCl) kullanılmıştır. Bununla beraber, Merck markalı %97 saflıkta ticari sodyum hidroksit (NaOH) NaBO₂ üretiminde kullanılmıştır.

6.1.3 Referans Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan referans malzemeler ve genel özellikleri Çizelge 6.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 6. 2 Referans malzemeler ve genel özellikleri

MALZEME	SAFLIĞI (%)	MARKASI
MAGNEZYUM (50-150 mesh)	99	Fluka
SODYUM BORHİDRÜR	96	Sigma Aldrich
SODYUM METABORAT TETRAHİDRAT	99	Sigma Aldrich

6.2 Enstrümantal Analiz Cihazları

6.2.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 Kv ve 40 Ma değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X’Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler alüminyum

numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 2 θ ° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.2 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)

Malzemelerin termal analizlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. 30°C–700°C sıcaklık aralığında inert atmosferde analizler gerçekleştirilmiştir.

6.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneyisel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve Au ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz için hazır hale gelmiştir.

6.2.4 X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)

Numunelerin majör ve eser element dağılımları XRF analiz tekniği kullanılarak belirlenmiştir (Panalytical Minapal 4). Toz haldeki numuneler numune kabına boşaltılıp Ca-U elementleri aralığında analiz edilmişlerdir. Her numune 3 kez analiz edilmiş ve ortalama sonuçlar rapor edilmiştir.

6.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Numunelerin karakteristik geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılmıştır. Sıcaklık değişimlerine daha duyarlı olan güç dengeli DSC sisteminde numuneler alüminyum krozede azot atmosferi altında 500°C'ye kadar analiz edilmişlerdir.

6.2.6 Yüzey Alanı Analiz Cihazı (BET)

Numunelerin BET yüzey alanları, yüzey alanı analiz (Quantachrome, Autosorb-1) cihazında belirlenmiştir. 320°C'de gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok

noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür. Analizler iki kez tekrarlanmış ve ortalama değerleri verilmiştir. Belirlenen BET yüzey alanları ölçüm değişimi $\pm\%10$ olarak hesaplanmıştır.

6.2.7 Yüksek Basınç Volumetrik Analiz Cihazı (HPVA)

Magnezyum numunelerinin hidrojen depolama kapasiteleri volumetrik esasla çalışan HPVA cihazında belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan hidrojen %99.99 saflıktadır. Sistemde, 1-100 bar hidrojen basıncı ve -196°C ile 500°C sıcaklık koşullarında hidrojen depolama kapasiteleri belirlenebilmektedir.

6.3 Ekipmanlar

6.3.1 Yüksek Basınç– Sıcaklık Reaktörü

NaBH_4 üretim deneyleri yüksek basınç ve sıcaklık reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Maksimum 200 bar ve 550°C 'de koşullarında çalışma imkânı bulunan reaktör dıştan ısıtılmalı ve otomatik kontrollüdür (Şekil 6.2).



(a)



(b)

Şekil 6. 2 Yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktör sistemi (a) reaktör, (b) kontrol ünitesi

A: Isıl çift, B: Reaktör, C: Basınç kontrol vanası, D: Fırın, E: Kontrol hacmi, F: Isıtma kontrol ünitesi, G: Basınç göstergesi, H: Manüel kontrol ünitesi, I: Vakum ve gaz

boşaltma ayarları, İ: Manifold sıcaklık göstergesi, J: Reaktör sıcaklık göstergesi, K: Vakum göstergesi

6.3.2 Mekanik Öğütücü

Talaş halindeki atık Mg numenlerinin öğütülmesi mekanik öğütücüde (Planetary Mono Mill, Pulverisette 6) gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3). Mekanik öğütücü tungsten karbit bilya ve öğütme havanı içermektedir. Dönüş hızı, yönü ve süresi kontrol olarak panelinden programlanabilmektedir.



Şekil 6. 3 Mekanik öğütücü, öğütme kabı ve bilyalar

6.3.3 Mikrodalga Fırın

Bor kaynağının hazırlanmasını kapsayan deneysel çalışmalarda ev tipi BEKO marka mikrodalga fırın kullanılmıştır. 90 – 600 Watt mikrodalga güç seviyelerinde 1-60 dk boyunca çalışabilmektedir. Çalışma frekansı 2450 MHz'tir.

6.3.4 İnert Atmosfer Kabini

Deney numunelerinin oksitlenmesini önlemek amacıyla azot ortamlı inert gaz kabini kullanılmıştır (Şekil 6.4).



Şekil 6. 4 İnert atmosfer kabini

6.3.5 Yüksek Sıcaklık Fırını

Deneysel çalışmalarda, Protherm marka maksimum 1100°C'ye çıkan yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.

6.3.6 Döner Buharlaştırıcı

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemleri için Ika marka RV 06 ML tip döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

6.4 Laboratuvar Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler, teraziler, elekler, vb. laboratuvar araç ve gereçleri yetkinliği olan bir firma tarafından kalibre edilmişlerdir.

6.5 Deneysel Yöntem

NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ olmak üzere metal borhidrürlerin genel özellikleri, üretim yöntemleri incelenmiştir. Ülkemizde bor rezervleri göz önünde bulundurularak NaBH_4 üretilmesinin ülke ekonomisine ve enerji politikası katkısının daha yüksek olacağı düşünüldüğünden metal borhidrürler arasından NaBH_4 seçilerek çalışmalar bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Farklı

kompozisyonlardaki bor bileşiklerinden metal borhidrür üretiminde uygulanan deneysel yöntemler üç ana başlık altında incelenmiştir:

1- Magnezyum Kaynağının Hazırlanması

2- Bor Kaynağının Hazırlanması

3- Metal Borhidrür Üretimi

6.5.1 Magnezyum Kaynağının Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, magnezyum kaynağı olarak kullanılan atık-Mg talaşın yapısal özellikleri XRD, XRF, SEM, DSC ve BET analiz teknikleri ile incelenmiştir (Şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.5). Karakterizasyon işlemleri sonrasında, atık Mg talaşın hidrojen uygulamalarında kullanılabilmesi için talaş formundan parçacık haline getirilmesi sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, mekanik öğütücüde öğütme süresi ve katkı maddeleri içeriğinde göre üç farklı hazırlama yöntemi geliştirilmiştir. Tüm öğütme işlemlerinde 70:1 (bilya:toz) oranı uygulanmıştır. Tozların öğütme kabına yerleştirilmesi, alınması ve diğer aşamalar için hazırlanmaları inert atmosfer kabinde yapılmıştır. 3, 6, 9, 15 ve 30 saat olmak üzere farklı sürelerde 300 devir/dk hızında mekanik öğütme gerçekleştirilerek parçacık boyutu belirlenmiştir. Öğütme süresinin kristal boyut ve parçacık boyutu ile değişimi incelendiğinde 15 saatlik öğütmenin en uygun süre olduğuna karar verilmiştir (Şekil 7.11 ve 7.13).

Atık Mg-talaşın yüzey modifikasyonu organik çözücü ve oksit kırıcı ajan kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda organik çözücü olarak THF ve oksit kırıcı ajan olarak NaCl kullanılmıştır. THF’li ıslak öğütmelerde; sıvı toz oranı 9:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Oksit kırıcı ajan ise %5 (ağ.) olacak şekilde atığa eklenmiştir. Her hazırlama prosedürü sonrası numunelerin BET yüzey alanları ölçülerek organik çözücü ve oksit kırıcı ajan kullanımının etkisi belirlenmiştir (Çizelge 7.7 ve 7.8).

Öğütme sonunda elde edilen toz atık Mg numunelerinin adlandırılması Çizelge 6.3’te verilmektedir.

Çizelge 6. 3 Farklı sürelerde öğütülen ve modifiye edilmiş Mg numuneleri

NUMUNE KODU	HAZIRLAMA KOŞULLARI
Mg -1, 2, 3, 4, 5	3, 6, 9, 15, 30 saatlik mekanik öğütme
Mg-6	15 saatlik THF'li mekanik öğütme
Mg-7	15 saatlik THF ve % 5 NaCl (ağ.) mekanik öğütme

Bununla beraber, XRF elementel analiz sonuçları ile atık Mg'nin teorik hidrojen depolama kapasitesi aşağıdaki formül temel alınarak hesaplanmıştır (Andreasen [87]).

$$\% m_{H_2} = (X_{H_2} \cdot M_{H_2}) / (X_{H_2} \cdot M_{H_2} + X_i \cdot M_i) \times 100 \quad (6.1)$$

m_{H_2} : Depolanan ağırlıkça hidrojen, x_{H_2} : Depolanan H_2 ağırlık fraksiyonu, M_{H_2} : Hidrojen molekül ağırlığı, x_i : i bileşeni ağırlık fraksiyonu, M_i : i bileşeni molekül ağırlığı

Farklı yöntemlerle hazırlanan numuneler içerisinde en yüksek BET yüzey alanına sahip olan numune belirlenerek hidrojen absorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır (Çizelge 7.8). Deneyler öncesinde, numuneler vakum altında 320°C 'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Deneylerde kullanılan hidrojen gazı %99.995 ve helyum gazı %99.998 saflıktadır. Hidrojen absorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklarda (260°C , 300°C , 320°C) ve farklı basınçlarda (maksimum 70 bar) HPVA cihazında gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama kapasiteleri incelenerek maksimum hidrojen absorpsiyonunun gerçekleştiği koşullar belirlenmiştir (Şekil 7.28, 7.29 ve 7.30). Son olarak, hidrürleşmiş numunenin H_2 desorpsiyon reaksiyonları DSC tekniği ile incelenmiş ve kinetik parametreler Doyle ve Kissenger kinetik modelleri kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 7.36, 7.37, 7.38, 7.39 ve 7.40).

6.5.2 Bor Kaynağının Hazırlanması

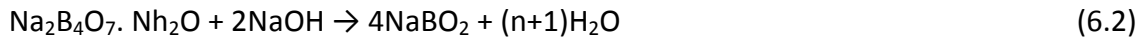
Tez çalışması kapsamında, metal borhidrür üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmak üzere farklı kompozisyonlardaki sodyum borat bileşiklerinden katı hal ve mikrodalga sentez yöntemleri ile NaBO_2 bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel

Çalışmalarda kullanılan sodyum borat bileşikleri, formülleri ve uygulanan yöntemler Çizelge 6.4'te verilmektedir.

Çizelge 6. 4 Sodyum borat bileşikleri ve uygulanan yöntemler

YÖNTEMİN ADI	SODYUM BORAT BİLEŞİĞİ (FORMÜLÜ)
Katı hal yöntemi	Konsantre tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{XH}_2\text{O}$; X:5,10)
	Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
Mikrodalga sentez	Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Farklı kompozisyonlardaki sodyum borat bileşiklerinden katı hal ve mikrodalga sentez yöntemlerinde, Eşitlik 6.2'deki stokiyometrik oranlar dikkate alınarak NaBO_2 üretimi gerçekleştirilmiştir (n: 0, 5, 10 mol).



6.5.2.1 Konsantre Tinkal'den Katı Hal Yöntemi ile NaBO_2 Üretimi

Eşitlik 6.2'deki stokiyometrik oranlar dikkate alınarak hazırlanan KT_{230} ve NaOH karışımı özel tasarlanmış yüksek sıcaklık alümina krozelere boşaltılmıştır. NaBO_2 üretim mekanizmasının belirlenebilmesi amacıyla sıcaklık ve sürenin etkisinin incelendiği üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sıcaklığın belirlendiği denemelerde reaksiyon süresi 5 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Hazırlanan karışım, yüksek sıcaklık fırınında 200°C, 300°C, 400°C ve 500°C'lerde ısıtılarak katı hal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Her farklı sıcaklıkta elde edilen ürününlerin XRD analizi ile faz tanımlamaları yapılarak üretim aşamaları aydınlatılmıştır. Katı hal yöntemiyle NaBO_2 üretiminin 400°C'de gerçekleştiği saptanmıştır. Üretim sıcaklığının belirlenmesinden sonra, deneysel çalışmaların ikinci aşamasında üretim süresi tespit edilmiştir. Sıcaklık 400°C'de sabit tutularak 5, 4 ve 3 saatlik denemeler gerçekleştirilmiştir ve 5 saatlik denemede %100 dönüşüm olduğu tespit edilmiştir.

6.5.2.2 Susuz Borakstan Katı Hal Yöntemi ile NaBO₂ Üretimi

Na₂B₄O₇'tan NaBO₂ üretim mekanizmasının belirlenebilmesi amacıyla öncelikle, Eşitlik 6.2'de verilmekte olan stokiyometrik oranlar göz önünde bulundurularak hazırlanan Na₂B₄O₇:NaOH karışımının DTA/TG analizi gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında (5°C/dk, 10°C/dk, 20°C/dk) elde edilen DTA eğrileri incelendiğinde 70°C, 130°C, 295°C, 350°C, 463°C ve 595°C'de 6 adet endotermik pikin olduğu belirlenmiştir. Her endotermik ısı değişimi farklı katı hal reaksiyonunu temsil etmektedir. Belirlenen 6 farklı sıcaklıkta, katı hal reaksiyonları gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin kristal faz özellikleri incelenmiş ve en uygun üretim sıcaklığının 595°C olduğu belirlenmiştir. Üretim sıcaklığının belirlenmesinden sonra, deneysel çalışmaların ikinci aşamasında üretim süresi tespit edilmiştir. Sıcaklık 595°C'de sabit tutularak 5, 4 ve 3 saatlik denemeler gerçekleştirilmiştir ve optimum üretim süresinin 5 saat olduğu tespit edilmiştir.

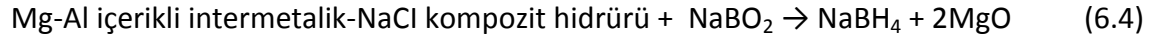
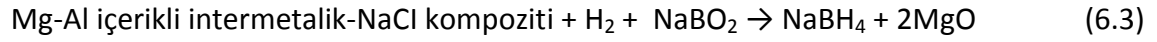
6.5.2.3 Boraks Dehidrat'tan Mikrodalga Sentezi ile NaBO₂ Üretimi

Eşitlik 6.2'de verilmekte olan stokiyometrik oranlar dikkate alınarak hazırlanan BDH: NaOH karışımı teflon kap içerisine yerleştirilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemi ile NaBO₂ üretiminin incelenmesinde 90, 270 ve 360 Watt gücünde 1, 2 ve 5 dakikalık reaksiyon sürelerinde farklı denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin kristal faz özellikleri incelenerek optimum reaksiyon parametreleri 270 Watt ve 1 dakika olarak belirlenmiştir. 270 Watt ve 1 dakika reaksiyon koşullarında elde edilen numunenin NaBO₂.2H₂O kristal fazında olduğu belirlenmiştir. İzotermal ve dinamik ısıtma modlarında gerçekleştirilen termogravimetrik analizler sonunda kalsinasyon sıcaklığı ve süresi 400°C ve 33 dakika olarak tespit edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 2 mol su yapıdan uzaklaştırılarak susuz NaBO₂ üretilmiştir.

6.5.3 Metal Borhidrür Üretimi

NaBH₄ üretiminde, magnezyum kaynağı olarak Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürü; bor kaynağı olarak ise mikrodalga yöntemi ile sentezlenen susuz NaBO₂ kullanılmıştır. Otomatik kontrollü

yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe Eşitlik 6.3 ve 6.4 temel alınarak NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir.



Magnezyum kaynağı stokiyometrik oranda susuz NaBO₂ ile karıştırılarak yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe Çizelge 6.5'te verilen koşullar altında termokimyasal reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

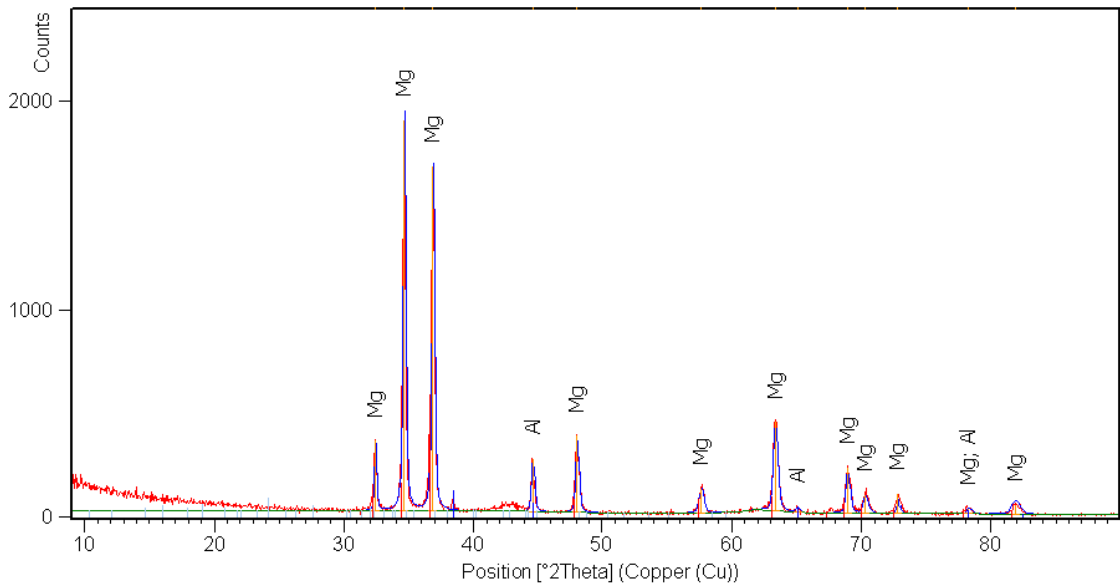
Çizelge 6. 5 NaBH₄ üretiminin termokimyasal reaksiyon koşulları

YÖNTEM NO	MAGNEZYUM KAYNAĞI	SICAKLIK (°C)	BASINÇ (bar)	SÜRE (dk)
1	Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti	400	63	330
2		440	64	240
3	Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürü	450	32	270
4		470	60	270

Termokimyasal reaksiyon sonunda reaksiyon ürünü H₂ atmosferi altında soğutulmaya bırakılmıştır. Ana ürün NaBH₄, sıvı NH₃ ile ekstraksiyon ve filtrasyon işlemleri sonunda ayrılarak elde edilmiştir. Reaksiyon boyunca basınç değişimi incelenmiş ve üretim mekanizması aydınlatılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA**7.1 Atık Magnezyum Talaşın Yapısal Özellikleri**

Deneysel çalışmalarda Mg kaynağı olarak altın fabrikasından temin edilen atık Mg talaşın yapısal özellikleri XRD, XRF, SEM, DSC ve BET analiz teknikleriyle incelenmiştir. 10° – 90° arasında değişen difraksiyon açılarında ve ortam sıcaklığında kaydedilmiş olan XRD diyagramı Şekil 7.1’de verilmektedir.



Şekil 7. 1 Atık Mg talaşın XRD paterni

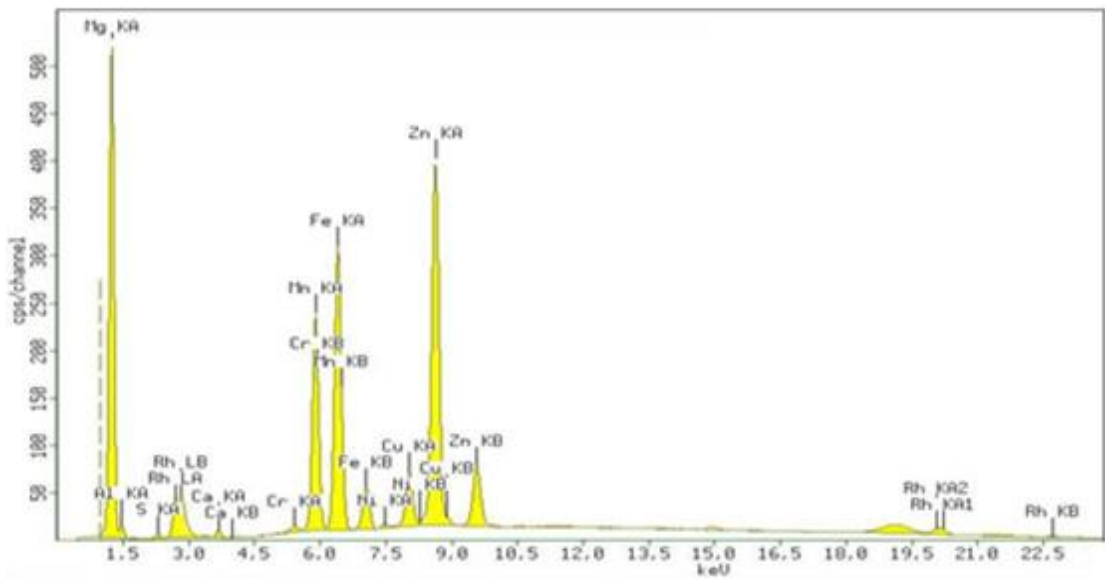
XRD sonuçlarına göre ana fazların magnezyum (PDF: 01–089–5003) ve alüminyum (PDF: 01–089–2769) olduğu belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda belirlenen atık

içerisindeki Mg ve Al fazlarının nicel dağılımları X'Pert HighScore Plus programı kullanılarak Rietveld analiz metodu ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları güvenilirlik faktörleri ile kontrol edilmiştir (Çizelge 7.1). Rietveld analiz sonuçları göre kristal yapı % 94.7 Mg ve % 5.3 Al içermektedir.

Çizelge 7. 1 Atık Mg talaşın Rietveld analiz sonuçları

GÜVENİRLİK FAKTÖRÜ	Rp=12.95%, Rexp=12.52%, Rwp=19.00%, GoF=2.3	
KRİSTAL PARAMETRELER	P63-mmc / hegzagonal	Fm-3m / Kübik
	a=3.203642	a = 4.070235
	b=3.203642	b = 4.070235
	c=5.200827	c= 4.070235

Atık Mg talaşın majör ve eser elementel dağılımı XRF tekniği ile tespit edilmiştir. Şekil 7.2 verilen XRF spektrumu incelendiğinde atık Mg talaşın %93.30 oranında Mg ve % 3.67 Al içerdiği belirlenmiştir. Ana fazın yanında, kükürt (S), kalsiyum (Ca), krom (Cr), mangan (Mn), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu) ve çinko (Zn) elementleri ise eser miktarda bulunmaktadır (Çizelge 7.2).



Şekil 7. 2 Atık Mg talaşın XRF spektrumu

Çizelge 7. 2 Atık Mg talaşın XRF elementel analiz sonuçları

MAJÖR (%)		ESER (%)						
Mg	Al	Zn	Mn	S	Ca	Cr	Fe	Cu
93.30	3.67	0.88	0.90	0.08	0.11	0.03	0.93	0.14

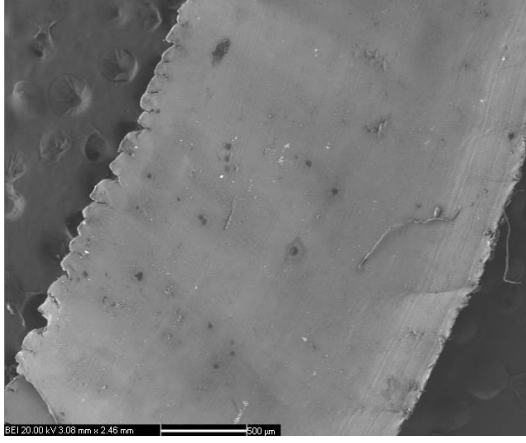
Atık Mg talaşın mikro yapısı SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 7.3-a verilmekte olan X39 büyütme ait SEM görüntüsü incelendiğinde, hidrojen absorpsiyonunun gerçekleşeceği bölgelerin bulunmadığı ve bu sebeple hidrojenasyon reaksiyonları için hazırlama prosedürlerinin uygulanmasının gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bununla beraber, atık Mg talaşın elementel analizi SEM-EDS tekniği kullanılarak da incelenmiştir. Mg ve Al'un sırasıyla %93.12 ve %3.54 değerler ile majör elementler olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.3). Çizelge 7.2'te listelen XRF analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında majör ve eser element dağılımlarının birbiri ile yakınlığı dikkat çekmektedir.

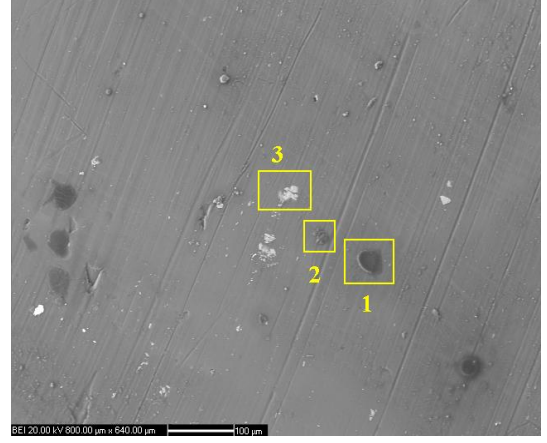
Çizelge 7. 3 Atık Mg talaşın EDS elementel analiz sonuçları

MAJÖR (%)		ESER (%)				
Mg	Al	Zn	Mn	S	Ca	Cu
93.12	3.54	1.72	1.02	0.21	0.14	0.25

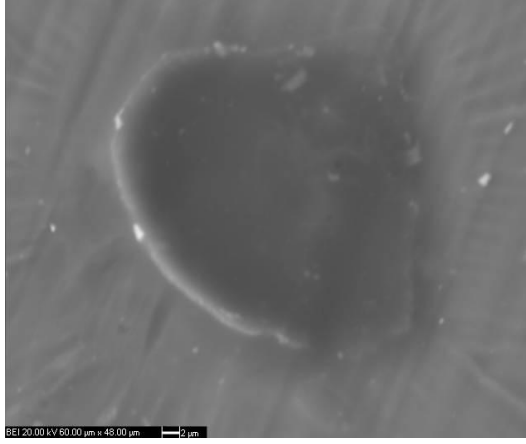
X150 büyütme ait SEM görüntüsünde 3 farklı bölge tespit edilmiş ve 1, 2 ve 3 numaralı kareler ile işaretlenmiştir (Şekil 7.3-b). Belirlenen her bölge için EDS analizi yapılmış ve atık Mg talaşın farklı bölgelerinde farklı element dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7.4). Özellikle Şekil 7.3-e'de verilmekte olan, X2000 büyütme ait SEM görüntüsündeki 3 nolu beyaz bölgede ana fazın %81.86 oranla Mn olduğu tespit edilmiştir.



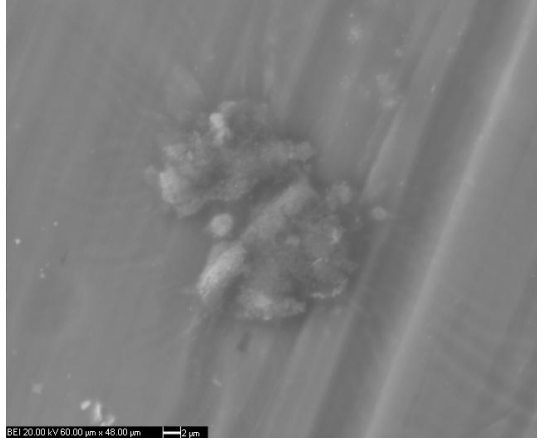
(a)



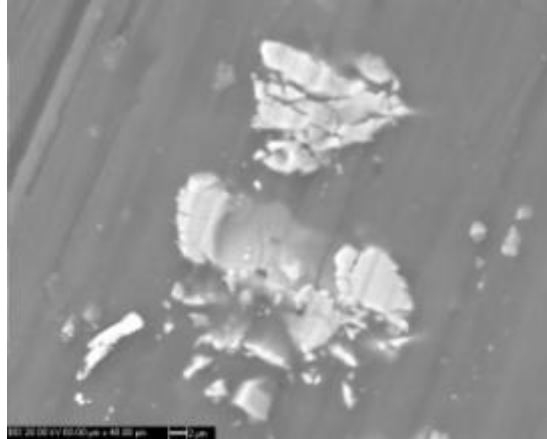
(b)



(c)



(d)



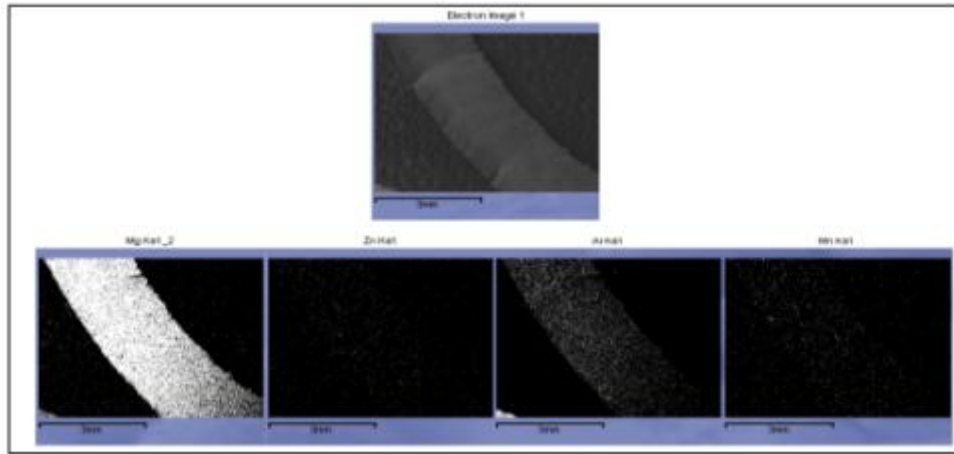
(e)

Şekil 7. 3 Atık Mg talaşın SEM görüntüleri, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 2000-1.bölge, (d) X 2000-2.bölge, (e) X 2000-3.bölge

Çizelge 7. 4 Atık Mg talaşın 1, 2 ve 3 bölgelerin SEM-EDS sonuçları

ELEMENT (%)	BÖLGE NO		
	1	2	3
Mg	90.62	97.61	3.43
Mn	1.15	0.67	81.86
Fe	-	-	0.06
Al	5.65	-	14.66
Zn	1.88	1.72	-
Ni	0.69	-	-

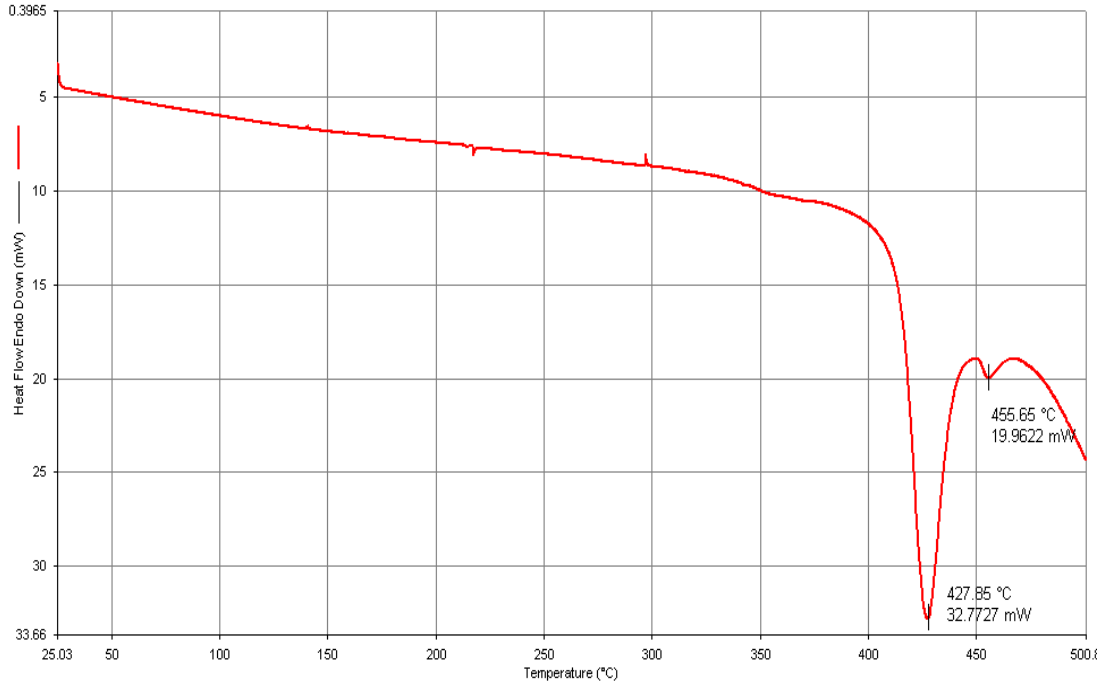
Atık Mg talaşın EDS elementel analiz sonuçları temel alınarak Mg, Al, Zn ve Mn elementlerinin harita görüntüleri çekilmiş ve atık içerisindeki dağılımları belirlenmiştir. Şekil 7.4'te verilen Mg, Zn, Al ve Mn elementlerine ait harita görüntüsünde beyaz noktalar, talaş yapısındaki metal bölgelerin yerlerini göstermektedir. Beyaz noktaların yoğunlukta olduğu yerler metalce zengin bölgelerdir. Atık içerisindeki Mg, Zn, Al ve Mn majör elementlerin homojen olarak dağılmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 7. 4 Atık Mg talaşın elementel harita görüntüsü

Bununla beraber, atık Mg talaşın çok noktalı BET analizi gerçekleştirilmiş ve yüzey alanı $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Atık Mg talaşın azot atmosferi altındaki termal davranışı DSC tekniği ile incelenmiştir. Şekil 7.5'te verilmekte olan DSC eğrisinde; 427.85°C ve 455.65°C tepeli iki adet endotermik pik görülmektedir. Çeşitli metal içeriğinden dolayı erimenin tek adımda gerçekleşmediği ve Mg talaşın ilk erime reaksiyonunun yaklaşık olarak 405°C 'de başladığı belirlenmiştir.



Şekil 7. 5 Atık Mg talaşın DSC eğrisi

Sonuç olarak, tez kapsamında magnezyum kaynağı olarak kullanılan atık Mg talaşın gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri neticesinde “Mg-Al İçerikli İntermetalik Malzeme” olarak adlandırılmasına karar verilmiştir.

7.2 Magnezyum Kaynağının Hazırlanması

7.2.1 Öğütme Süresinin Belirlenmesi

Atık Mg-talaşın öğütme süresinin belirlenmesi amacıyla 70:1 (bilya:toz) ağırlık oranında ve 3, 6, 9, 15 ve 30 saat süreli öğütmeler gerçekleştirilmiştir. Her öğütme sonrası elde edilen numunelerin XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilerek kristal ve parçacık boyutu

hesaplanmış ve en uygun öğütme süresi tespit edilmiştir. Bununla beraber, her öğütme sonunda elde edilen numunelerin BET analizleri gerçekleştirilerek öğütme süresinin yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Ayrıca, farklı sürelerde öğütülen atık Mg-talaş numunelerin XRF analizleriyle elementel dağılımları belirlenmiş ve teorik hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmıştır.

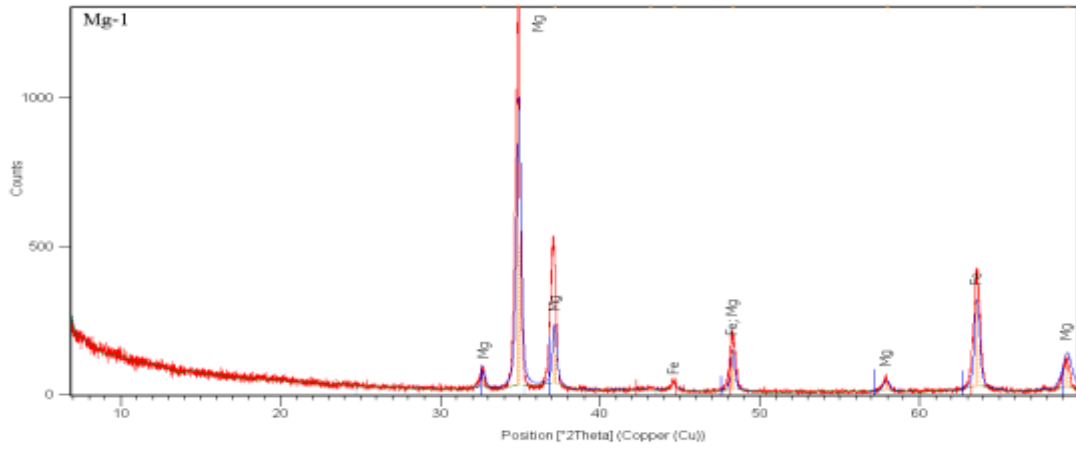
Şekil 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 ve 7.10’da farklı sürelerde öğütülmüş atık Mg-talaş numunelerine ait XRD paternleri verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde tüm numunelerdeki ana fazın Mg olduğu görülmektedir. Bununla beraber, Mg-1, Mg-2, Mg-3 ve Mg-4 kodlu numunelerde demir (Fe); Mg-5 numune ise demir-nikel (Fe_{19}Ni) fazına ait difraksiyon pikleri tespit edilmiştir. Kristal fazların eşleştiği PDF kart numaralı Çizelge 7.5’te verilmektedir.

Çizelge 7. 5 Farklı sürelerde öğütülen Mg numunelerin kristal fazları

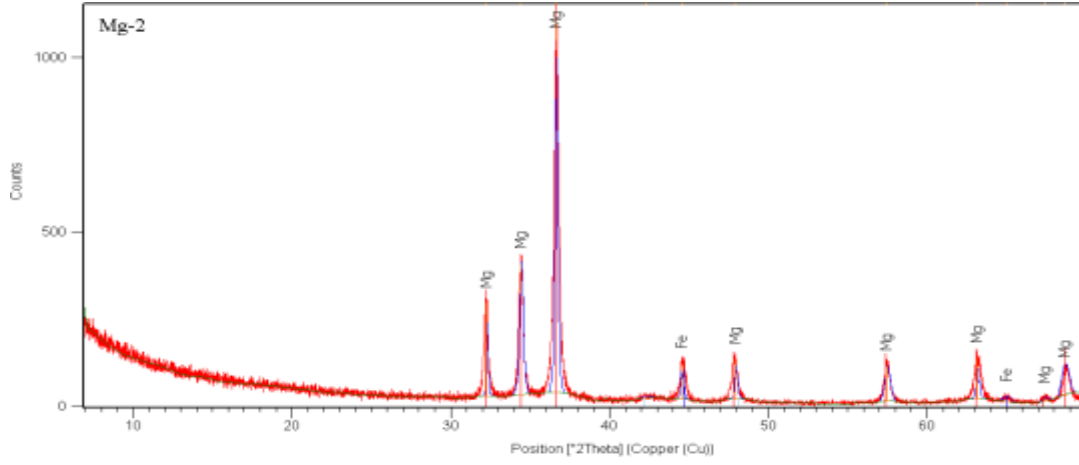
NUMUNE KODU	PDF KART NO
Mg-1	Mg (00-001-1148), Fe (03-065-5099)
Mg-2	Mg (01-089-4894), Fe (03-006-0696)
Mg-3	Mg (01-089-5003), Fe (03-065-5099)
Mg-4	Mg (01-089-4894), Fe (01-089-7194)
Mg-5	Mg (01-089-4894), Fe_{19}Ni (03-065-7752)

XRD diyagramları incelendiğinde öğütme süresine bağlı olarak Mg fazına ait piklerin şiddetlerinde azalma ve genliklerinde artış görülmektedir. Difraksiyon pik şiddetlerdeki azalma ve genişliklerdeki artış kristal boyutundaki azalmaya bağlı olarak değişmektedir. Öğütme süresinin değişimiyle, Mg fazının kristal boyutu ve % kafes deformasyonu X’PertPro analiz programı kullanılarak hesaplanmıştır. Öncelikle, faz içindeki Mg pikleri ve konumları ($2\theta^\circ$) tespit edilmiş ve bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM) “Fit Profile” işlemi sonunda belirlenmiştir. Yazılım programı

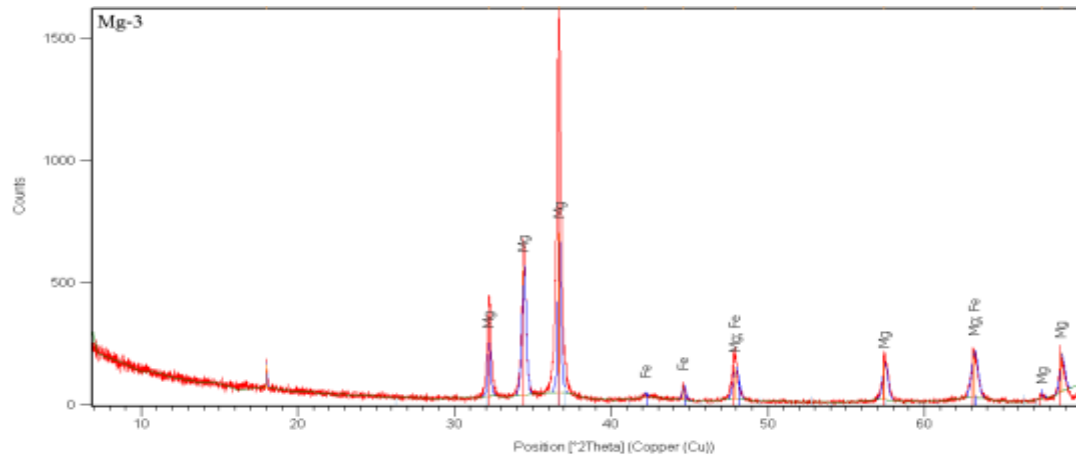
kullanılarak kristalin boyutları ve kafes deformasyonu hesaplanmıştır (Şekil 7.11, Şekil 7.12).



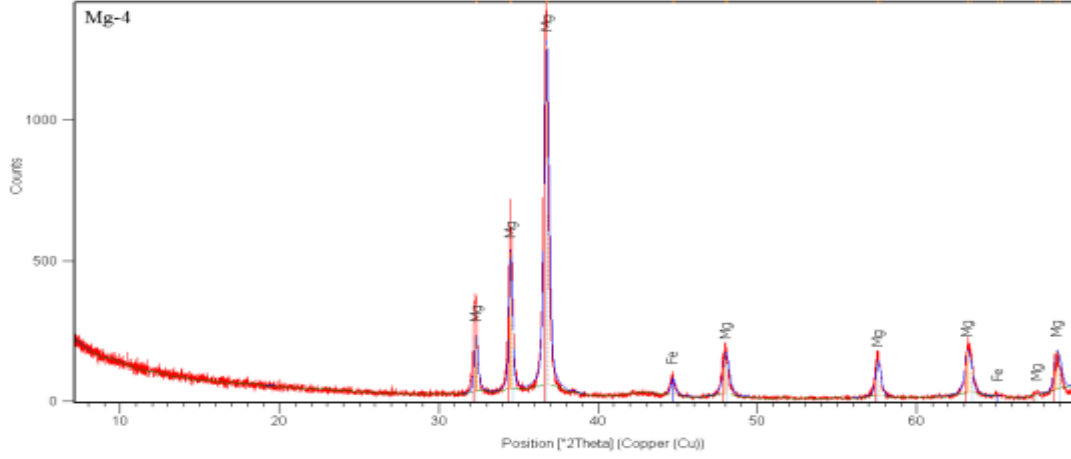
Şekil 7. 6 Mg-1 numunesinin XRD paterni



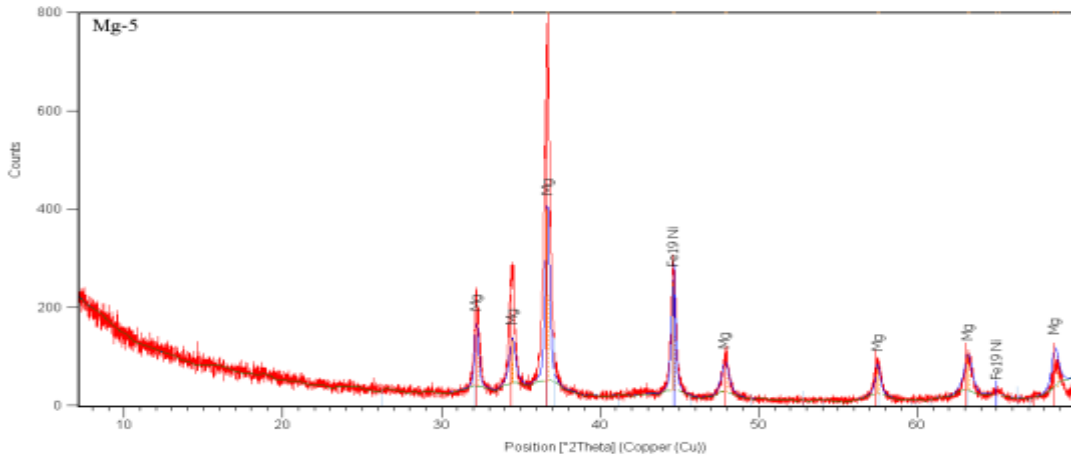
Şekil 7. 7 Mg-2 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 8 Mg-3 numunesinin XRD paterni

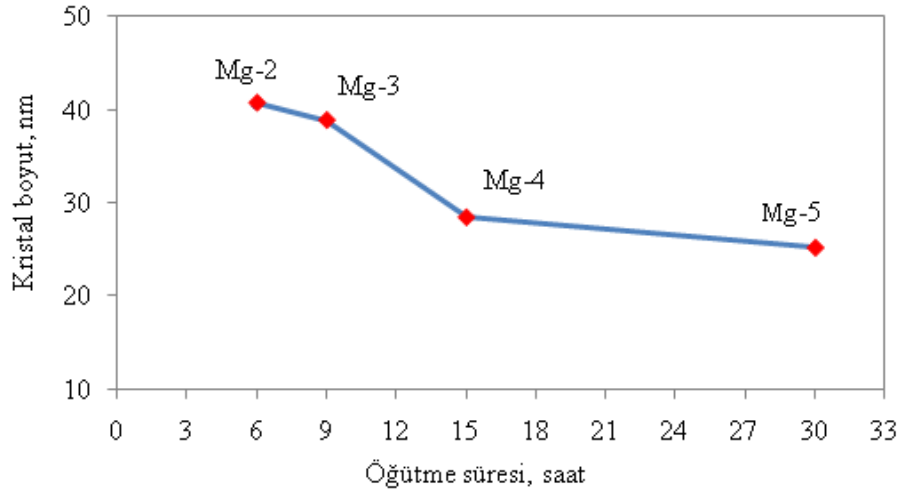


Şekil 7. 9 Mg-4 numunesinin XRD paterni



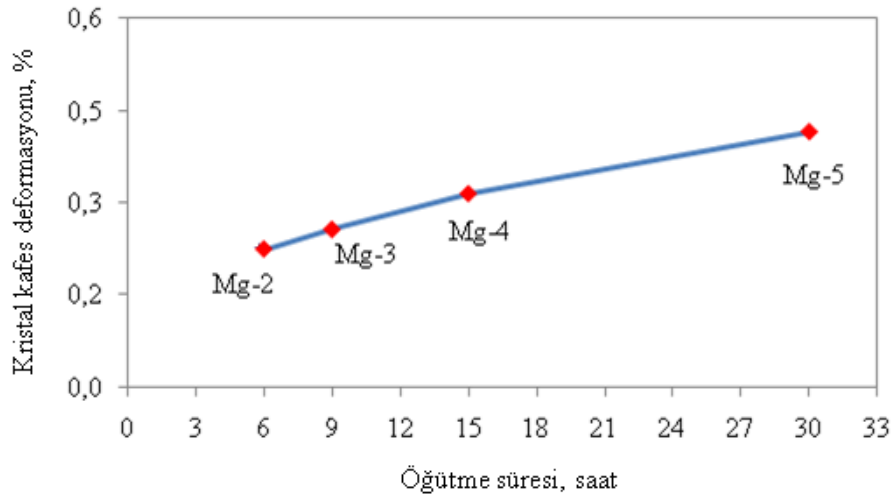
Şekil 7. 10 Mg-5 numunesinin XRD paterni

Şekil 7.11’de öğütme süresi arttıkça, hegzagonal Mg fazının kristal boyutunun azaldığı görülmektedir. Ancak 3 saatlik öğütme sonunda atık Mg numunesi talaş formundadır ve sınırları belirgin parçacıklar elde edilememiştir (EK-A). Mg-1 numunesinin XRD analizi esnasında X-ışınlarının saçılımı gerçekleştiğinden dolayı hesaplanan kristal boyut, 6 saatlik öğütme sonucu elde edilen boyuttan daha küçük olarak belirlenmiştir. 6, 9, 15 ve 30 saatlik öğütmeler sonunda kristal boyutta ise beklenen azalma tespit edilmiştir. 15 saatlik öğütme sonunda kristalin boyutu 28.46 nm iken 30 saatlik öğütme neticesinde 25.20 nm’ye düşmüştür. Uygulanması gereken öğütme süresinin 15 saat olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bununla beraber, 33 saatlik öğütme denemesi gerçekleştirilmiş ve tozların topaklaşarak parçacık özelliğini yitirdiği belirlenmiştir (EK-A).



Şekil 7. 11 Kristal boyutun öğütme süresi ile değişimi

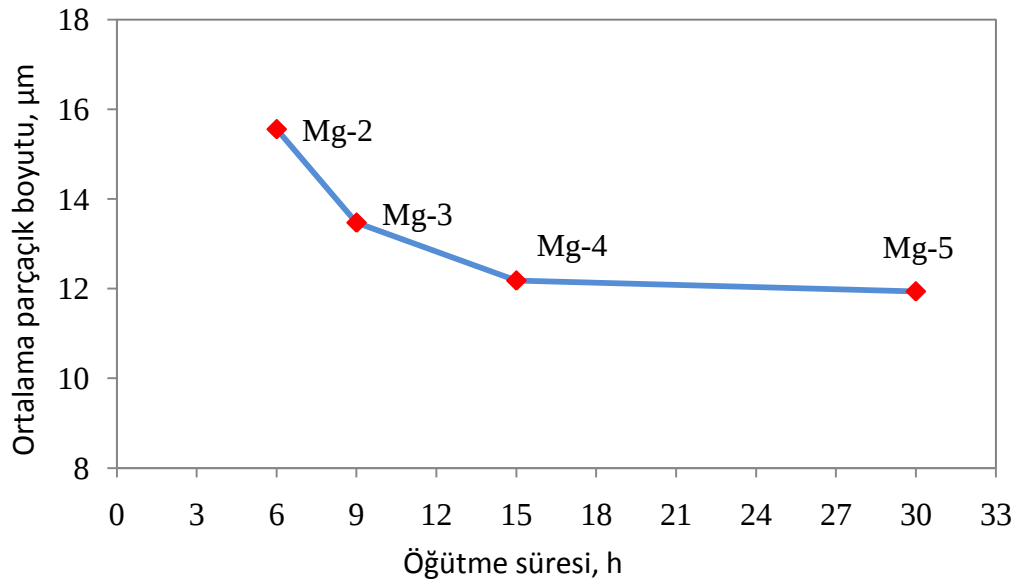
Şekil 7.12’de kristal kafes deformasyonunun öğütme süresi ile değişimi verilmiştir. Öğütme esnasında meydana gelen difraksiyon hatlarındaki yüksek deformasyona bağlı olarak, kristal kafes deformasyonunun öğütme süresi ile arttığı tespit edilmiştir. Ancak Mg-1 numunesinin kristal kafes deformasyonunu yüzdesi Mg-2 numunesine göre yüksek olarak hesaplanmıştır. Bu durum, atık Mg-1 numunesinin talaş formunda olması ve sınırları belirgin parçacıklar elde edilememesine bağlı olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 7. 12 Kristal kafes deformasyonunun öğütme süresi ile değişimi

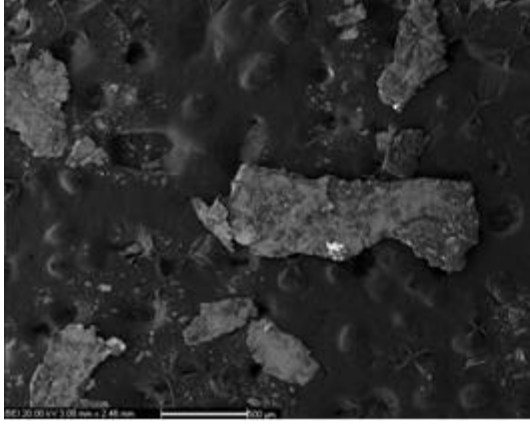
Farklı sürelerde öğütülen Mg numunelerin mikro yapı incelemeleri SEM analiz tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve 39, 150, 1000 ve 2000 büyütmelere ait görüntüler Şekil 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 ve 7.18’de verilmektedir. SEM görüntüleri kullanılarak,

tozların ortalama partikül boyutları belirlenmiştir (Şekil 7.13). 3 saat öğütme sonunda, talaş yapısının halen korunduğu ve toz parçacıkların oluşmadığı saptanmıştır. 3 saatlik öğütme sonunda ortalama Mg talaş boyutu 261.41 μm 'dir. Görüntü incelemeleri sonucunda, öğütme süresi artıkça talaş yapısının yok olduğu ve parçacıkların oluştuğu belirlenmiştir. 30 saatlik maksimum öğütme sonunda 11.94 μm ortalama boyuta sahip Mg parçacıkları elde edilmiştir. En küçük Mg parçacık boyutu 12.28 μm 15 saatlik öğütme sonunda elde edilmiştir. 15 saati aşan öğütmeler sonunda Mg parçacık boyutunda kayda değer küçülme gözlenmemiştir. Dolayısıyla bu yöntem sonunda; atık Mg-talaşı için 15 saatlik öğütme süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

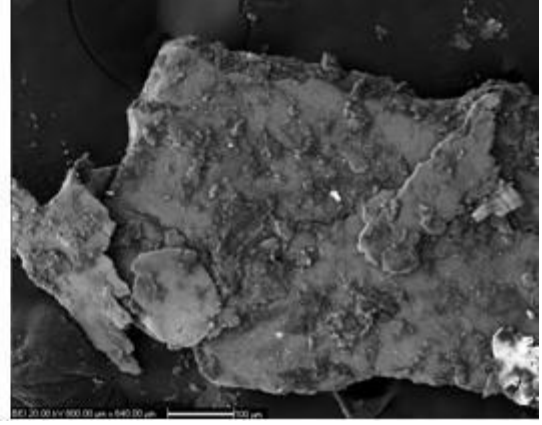


Şekil 7. 13 Ortalama parçacık boyutunun öğütme süresi ile değişimi

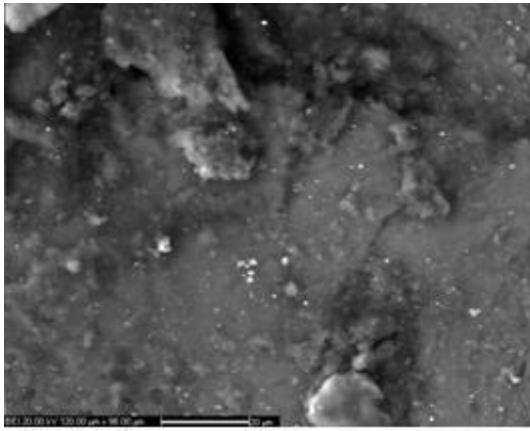
Farklı sürelerde öğütülen atık Mg-talaş numunelerin X39 büyütme alet SEM görüntülerinden majör elementlerin harita görüntülemesi yapılmıştır (Şekil 7.14-e, Şekil 7.15-e, Şekil 7.16-e, Şekil 7.17-e, Şekil 7.18-e). Harita görüntülerinde, beyaz noktalar metallerin atık içerisinde dağılmış olduğu bölgeleri işaret etmektedir. Mg-3, Mg-4 ve Mg-5 kodlu numunelerin elementel harita görüntüleri incelendiğinde, özellikle Fe elementinin yapıda belli bölgelerde toplanıp homojen bir dağılım göstermediği belirlenmiştir.



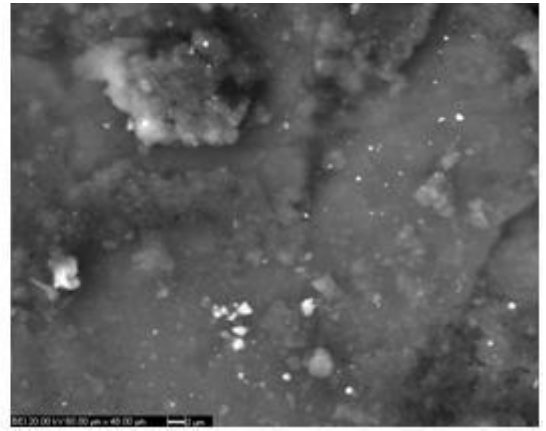
(a)



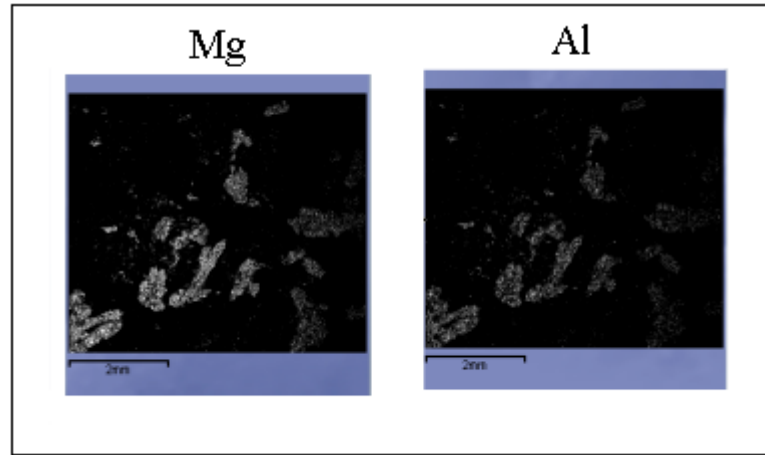
(b)



(c)

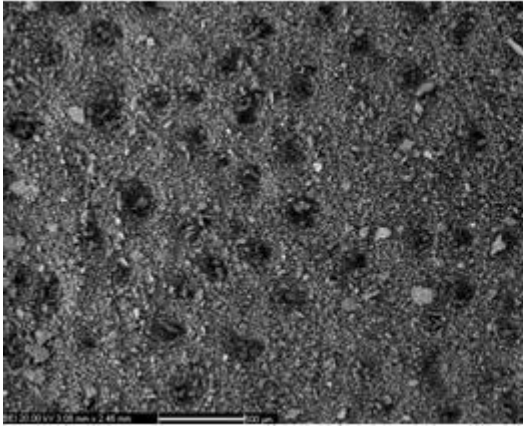


(d)

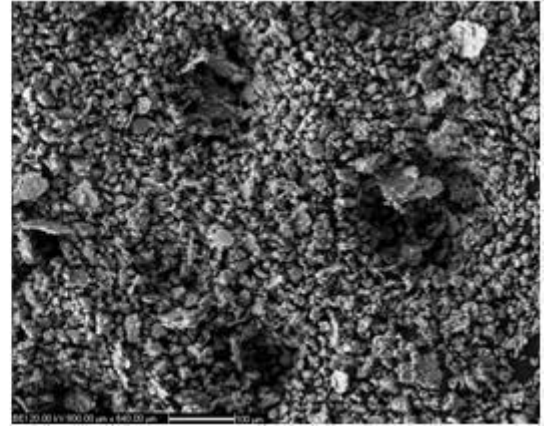


(e)

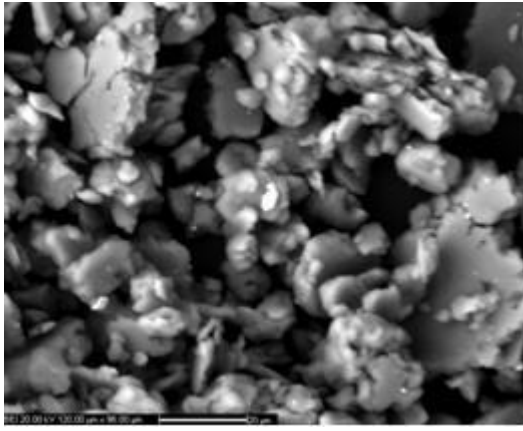
Şekil 7. 14 Mg-1 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000, (e) Mg ve Al elementlerin harita görüntüsü



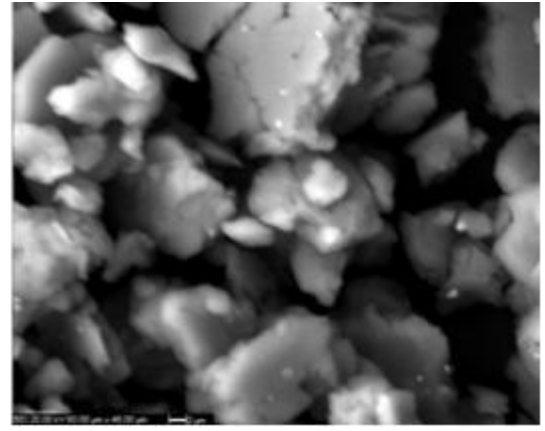
(a)



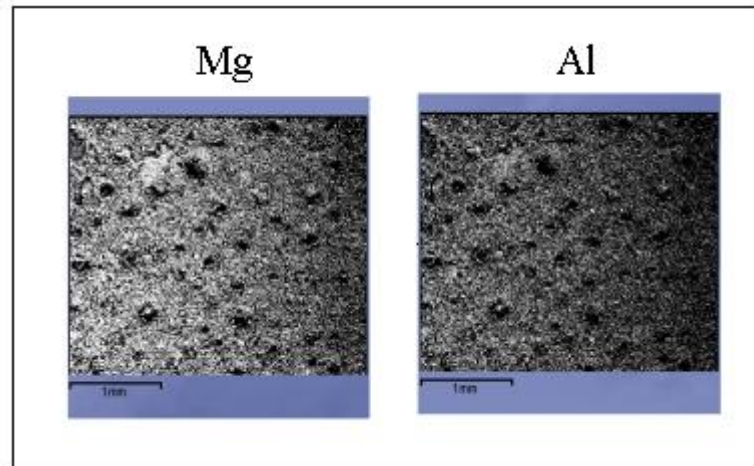
(b)



(c)

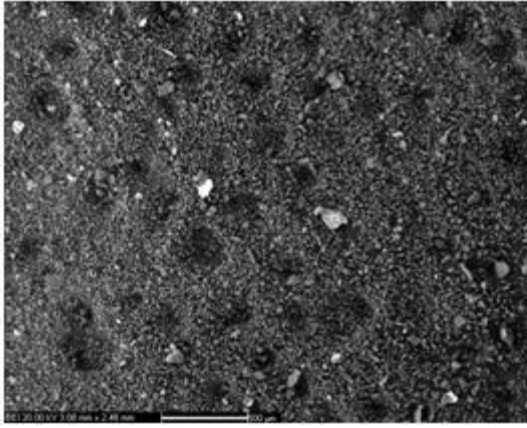


(d)

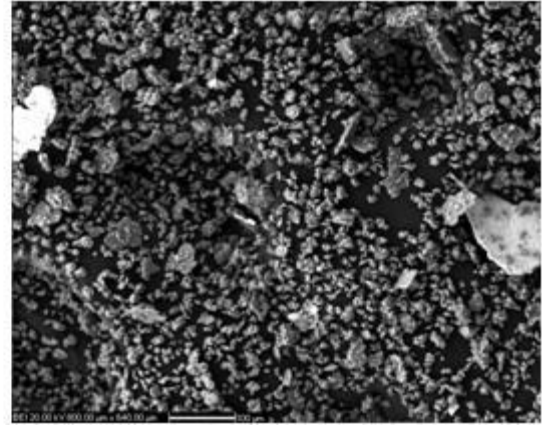


(e)

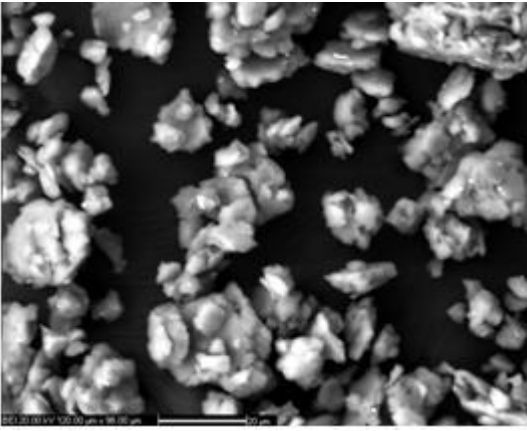
Şekil 7. 15 Mg-2 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000, (e) Mg ve Al elementlerin harita görüntüsü



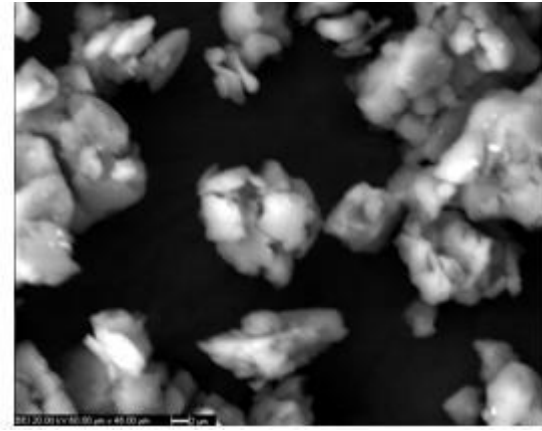
(a)



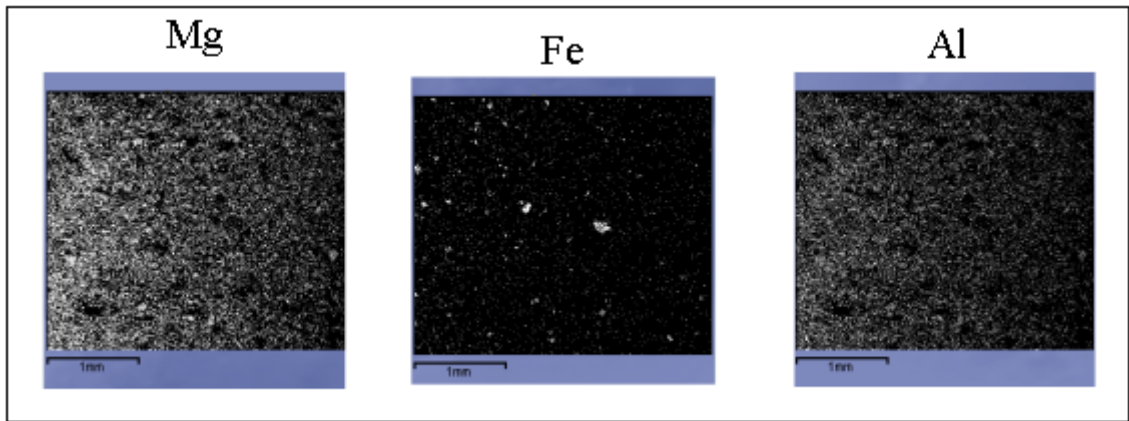
(b)



(c)

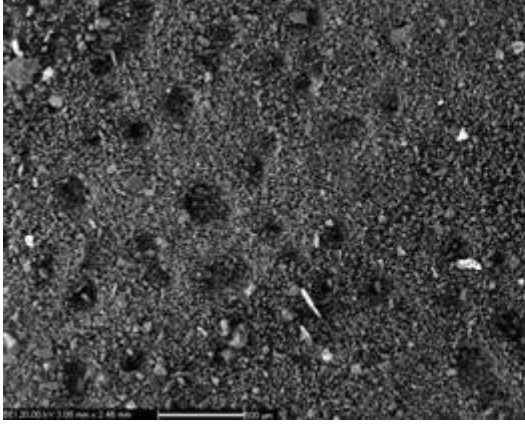


(d)

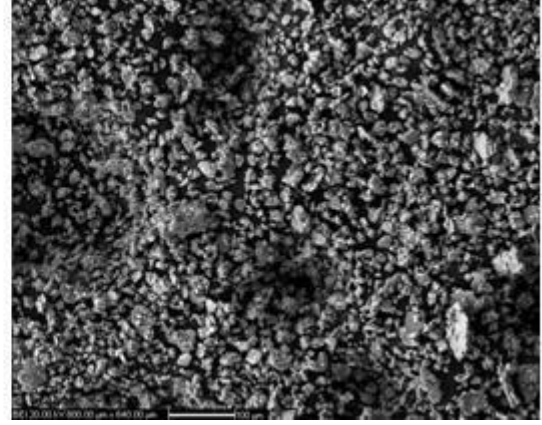


(e)

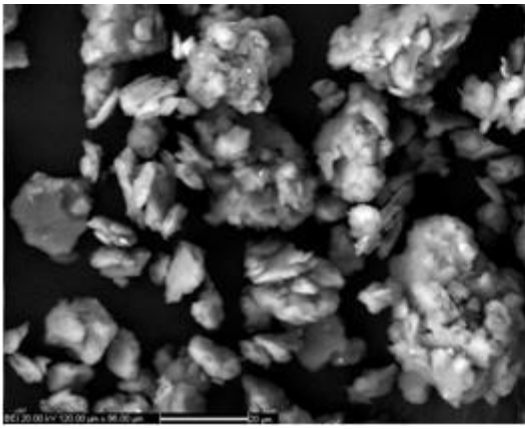
Şekil 7. 16 Mg-3 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000, (e) Mg, Al, Fe elementlerin harita görüntüsü



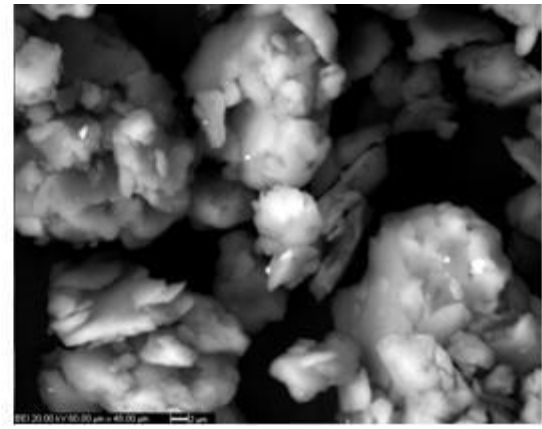
(a)



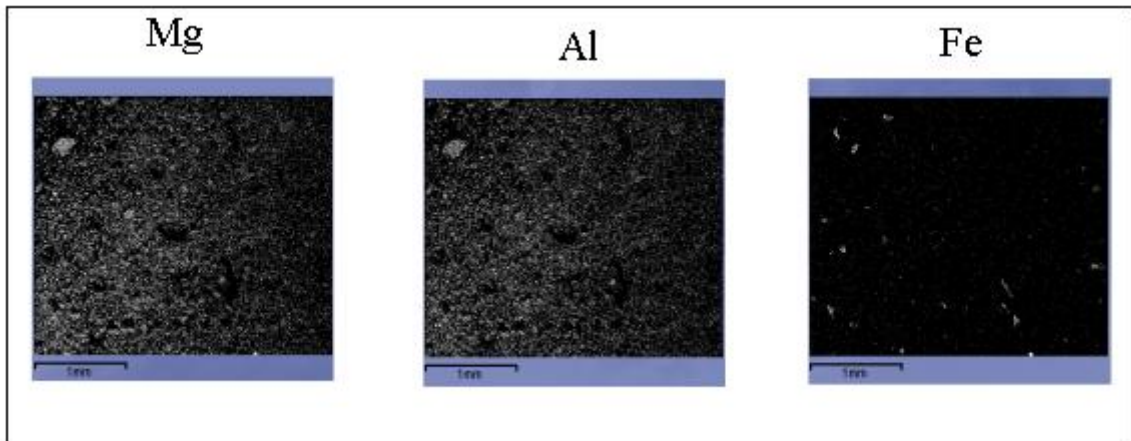
(b)



(c)

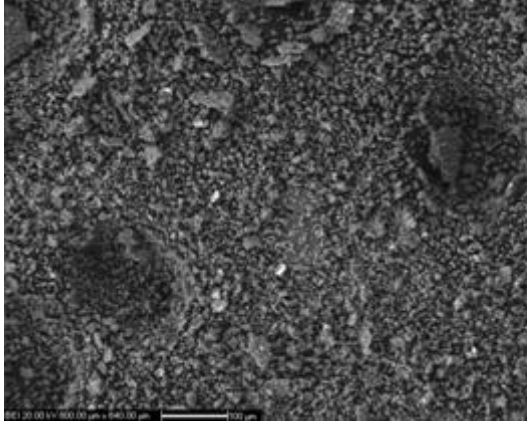


(d)

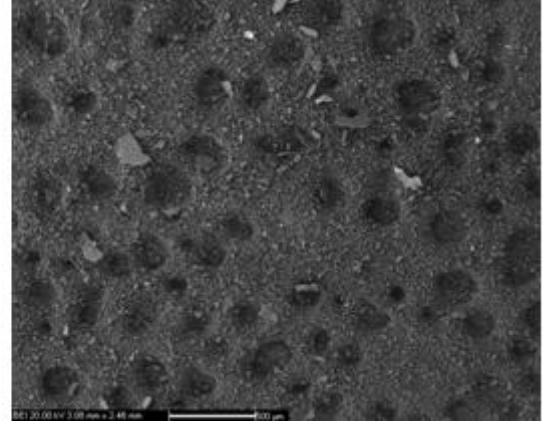


(e)

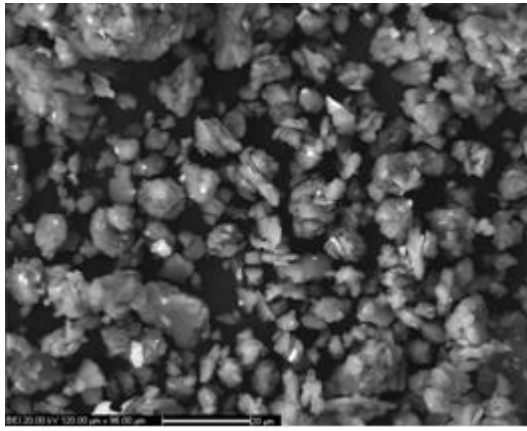
Şekil 7. 17 Mg-4 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000, (e) Mg, Al, Fe elementlerin harita görüntüsü



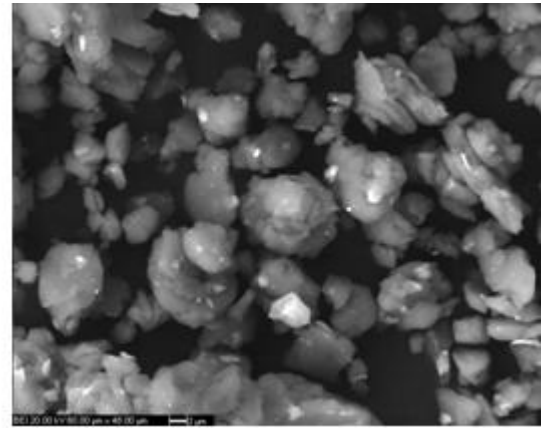
(a)



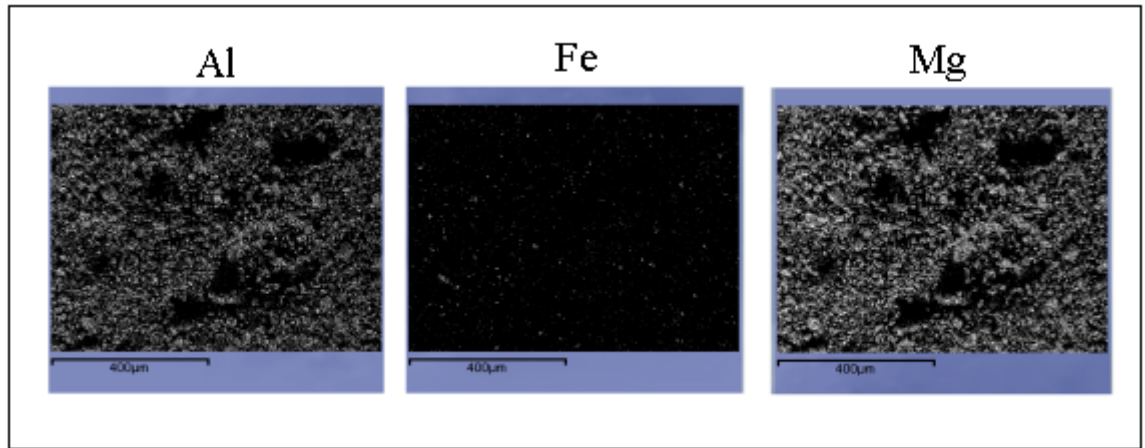
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 7. 18 Mg-5 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000, (e) Mg, Al, Fe elementlerin harita görüntüsü

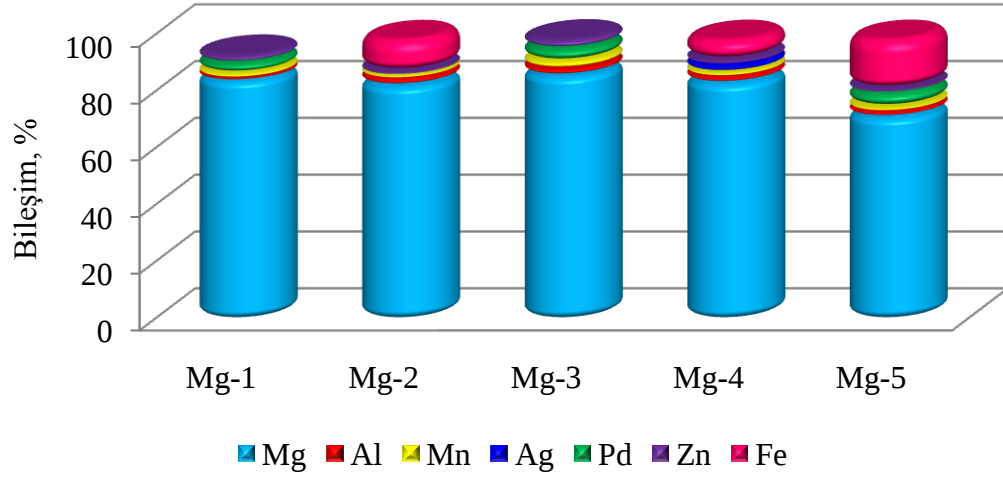
Mikro yapı incelemesi sonrası, Mg numunelerin EDS elementel analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 7.6'de verilmektedir. Atık Mg'nin ortalama %83.81 Mg, %10.45 Al, %0.85 Mn, %0.56 Zn, %3.21 Fe, %0.05 Co, %0.30 Ti, %0.38 V, %0.60 Cr, %0.80 Cu ve %0.07 Ni içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 7. 6 Farklı sürelerde öğütülmüş Mg numunelerin EDS elementel analiz sonuçları

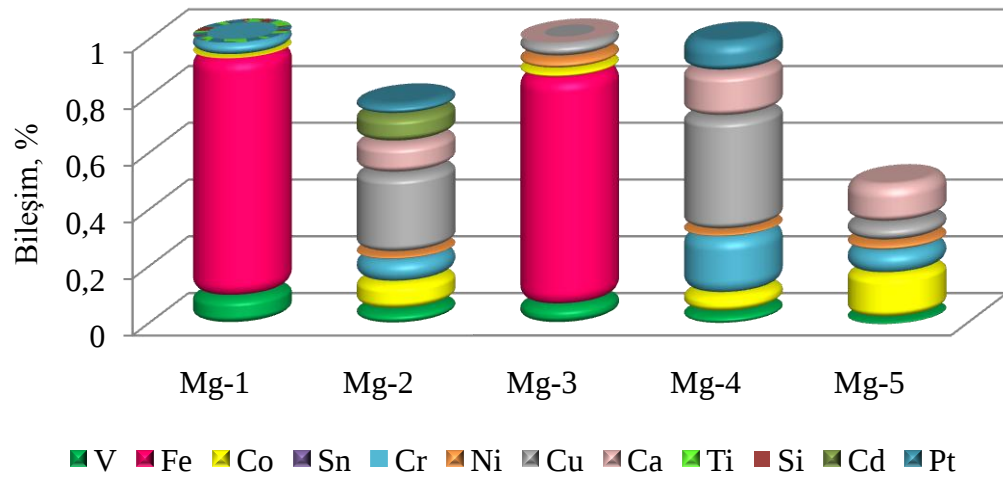
NUMUNE	ELEMENT DAĞILIMI (%)										
	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Co	Ti	V	Cr	Cu	Ni
Mg-1	83.11	10.95	0.77	0.46	0.99	-	0.78	0.72	0.96	1.27	-
Mg-2	84.00	13.91	0.96	0.76	0.40	-	-	-	-	-	0.07
Mg-3	84.74	9.77	0.78	0.45	3.18	0.07	0.21	0.04	0.24	0.42	-
Mg-4	83.20	13.15	0.79	0.54	2.27	-	0.06	-	-	-	-
Mg-5	83.96	4.46	0.93	0.58	9.20	0.02	0.13	-	-	0.72	-

EDS analizi yanı sıra majör ve eser element içeriği XRF tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Mg içeriği %75–85, Al içeriği %0.40–0.46, Mn içeriği %1.95–2.92, Ag içeriği %0.00–2.60, Pd içeriği %2.90–5.20, Zn içeriği %1.20–2.72 ve Fe içeriği %6.99–17.20 aralığında değişmektedir (Şekil 7.19). Mg-numunelerinde eser elementlerin (Ni, V, Co, Sn, Cr, Ti, Cu, Ca, Si, Pt, Cd, S) miktarı %1'in altındadır (Şekil 7.20). Mg numunelerin XRF major elementel analiz sonuçları göz önünde bulundurularak, farklı sürelerde öğütülmüş atık Mg-talaş numunelerin teorik hidrojen depolama kapasiteleri

Eşitlik 6.1 temel alınarak hesaplanmış ve hidrojen depolamada Mg kaynağı olarak kullanılması hedeflenen atık Mg-talaş'ın hidrojen depolama kapasitesi %4.70 (ağ.) olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. 19 Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının XRF majör element analiz sonuçları



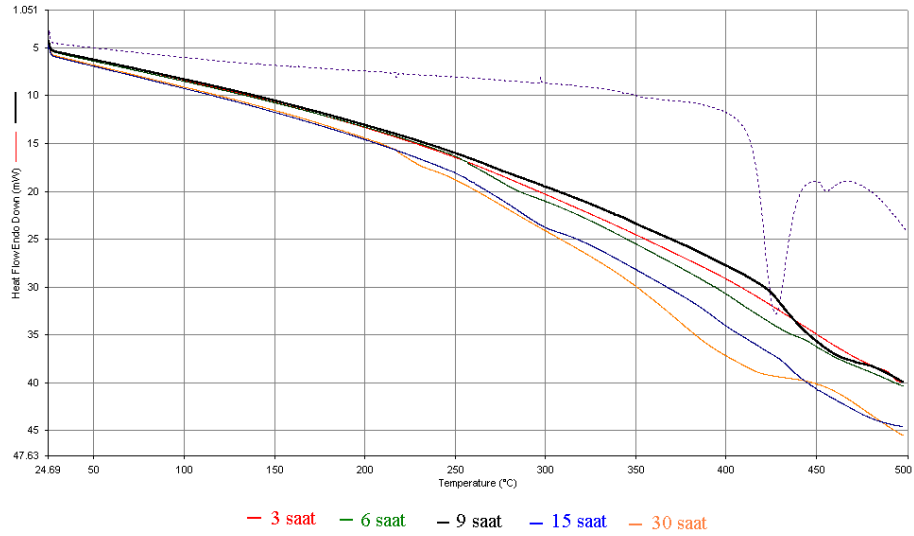
Şekil 7. 20 Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının XRF eser element analiz sonuçları

Farklı sürelerde öğütülen atık Mg-talaş numunelerin çok noktalı BET analiz sonuçları Çizelge 7.7'de verilmektedir. Öğütülmemiş talaş numunesi 0.08 m²/g yüzey alanına sahipken; 3, 6, 9, 15 ve 30 saatlik öğütme işlemi sonucunda BET yüzey alanlarında meydana gelen artışlar yaklaşık olarak sırasıyla 19, 21, 25, 29 ve 32 kat olarak tespit edilmiştir. Farklı sürelerde öğütülen atık Mg-talaş numunelerin BET yüzey alanları incelendiğinde, 15 saati aşan öğütme sonunda anlamlı bir BET yüzey alanı artışı tespit edilmemiştir.

Çizelge 7. 7 Mg-talaş ve öğütülen atık Mg-talaş numunelerin BET yüzey alanları

NUMUNE KODU	BET YÜZEY ALANI (m ² /g)
Mg-talaş	0.08
Mg-1	1.51
Mg-2	1.71
Mg-3	1.97
Mg-4	2.29
Mg-5	2.52

Farklı sürelerde öğütülmüş atık Mg-talaş numunelerin DSC eğrileri Şekil 7.21’de verilmektedir.



Şekil 7. 21 Öğütülmüş atık Mg-talaşlarının DSC eğrileri

Karşılaştırma yapılabilmesi için talaş-Mg numnesinin DSC eğrisi ile beraber verilmiştir. 3, 6, 9, 15 ve 30 saat öğütlen numunelerin DSC eğrilerinde endotermik ve/veya ekzotermik reaksiyonları temsil eden ısı akışı değişimleri 500°C’ye kadar tespit edilmemiştir. Bu durum paraçacık boyutu küçüldükçe karakteristik sıcaklık değerlerinin

sola kayması ve erime noktalarındaki artış ile açıklanabilir. Sonuç olarak, farklı sürelerde öğütülmüş tüm numunelerin erime sıcaklıkları 500°C'nin üstünde olduğu tespit edilmiştir.

7.2.2 Mg-Al İçerikli İntermetalik Malzemenin Yüzey Modifikasyonu

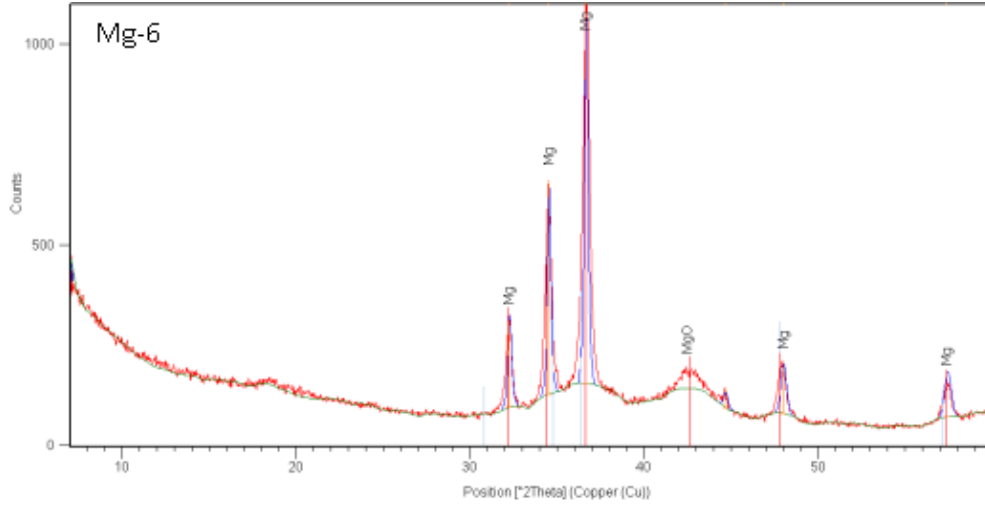
15 saat öğütülerek elde edilen ortalama 12.28 µm boyutundaki Mg-Al içerikli intermetalik malzemenin, organik çözücü ve oksit kırıcı ajan kullanımı ile yüzey modifikasyonu yapılarak BET yüzey alanının artırılması hedeflenmiştir. Tez çalışmasında organik çözücü olarak THF ve oksit kırıcı ajan olarak NaCl kullanılmıştır.

70:1 (bilya:toz) ve 9:1 (sıvı:toz) ağırlık oranlarında Mg-Al içerikli intermetalik malzeme THF içerisinde 15 saat öğütülmüştür. Bu koşullar altında elde edilen numunenin (Mg-6) BET yüzey alanı belirlenerek THF içerisinde yaş öğütmenin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, Mg-6 numunesinin XRD, XRF ve SEM analizleri gerçekleştirilerek yapısal özellikleri belirlenmiştir. Bunu takiben THF'li ortama, ağırlıkça %5 NaCl ajan katılarak aynı koşullarda 15 saatlik öğütme gerçekleştirilmiş ve BET yüzey alanı ölçülerek tuz katkısının etkisi incelenmiştir. Elde edilen numunenin (Mg-7) XRD, XRF ve SEM analizleri gerçekleştirilerek yapısal özellikleri belirlenmiştir.

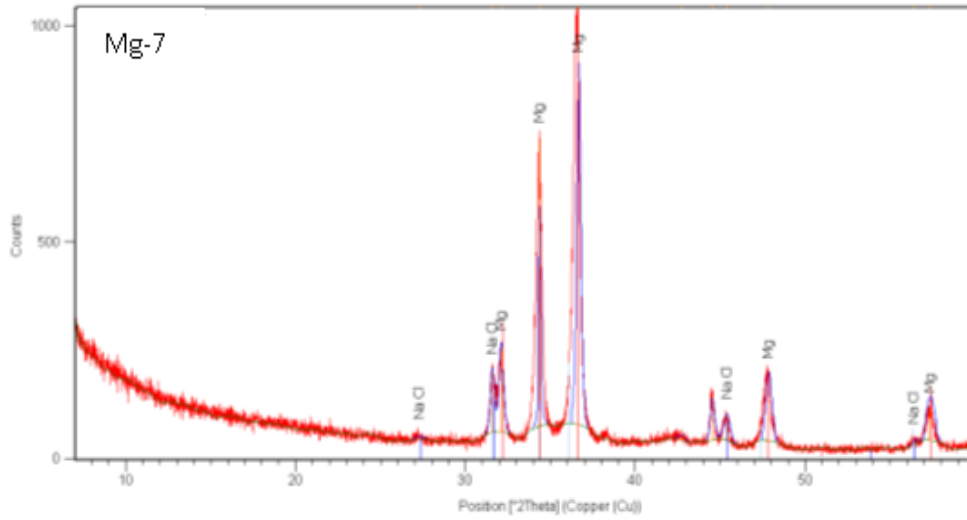
THF'li ortamda 15 saat öğütülerek yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş olan Mg tozunun XRD paterni Şekil 7.22'de verilmektedir. Mg numunesinde ana fazın Mg (PDF:00-035-0821) olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber MgO ait difraksiyon piki tespit edilmiştir. XRD diyagramına göre Mg'un karakteristik pikleri 36.64° (%100.00) ve 34.51° (%57.63) difraksiyon açılarında tespit edilmiştir.

Şekil 7.23'te THF'li ve %5 NaCl ajan katılarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş Mg-7 numunesinin XRD diyagramı verilmektedir. Ana faz Mg'nin yanında NaCl (PDF: 01-075-0306) ait difraksiyon pikleri tespit edilmiştir. Mg (PDF:00-035-0821)'un karakteristik pikleri 36.63° (%100.00) ve 34.34° (%82.06) difraksiyon açılarında tespit edilmiştir. Bununla beraber, numune içinde alüminyum-gümüş-magnezyum kompleksine ($Al_{60}Mg_{38}Ag_2$) ait difraksiyon pikleri tayin edilmiştir.

Altı çizilmesi gereken diğ er bir önemli bir nokta da, NaCl'nin bilyalı öğütme sonrasında aynen kaldığı, de i medi i ve metalik yapı ile herhangi yeni bir kompleks olu turmadı ıdır. Bununla beraber, yaklaşık olarak 42 'lik 2  açısında oluşan MgO ait pikin Mg-7 numunesinde yer bulunmaması oksit kırıcı ajan olarak NaCl'nin kullanımının pozitif etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7. 22 Mg-6 numunesinin XRD paterni



Şekil 7. 23 Mg-7 numunesinin XRD paterni

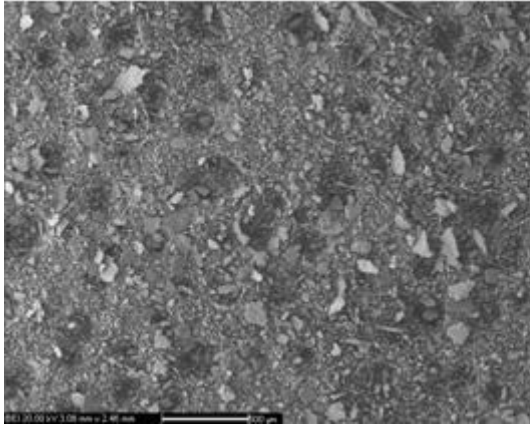
Çizelge 7.8'de farklı yöntemlerle hazırlanmış Mg numunelerinin çok noktalı BET analiz sonuçları verilmektedir. Mg-7 kodlu numunenin 238.79 m²/g ile en yüksek yüzey alanına sahiptir olduğu görülmektedir. Bununla beraber, THF'li ortama %5 NaCl eklenmesinin BET yüzey alanı artışına olumlu katkısının bulunduğu tespit edilmiştir.

15 saatlik öğütme sonrası elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, THF’li ortama NaCl eklenmesi ile yüzey alanında %25.87’lik artış olduğu hesaplanmıştır. NaCl katkısının, metal yüzeyindeki oksit tabakasının tahrip olmasına, incelmesine ve çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır. Metalik yüzeyde birçok derin mikro çatlakların oluşması neticesinde BET yüzey alanında artış ve dolayısıyla hidrojen absorpsiyon karakteristiğinde iyileştirmeler sağlanmıştır.

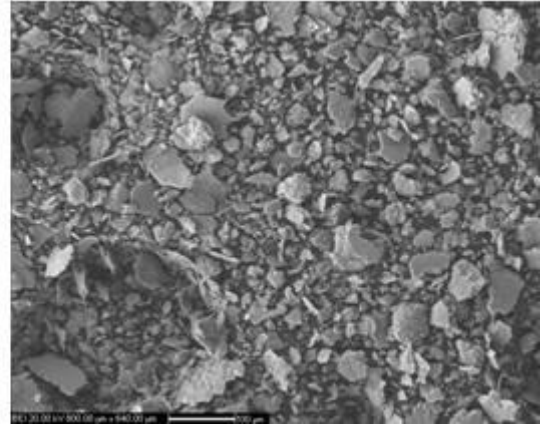
Çizelge 7. 8 Modifiye edilmiş atık Mg-talaş numunelerin BET yüzey alanları

NUMUNE KODU	BET YÜZEY ALANI (m ² /g)
Mg-6	177.00
Mg-7	239.79

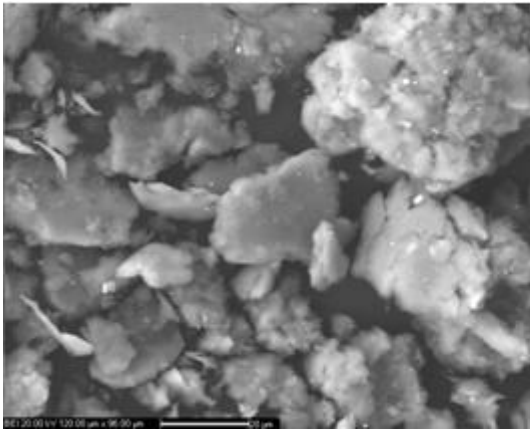
THF ile modifiye edilmiş Mg numunelerin mikro yapı incelemeleri SEM analiz tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve farklı büyütme ölçeklerine ait görüntüler Şekil 7.24’te verilmektedir. THF gibi organik çözücülü ortamda ıslak öğütmenin kuru öğütmeye göre daha etkili yüzey modifikasyonu meydana geldiği sonucuna varılmıştır. THF’li ortamda, parçacıklar sadece organik çözücünün yüzey aşındırmasına maruz kalmamaktadır. Bununla beraber, sıvının akışından kaynaklanan aşınmada talaş yapısı da etkilemektedir. Ayrıca, öğütme esnasında büyük parçacıklar küçük parçacıkların hemen öğütülmesini engelleyen kalkan görevi yaptığından dolayı daha homojen ve düzenli parçacıklar elde edilmiştir. THF’li ortamda 15 saatlik öğütme sonunda ortalama parçacık boyutu 14.09 µm olarak belirlenmiştir.



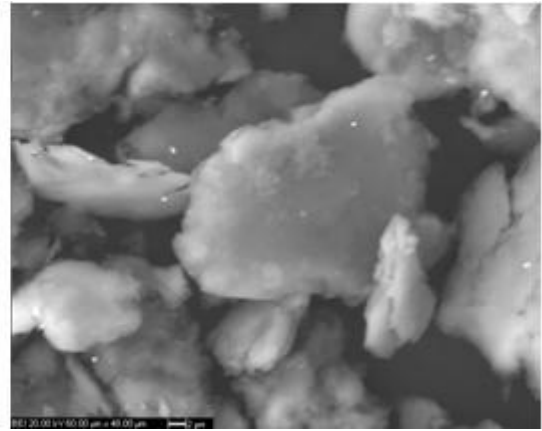
(a)



(b)



(c)

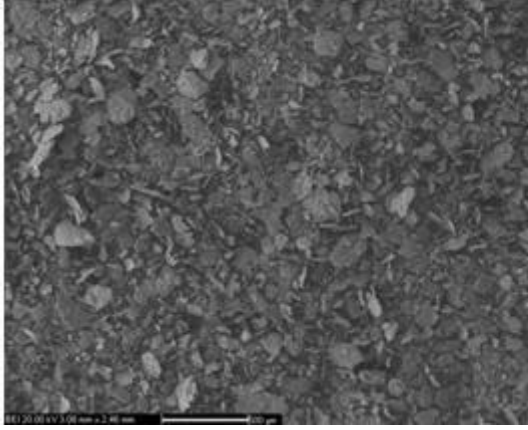


(d)

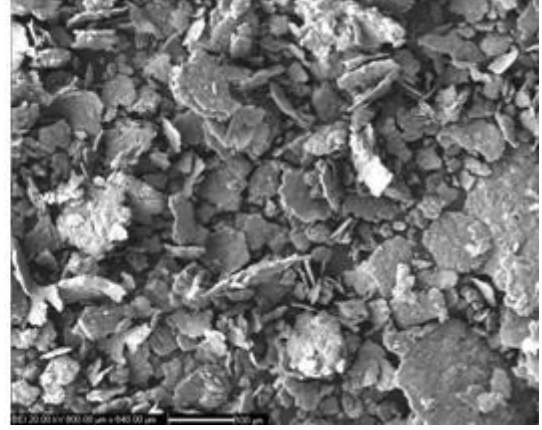
Şekil 7. 24 Mg-6 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000

Mg-7 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları Şekil 7.25'te verilmektedir. X1000 ve X2000 büyütmelere ait görüntüler incelendiğinde %5 NaCl eklenmesinin oksit yüzeyleri kırıldığı ve metalik yüzeyinde mikro çatlakların oluştuğu açıkça görülmektedir.

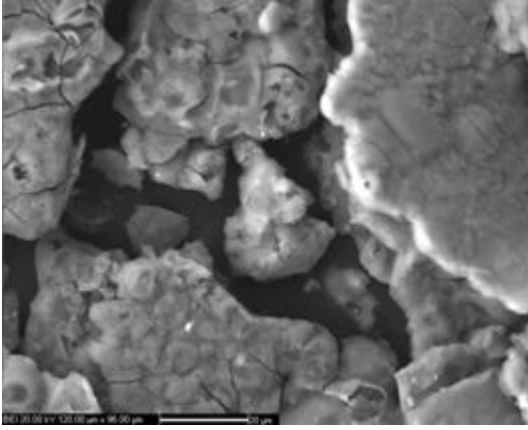
Oluşan çatlakların BET yüzey alanında artışa sebep olduğu sonucuna varılmıştır. (Çizelge 7.8). SEM ve BET analizi sonuçları birbiri ile uyum içindedir. Bununla beraber, ortalama parçacık boyutu 16.05 μm olarak hesaplanmıştır. Oksit ajan eklenmesi parçacık boyutunda değişmeye sebep olmamıştır.



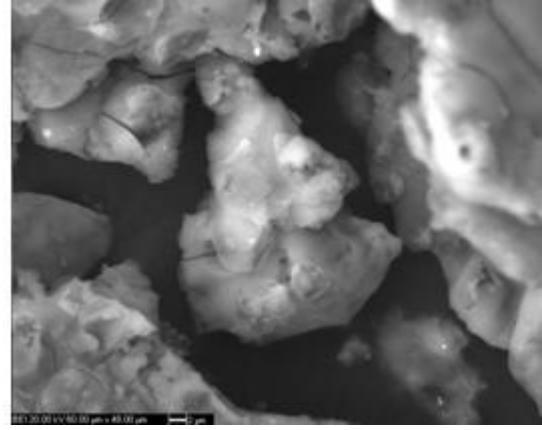
(a)



(b)



(c)



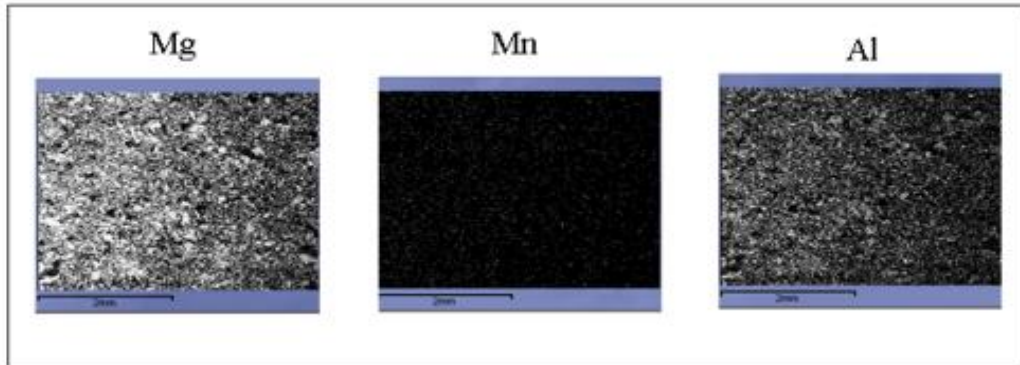
(d)

Şekil 7. 25 Mg-7 numunesinin mikro yapı inceleme sonuçları, (a) X 39, (b) X 150, (c) X 1000, (d) X 2000

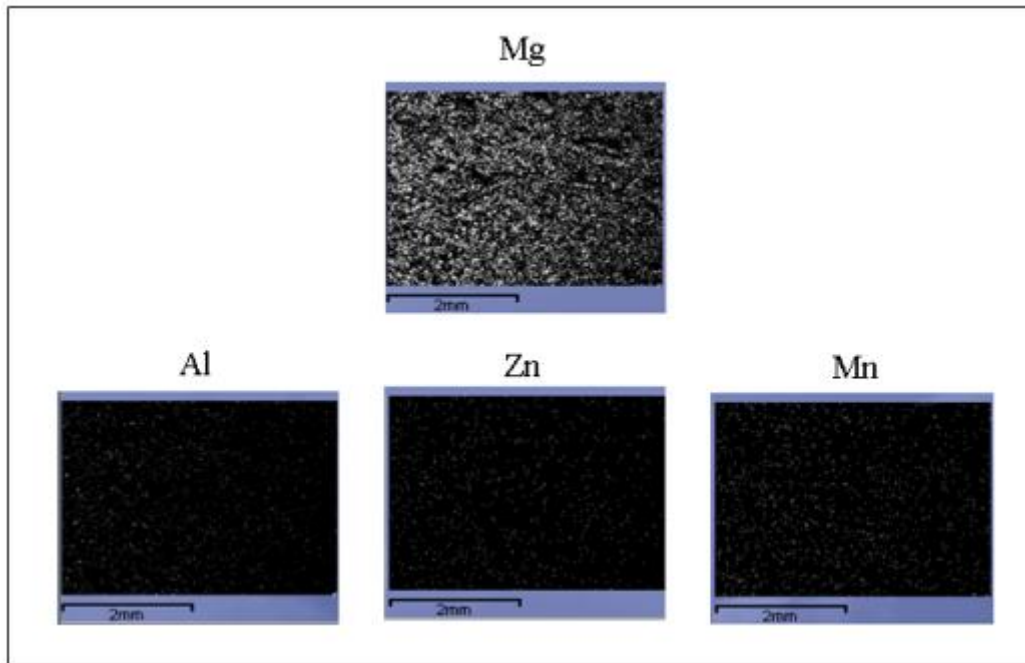
THF ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş Mg-6 numunesinin EDS analizi ile elementel dağılım belirlenmiştir. Ana fazlar Mg (%93.25), Al (%4.49) ve Mn (%2.16)'dır ve eser miktarda element tespit edilmemiştir. Her elemente ait harita görüntüleri Şekil 7.26'te verilmiştir. Beyaz noktalar Mg, Al ve Mn elementlerinin atık içerisindeki yerlerini göstermektedir ve dağılımlarının homojen olduğu belirlenmiştir.

THF ile yüzey iyileştirilmesi ve %5'lik NaCl katkısı ile modifiye edilmiş Mg-7 numunesinde Mg (%89.79), Al (%3.64) yanında Mn (%2.47) ve Zn (%1.23) elementleri majör dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Majör elementlerin yanında Fe (%0.21), Cu (%0.49), Ca (%0.60) ve Co (%0.86) gibi elementleri ise eser miktarda bulunmaktadır.

Mg, Al, Zn ve Mn majör elemelerin harita görüntülemeleri yapılmış ve atık içerisinde homojen dağılıma sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 7.27).



Şekil 7. 26 Mg-6 numunesinin Mg, Mn ve Al elementlerin harita görüntüleri



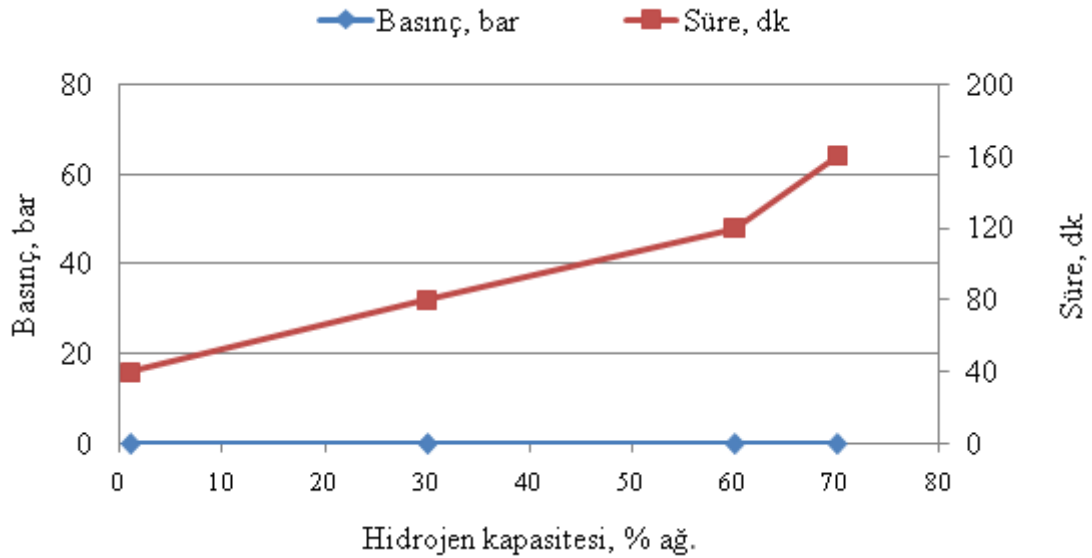
Şekil 7. 27 Mg-7 numunesinin Mg, Mn, Al ve Zn elementlerin harita görüntüleri

7.2.3 Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi

H₂ depolama deneyleri hacimsel analiz temeli ile çalışan HPVA cihazında 260°C, 300°C ve 320°C sıcaklıklarda; THF içerisinde ve %5 NaCl eklenerek 15 saat öğütme sonunda elde edilen ve en yüksek BET yüzey alanına sahip modifiye edilmiş atık Mg tozu ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %H₂ depolama kapasiteleri belirlenerek en uygun H₂ absorpsiyon parametreleri aydınlatılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için aynı

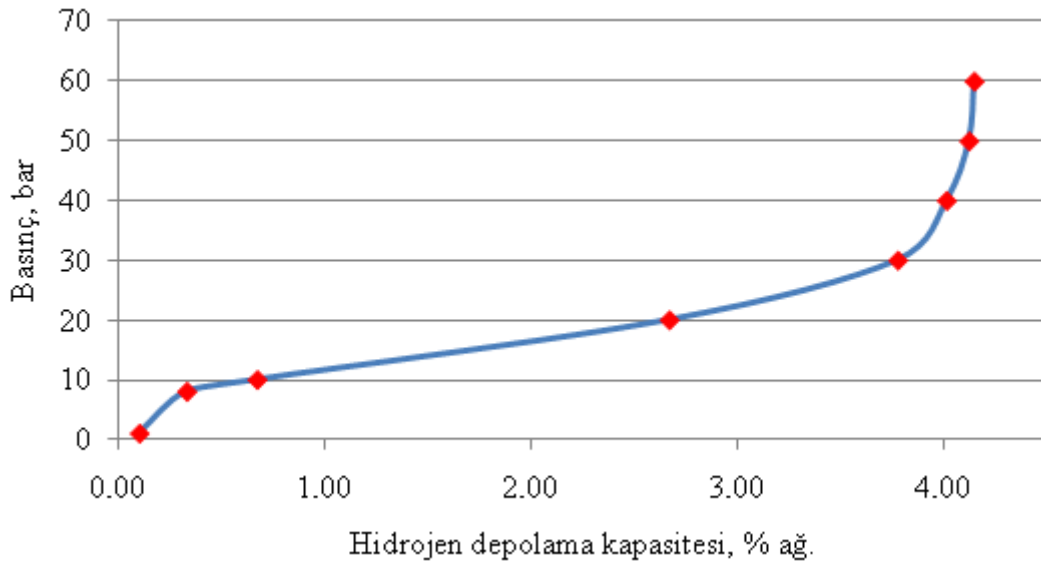
koşullarda referans Mg'nin H₂ depolama özellikleri incelenmiştir. 260°C, 300°C ve 320°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolama deneyleri sonucunda hidrojen depolama kapasitesi diyagramları çizilmiştir.

260°C'de Mg-7 numunesine ait Şekil 7.28'de verilmekte olan depolama kapasitesi diyagramı incelendiğinde herhangi bir H₂ absorpsiyon davranışı göstermediği belirlenmiştir. H₂ depolama denemeleri 20-70 bar basınç aralığında ve toplam 160 dakikalık absorpsiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırmalar saf Mg'un H₂ absorpsiyon reaksiyonunun çok yavaş ve sadece 300-400°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. Mg'nin MgH₂'e 350°C'deki tam dönüşümü 50 saatten fazla sürmektedir (Shang vd. [108]). Dolayısıyla 260°C'de modifiye edilmiş atık Mg tozunun hidrojeni absorbe etmemesi beklenen bir sonuçtur.



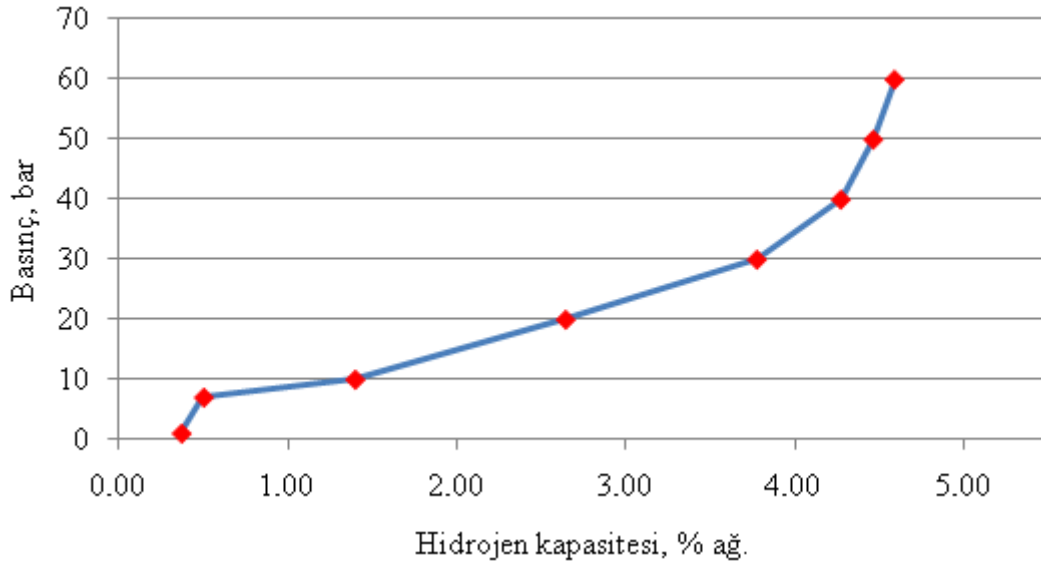
Şekil 7. 28 Mg-7 numunesinin 260°C'deki hidrojen depolama kapasitesi

Şekil 7.29'da 300°C'de Mg-7 numunesinin H₂ depolama kapasitesi diyagramı verilmektedir. Her basınç adımındaki dengeye ulaşma süresi 40 dakika olarak uygulanmıştır. Kapalı sistemin programlanan basınç adımıdan sonra hacim değişimi belirlenerek modifiye atık Mg tozunun absorpladığı H₂ miktarı hesaplanmıştır. 10 bar hidrojen basıncı altında H₂ depolama kapasitesi %0.67 iken 30 bar basınç altında ise %3.78 olarak belirlenmiştir. H₂ basıncının 60 bar'a yükselmesi ile depolama kapasitesinde %10'luk artışla %4.15 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7. 29 Mg-7 numunesinin 300°C'deki hidrojen depolama kapasitesi

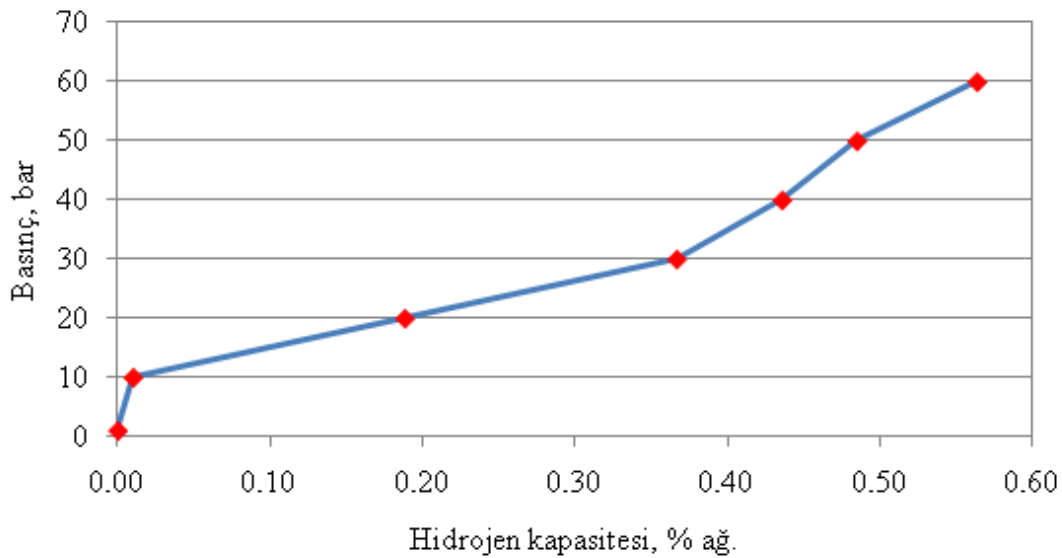
Şekil 7.30'da 320°C'de Mg-7 numunesinin H₂ depolama kapasitesi diyagramı verilmektedir. Her basınç adımındaki dengeye ulaşma süresi 40 dakika olarak seçilmiştir. 10 bar basınç altında H₂ depolama kapasitesi %1.40 (ağı.) olarak belirlenmiştir. Basıncın 60 bar'a yükseltilmesi ile H₂ depolama kapasitesi %4.59 (ağı.)'e ulaşmıştır.



Şekil 7. 30 Mg-7 numunesinin 320°C'deki hidrojen depolama kapasitesi

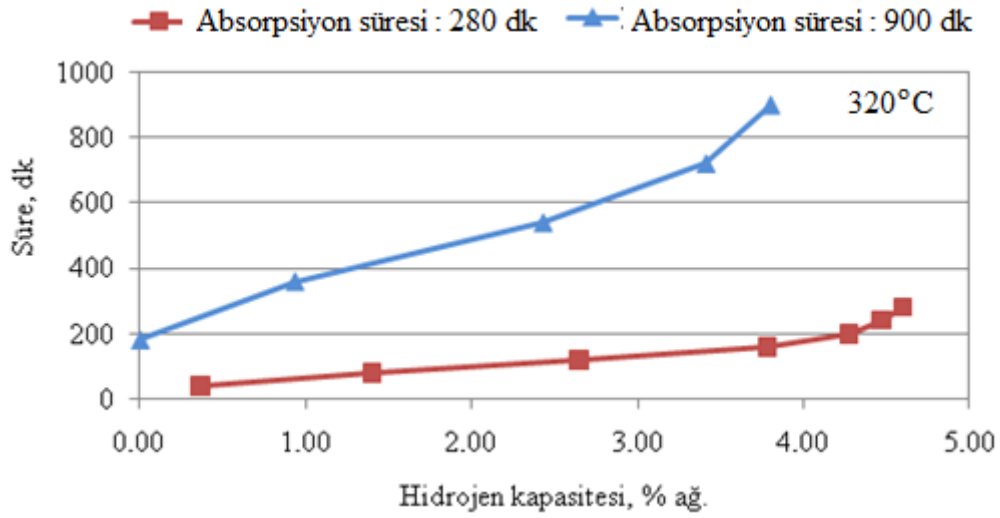
Sıcaklık artışı ile modifiye edilmiş atığın H_2 depolama kapasitesinde artışa sebep olduğu görülmektedir. Atığın major elementel dağılımı göz önünde bulundurularak teorik H_2 depolama kapasitesi Eşitlik 6.1’de verilmekte olan denklem temel alınarak %4.70 (ağ.) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, $320^\circ C$ ’de gerçekleştirilen absorpsiyon deneyleri sonucunda %97.65’lik H_2 depolama verimine ulaşılmıştır.

Referans Mg’un $320^\circ C$ ’de aynı basınç ve süre koşullarında gerçekleştirilen H_2 absorpsiyon deney sonuçları Şekil 7.31’de verilmektedir. $320^\circ C$ ’de ve 280 dakikalık toplam absorpsiyon süresinde H_2 depolama miktarı %0.56 (ağ.) olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta saf Mg’nin H_2 absorpsiyonunun tamamlanabilmesi için 50 saati aşan sürelerle ihtiyaç duyulmaktadır. Elde edilen sonuç literatür bilgisi ile uyumludur (Shang vd. [108]).



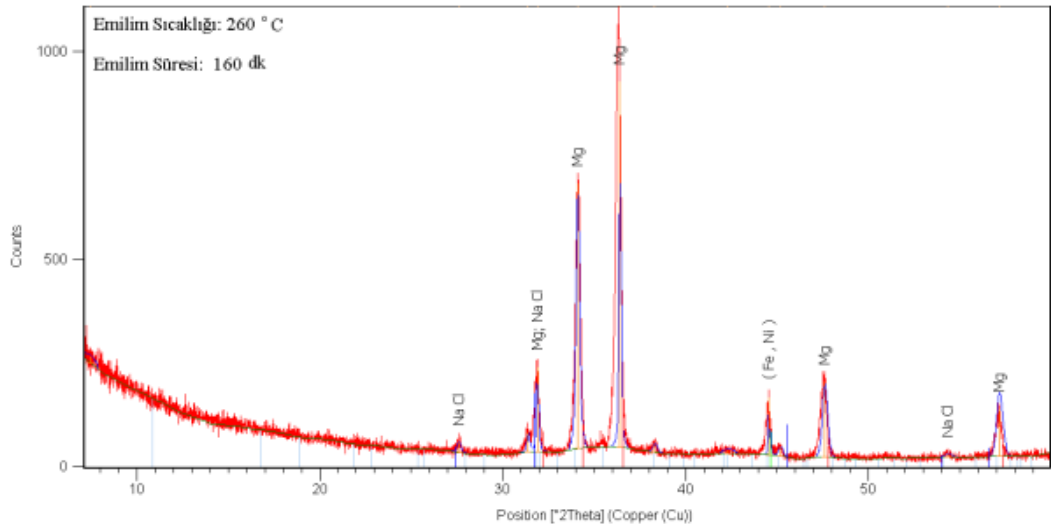
Şekil 7. 31 Referans Mg’nin $320^\circ C$ ’deki hidrojen depolama kapasitesi

En yüksek H_2 depolama miktarı $320^\circ C$ ’de elde edilmiştir. Sıcaklık ve basınç artışı ile hidrojen depolama miktarında artış sağlanmıştır. Absorpsiyon süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla $320^\circ C$ ’de süre denemesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.32). Toplam absorpsiyon süresi 900 dakika olduğunda H_2 absorpsiyonu yaklaşık %4 (ağ.) olarak belirlenmiştir. Absorpsiyon süresinin artırılması H_2 depolama miktarında artışı sebep olmamaktadır.



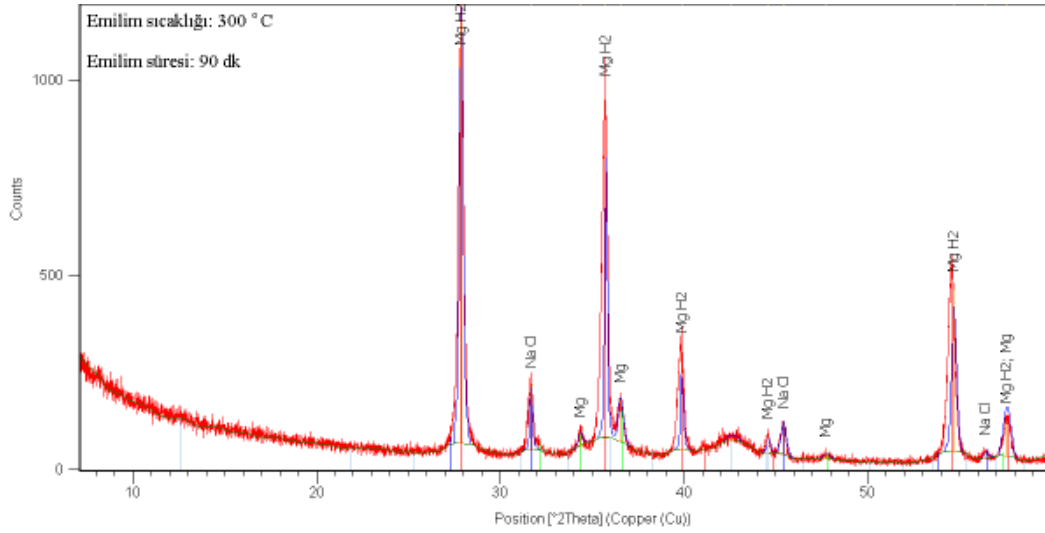
Şekil 7. 32 Absorpsiyon süresinin Mg-7 numunesinin hidrojen depolama kapasitesine etkisi

260°C, 300°C ve 320°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolama denemelerinden sonra Mg fazının MgH_2 fazına dönüşümünün incelenmesi amacıyla hidrürleşmiş numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.33'te verilmekte olan 260°C ve 160 dakika absorpsiyon koşulları sonrası elde edilen numunenin XRD paterni incelendiğinde, ana fazın Mg (PDF:00-004-0770) olduğu ve MgH_2 ait herhangi bir difraksiyon piki bulunmadığı belirlenmiştir. Ayrıca oksit kırıcı ajan olarak ilave edilen NaCl (PDF:01-078-0751) ve $Fe_{0.94}Ni_{0.06}$ (PDF:00-037-0474) fazlarına ait difraksiyon pikleri belirlenmiştir.



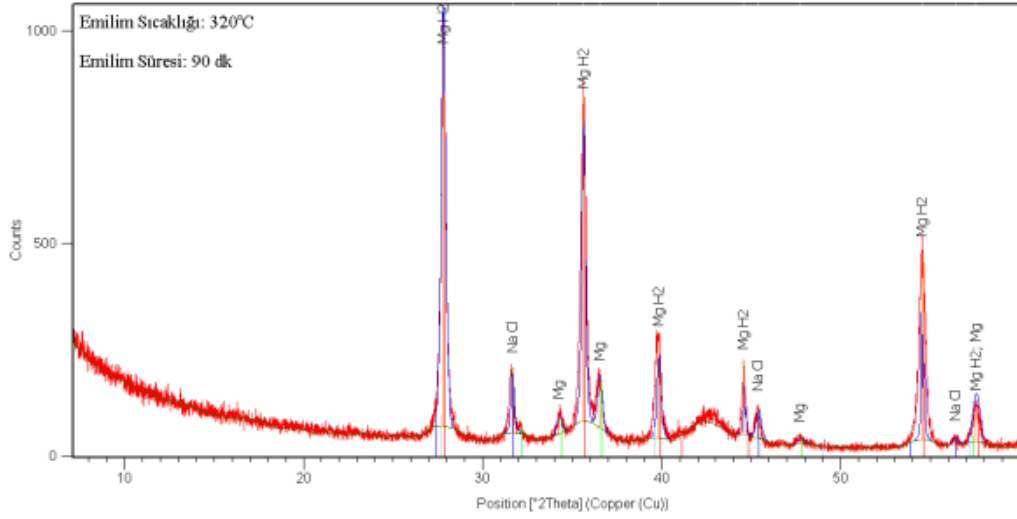
Şekil 7. 33 Mg-7'nin 260°C ve 160 dk hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paterni

Şekil 7.34'te verilmekte olan 300°C ve 90 dakika absorpsiyon koşulları sonrası elde edilen numunenin XRD diyagramı incelendiğinde, ana fazın β -MgH₂ (PDF:01-074-0934) olduğu belirlenmiştir. Oksit kırıcı ajan olarak ilave edilen NaCl'ye (PDF:00-005-0628) ait difraksiyon pikleri tespit edilmiştir. Bununla beraber, MgH₂'e dönüşmeyen Mg (PDF:00-035-0821) tozlarına ait 34.3367 °, 36.5399 °, 47.7196 ° ve 57.5540 ° 2 θ açılarında oluşmuştur.

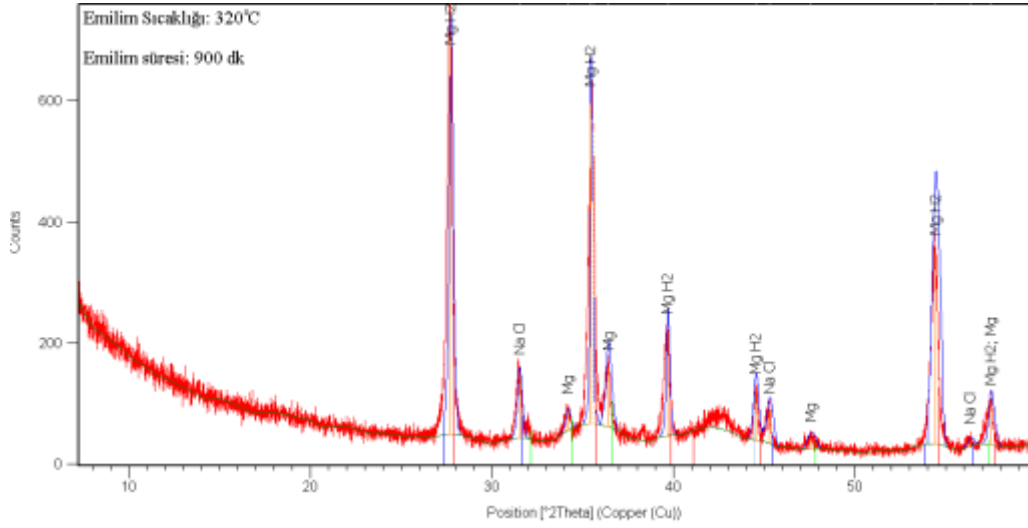


Şekil 7. 34 Mg-7'nin 300°C ve 90 dk hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paterni

Şekil 7.35'te verilmekte olan 320°C ve 90, 900 dk absorpsiyon koşulları sonrası elde edilen numunenin XRD paterni incelendiğinde, ana fazın β -MgH₂ (PDF:01-074-0934) olduğu belirlenmiştir. Oksit kırıcı ajan olarak ilave edilen NaCl'ye (PDF:00-005-0628) ait difraksiyon pikleri de bulunmaktadır. Bununla beraber, MgH₂'e dönüşmeyen Mg (PDF:00-035-0821) tozlarına ait karakteristik difraksiyon pikleri tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7. 35 Mg-7'nin 320°C hidrojen absorpsiyonu sonrası XRD paternleri,

(a) 90 dk, (b) 900 dk

Sonuç olarak, katalizör etkisi gösteren metallerin (Al, Ag, Ti, Cr, Fe, Co, Mn, Zn, Cu) varlığı, 15 saatlik bilyalı öğütme, THF organik çözücü modifikasyonu ve NaCl oksit kırıcı ajan kullanımı atık Mg-talaşın 320°C'de %97.65'lik verim ile H₂ depolayabilmesine olanak sağlanmıştır. Atık-Mg talaşın yüzey modifikasyonu gerçekleştirilerek Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit malzemesi haline dönüştürülmüştür ve %4.59 (ağ.) H₂ depolama kapasitesi kazandırılmıştır.

7.2.4 Hidrojen Desorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Mg-7 numunesinin 320°C'de hidrojenasyonu sonunda elde edilen MgH₂-1 numunesinin H₂ desorpsiyon özellikleri DSC tekniği kullanılarak incelenmiştir. MgH₂-1 numunesi; azot atmosferinde 500°C'ye kadar alüminyum krozede ve 5, 10, 15 °C/dk olmak üzere farklı ısıtma hızlarında analiz edilmiştir.

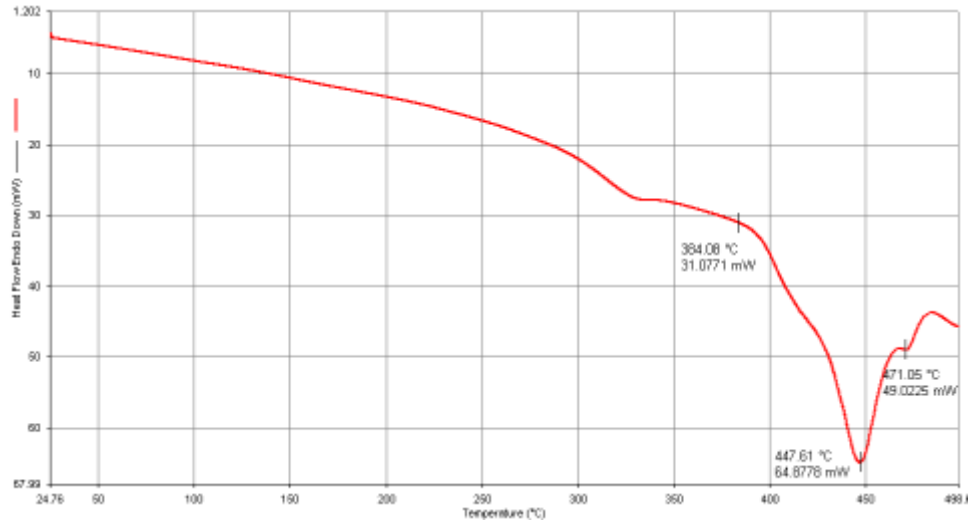
Şekil 7.36'da verilmekte olan 5°C/dk ısıtma hızına ait DSC eğrisi incelendiğinde 447.61°C tepeli endotermik pikin olduğu belirlenmiştir. H₂'nin desorpsiyonunu temsil eden ana endotermik reaksiyon 384.08°C – 471.06°C aralığında gerçekleşmektedir. Ana endotermik reaksiyon öncesinde küçük bir omuzla beliren 332.53°C'de ısı akışı değişimi tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktaki endotermik reaksiyonunun γ -MgH₂'ün yapısındaki H₂'nin desorpsiyonunu ifade etmektedir.

Şekil 7.37'de verilmekte olan 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen DSC eğrisi incelendiğinde hidrojen desorpsiyonu karakterize eden ana endotermik pikin tepe sıcaklığı 459.92°C olarak belirlenmiştir. 399.02°C'de başlayan H₂ desorpsiyonu 493.23°C'de sonlanmaktadır. 5°C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisinde tespit edilen γ -MgH₂'ün H₂ desorpsiyonunu temsil eden pik tepesi 347.49°C'de belirlenmiştir.

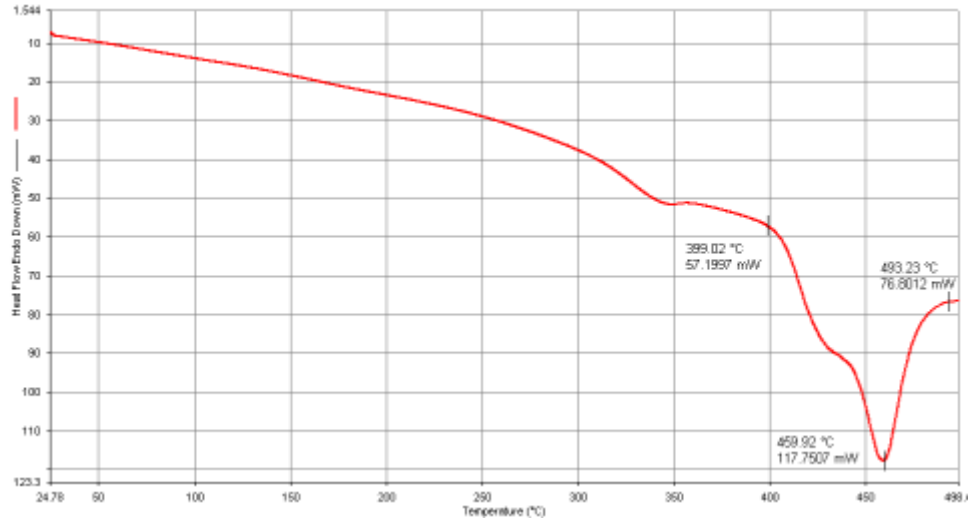
Şekil 7.38'de verilmekte olan 15°C/dk ısıtma hızında elde edilen DSC eğrisi incelendiğinde; maksimum tepe sıcaklığı 459.92°C'deki H₂ desorpsiyonu karakterize eden ana endotermik reaksiyonunun 399.02°C'de başladığı ve 493.23°C'de bittiği tespit edilmiştir. Diğer ısıtma hızlarına benzer olarak γ -MgH₂'ün fazının H₂ desorpsiyonunu maksimum pik tepesinin 353.75°C'de olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, ısıtma hızı artışı ile DSC eğrilerinden belirlenen H₂ desorpsiyon sıcaklıklarında beklenen sağ doğru kayış ve artışlar tespit edilmiştir.

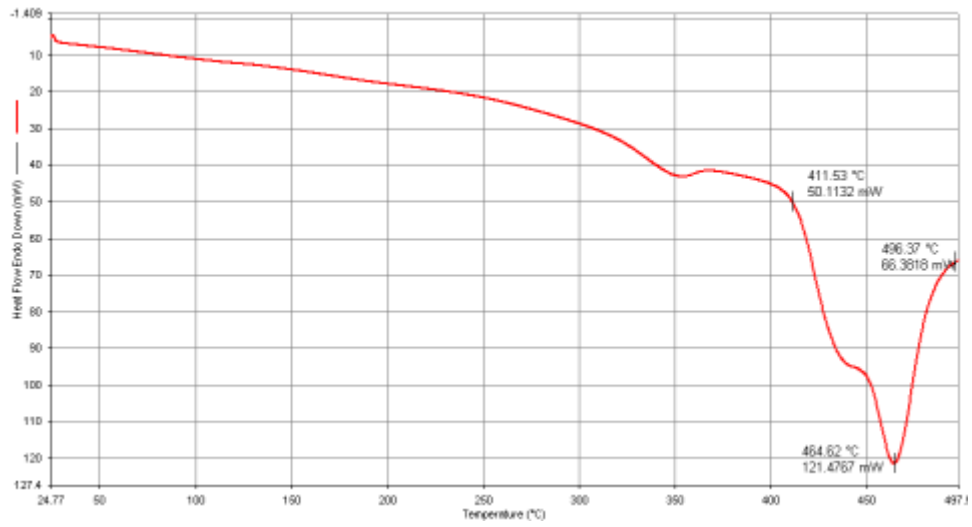
H₂ desorpsiyonunu temsil eden ana endotermik reaksiyonunun kinetik parametreleri DSC verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC eğrilerinden T_m değerleri belirlenerek Doyle ve Kissenger kinetik modelleri kullanılarak E_a ve k₀ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 7. 36 MgH₂-1 numunesinin 5 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi



Şekil 7. 37 MgH₂-1 numunesinin 10 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi



Şekil 7. 38 MgH₂-1 numunesinin 15 °C/dk ısıtma hızındaki DSC eğrisi

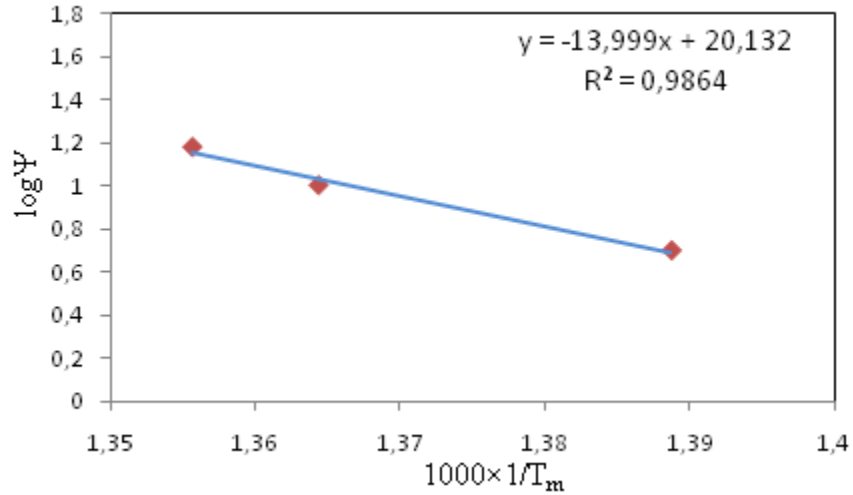
Doyle metodunda, $\log \Psi$ değerleri $1/T_m$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve $0.4567E_a/R$ eğime sahip doğru elde edilmiştir (Eşitlik 7.1). Doğrunun eğiminden E_a ve k_0 aşağıda verilmekte olan eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 7.2, Eşitlik 7.3). Kissenger kinetik modelinde ise $\ln(\Psi/T_m^2)$ değerleri $1/T_m$ 'ye karşı çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ve kaymasından E_a ve k_0 belirlenmiştir (Eşitlik 7.3).

$$-\log \Psi = 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT_m} \right) + \text{Sabit} \quad (7.1)$$

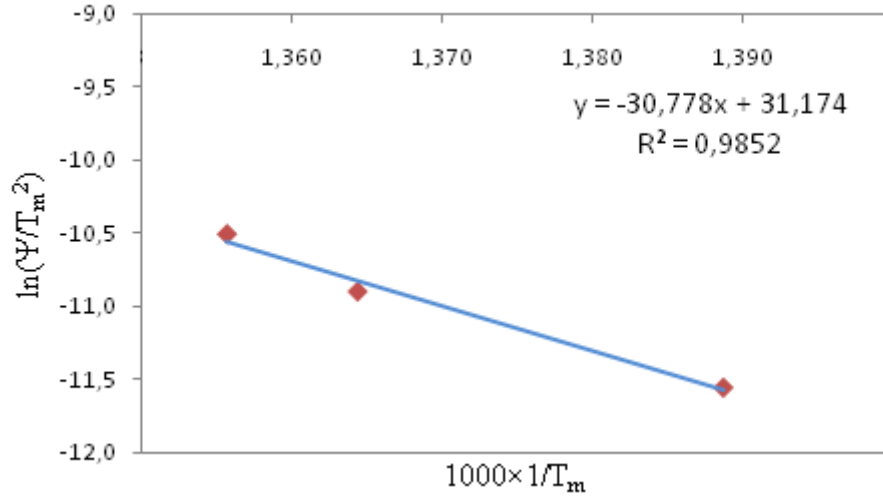
$$k_0 = \exp \left(\frac{E_a}{RT_m} \right) \frac{\beta E_a}{RT_m} \quad (7.2)$$

$$\ln \frac{\Psi}{T_m^2} = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (7.3)$$

Eşitlik 7.1, Eşitlik 7.2 ve Eşitlik 7.3 denklemleri temel alınarak çizilmiş Doyle ve Kissenger kinetik modellerine ait doğrular Şekil 7.39 ve Şekil 7.40'ta verilmektedir. Oluşturulan kinetik doğru denklemleri kullanılarak hidrojen desorpsiyon reaksiyonunun E_a ve k_0 değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.9).



Şekil 7. 39 Doyle kinetik model doğrusu



Şekil 7. 40 Kissenger kinetik model doğrusu

Çizelge 7. 9 Hidrojen desorpsiyon reaksiyonunun kinetik parametreleri

PARAMETRELER	DOYLE	KİSSENGER
$E_a(\text{Kj/mol})$	254.68	255.88
$k_0(\text{dk}^{-1})$	2.16×10^5	1.06×10^{17}

7.3 Bor Kaynağının Hazırlanması

Metal borhidrür üretiminde; bor kaynağı olarak kullanılacak NaBO_2 'nin üretim mekanizmasının belirlenmesine yönelik çalışmalar katı hal ve mikrodalga yöntemleri olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir.

23–DPT–07–01–02 no'lu “Çeşitli Bor Bileşiklerinden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi” adlı proje kapsamında gerçekleştirilen NaBO_2 bileşiklerinin üretimi çalışmalarımızda, hidrotermal temelli üretimde elde edilen kristallerin 4 mol H_2O içerikli ve kristal yapısının $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirlenmiştir. Susuz NaBO_2 elde etmek için ise reaksiyon sonrası 310°C 'de kalsinasyon prosesi uygulanması gerekliliğinin altı çizilmiştir (Kanturk vd. [109]). Grubumuzun diğer bir çalışmasında ise ultrasonik yöntemle NaBO_2 üretimi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen sentez çalışmalarında reaksiyon süresi 30 dakika düşürülmüş ve oluşan kristallerin 4 mol H_2O

içerikli olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle benzer olarak susuz NaBO_2 elde edilebilmesi için kalsinasyon prosesinin uygulanması gereklidir (Yılmaz vd. [110]). Hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerin üretim parametreleri ve elde edilen ürünlerin kristal yapıları Çizelge 7.10’da verilmektedir.

Çizelge 7. 10 Hidrotermal ve ultrasonik yöntemlerin üretim parametreleri

YÖNTEM	SICAKLIK (°C)	SÜRE (dk)	ÜRÜNÜN KİMYASAL FORMÜLÜ
HİDROTERMAL	90	150	$\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ULTRASONİK	90	120	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bu tez çalışmasında ise hidrotermal ve ultrasonik NaBO_2 üretim yöntemlerine alternatif olarak “Katı Hal Üretimi” ve “Mikrodalga Enerjili Üretim” yöntemleri geliştirilmiş ve üretim mekanizmaları incelenmiştir.

7.3.1 Katı Hal Üretim Mekanizması

Katı hal sentez yöntemi mekanizması, KT_{230} ve SB borat bileşikler kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde üretim denemeleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. KT_{230} ve SB borat bileşiklerinden elde edilen ürünler sırasıyla SMB_{KT} ve SMB_{SB} olarak kodlanmıştır.

7.3.1.1 KT_{230} ’dan NaBO_2 Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

KT_{230} borat bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı denemelerde; 200°C, 300°C ve 400°C’de üretimler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilerek faz dönüşümleri aydınlatılmıştır (Çizelge 7.12).

Şekil 7.41’de verilmekte olan XRD paterni incelendiğinde; 200°C’de ana girdiler KT_{230} ve NaOH’un etkileşmeye başladığı ve birçok farklı kristal yapıda sodyum bor hidroksit ve sodyum bor hidroksit hidrat fazları belirlenmiştir. 200°C’de NaBO_2 fazına ait herhangi bir difraksiyon piki tespit edilmemiştir.

Şekil 7.42’de 300°C’deki katı hal reaksiyon ürününün XRD paterni verilmektedir. Katı hal reaksiyonu 300°C’de gerçekleştirildiğine hidroksi fazlarının yerini hidrat yapısı

almıştır. Ürünün ana fazını $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirlenmiştir. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin karakteristik pikleri 16.81° (%100), 23.44° (%86) ve 31.08° (%37) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Ana fazın yanında 29.06° , 32.86° ve 34.26° 2θ değerlerinde NaBO_2 kristal fazına ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. Ancak, $\text{NaBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2(\text{BO}_2(\text{OH}))$ gibi sodyum meta borat yapısına dönüşmeyen hidrat fazların varlıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak, 300°C 'de NaBO_2 fazın oluşmaya başladığı ancak tam dönüşüm sağlanmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 7.43'te 400°C 'deki katı hal reaksiyon ürününün XRD paterni verilmektedir. Katı hal reaksiyonu 400°C 'de gerçekleştirildiğine ana fazın NaBO_2 olduğu belirlenmiştir. NaBO_2 rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 34.21° (%100), 29.07° (%89) ve 32.77° (%81) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, hidroksi ve hidrat gibi ikincil fazlara ait difraksiyon pikleri tespit edilmemiştir. Sonuç olarak, KT_{230} borat bileşiğinin ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temeli NaBO_2 üretiminin reaksiyon sıcaklığı 400°C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7. 11 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SM_{BKT} ürünlerin kristal faz sonuçları

SICAKLIK ($^\circ\text{C}$)	KRİSTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
400	Sodium borate	NaBO_2	01-076-0750
300	Sodium borate hydrate	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-006-0122
	Sodium borate	NaBO_2	00-037-0115
	Sodium borate hydrate	$\text{Na}_2(\text{BO}_2(\text{OH}))$	00-034-0259
	Sodium borate hydrate	$\text{NaBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-007-0413
200	Sodium boron hydroxide	$\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$	00-035-0440
	Sodium borate hydroxide hydrate	$\text{Na}_2\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6$	01-074-1647

Katı hal üretim sıcaklığının belirlenmesi sonrası, sürenin mekanizma üzerine etkisinin araştırılması için 400°C’de 5, 4 ve 3 saatlik denemeler gerçekleştirilmiştir. Üretimler sonunda elde edilen SMB_{KT} numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve faz tanımlamaları yapılmıştır (Çizelge 7.12).

Çizelge 7. 12 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{KT} ürünlerin kristal fazları

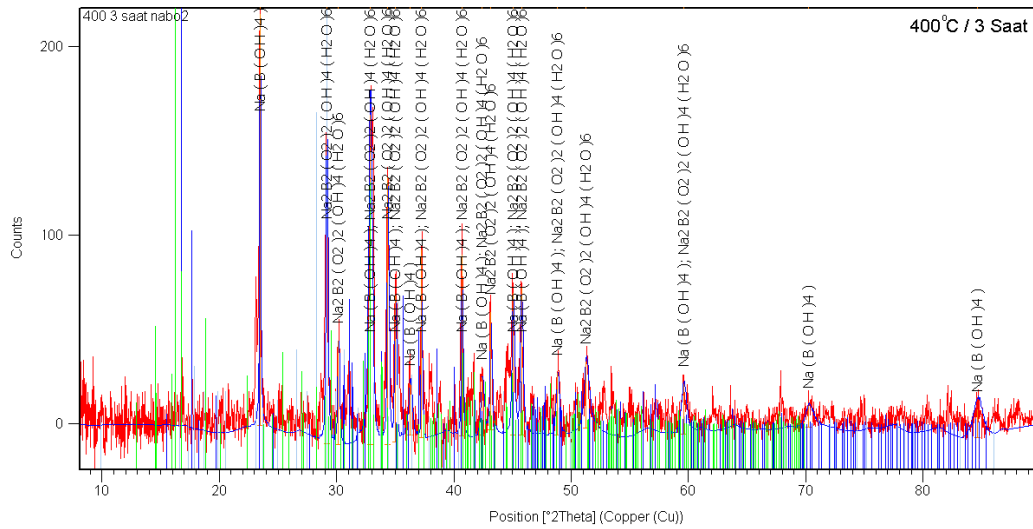
SÜRE (SAAT)	KRİSTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
5	Sodium borate	NaBO ₂	01-076-0750
4	Sodium borate	NaBO ₂	00-037-0115
	Sodium boron hydroxide	Na(B(OH) ₄)	01-081-1512
	Sodium borate hydride	NaBO ₃ .2H ₂ O	00-007-0413
3	Sodium boron hydroxide	Na(B(OH) ₄)	01-081-1512
	Sodium boron hydroxide hydrate	Na ₂ B ₂ (O ₂) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆	01-074-1647

400°C ve 3 saate gerçekleştirilen katı hal reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün XRD paterni Şekil 7.44’te verilmektedir. 3 saatlik reaksiyon sonrası kristal fazın hidroksit ve hidrat fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. NaBO₂ ait herhangi bir difraksiyon piki tespit edilmemiştir. NaBO₂’nin dönüşümü için 3 saatlik katı hal reaksiyonun yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

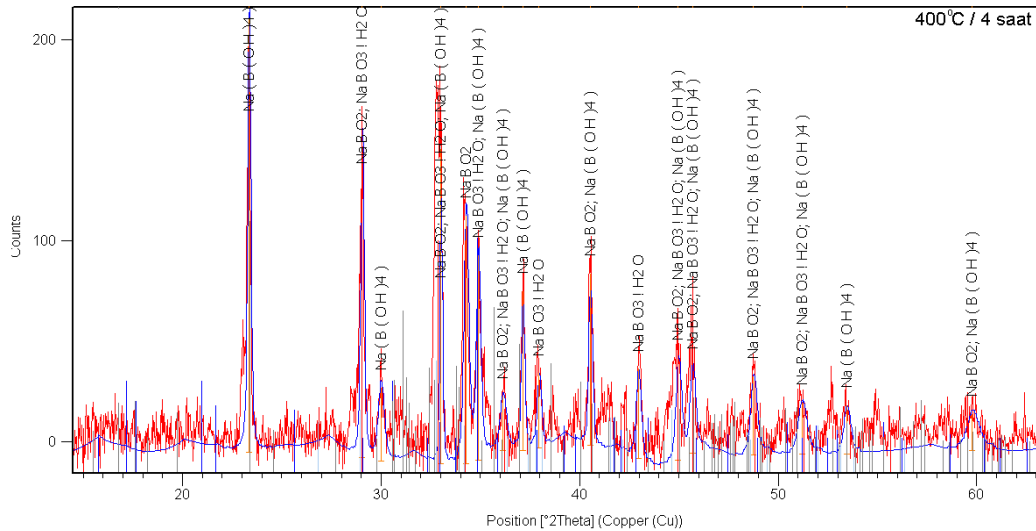
Şekil 7.45’te 4 saatlik katı hal reaksiyon ürünün XRD paterni verilmektedir. Ürün içerisinde NaBO₂’nin yanında hidrat ve hidroksi fazların varlığı tespit edilmiştir. NaBO₂ kristalinin karakteristik pikleri 29.99° (%16.81), 33.01° (%72.51) ve 34.88 (%47.27) olarak belirlenmiştir. NaBO₂ dönüşümü tam olarak gerçekleşmediğinden dolayı 4 saatlik katı hal reaksiyon süresinin yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 7.46’da 5 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. Katı hal reaksiyonu 400°C’de gerçekleştirildiğine ana fazın NaBO₂ olduğu

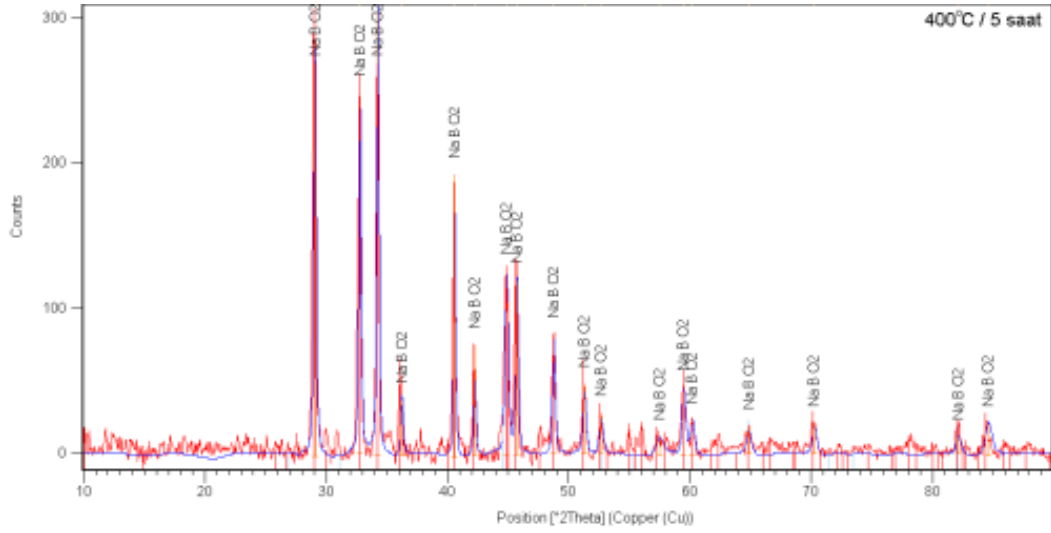
belirlenmiştir. NaBO_2 rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 34.21° (%100), 29.07° (%89) ve 32.77° (%81) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Bununla beraber, hidroksi ve hidrat gibi ikincil fazlara ait difraksiyon pikleri tespit edilmemiştir (Çizelge 7. 12). Sonuç olarak, KT_{230} sodyum borat bileşiğinin ana hammadde olarak kullanıldığı katı hal temeli NaBO_2 üretiminin reaksiyon süresi 5 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. 44 SMB_{KT} ürününün XRD paterni (400°C ve 3 saat)



Şekil 7. 45 SMB_{KT} ürününün XRD paterni (400°C ve 4 saat)

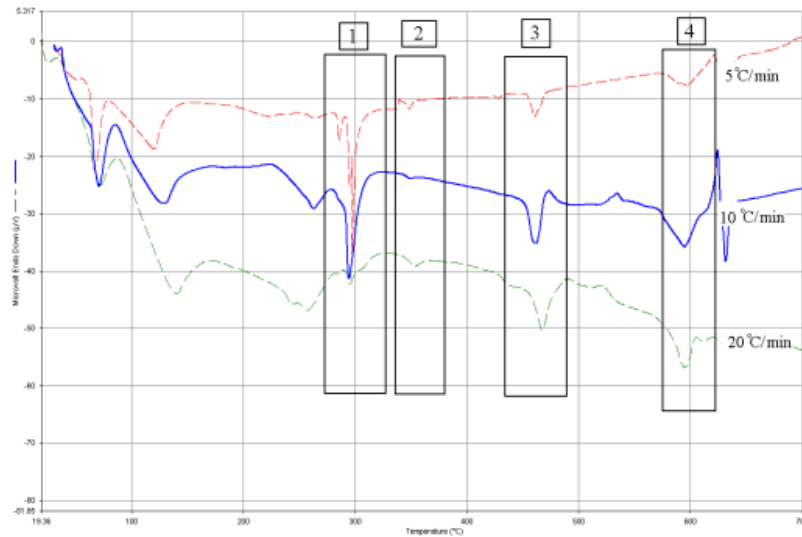


Şekil 7. 46 SMB_{KT} ürününün XRD paterni (400°C ve 5 saat)

Sonuç olarak, KT₂₃₀ sodyum borat bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı hal temelli NaBO₂ üretim parametreleri 400°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir.

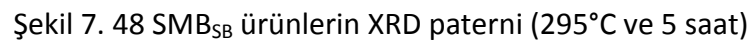
7.3.1.2 Susuz Borakstan NaBO₂ Üretim Mekanizmasının İncelenmesi

SB borat bileşiğinden NaBO₂ üretim mekanizmasının belirlenebilmesi amacıyla öncelikle, Eşitlik 6.2’de verilmekte olan stokiyometrik oranlar göz önünde bulundurularak hazırlanan Na₂B₄O₇:NaOH karışımının 700°C’ye kadar DTA/TG analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7. 47).



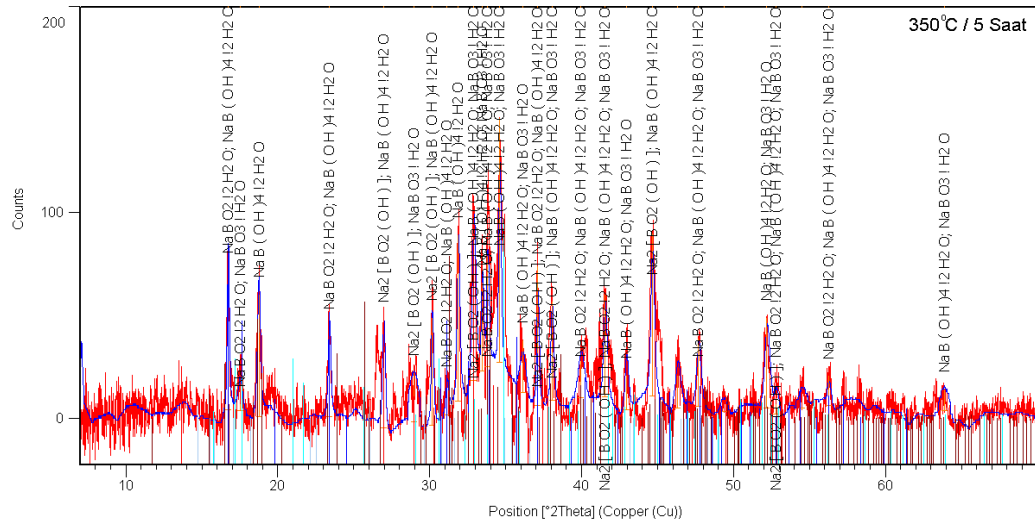
Şekil 7. 47 Na₂B₄O₇:NaOH karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Şekil 7.48’de 295°C ve 5 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. 295°C’de ana girdiler SB ve NaOH’un etkileşmeye başladığı ve birçok farklı kristal yapıda sodyum bor hidroksit ve sodyum bor hidroksit hidrat fazları belirlenmiştir. 295°C’de NaBO_2 fazına ait herhangi bir difraksiyon piki tespit edilmemiştir.

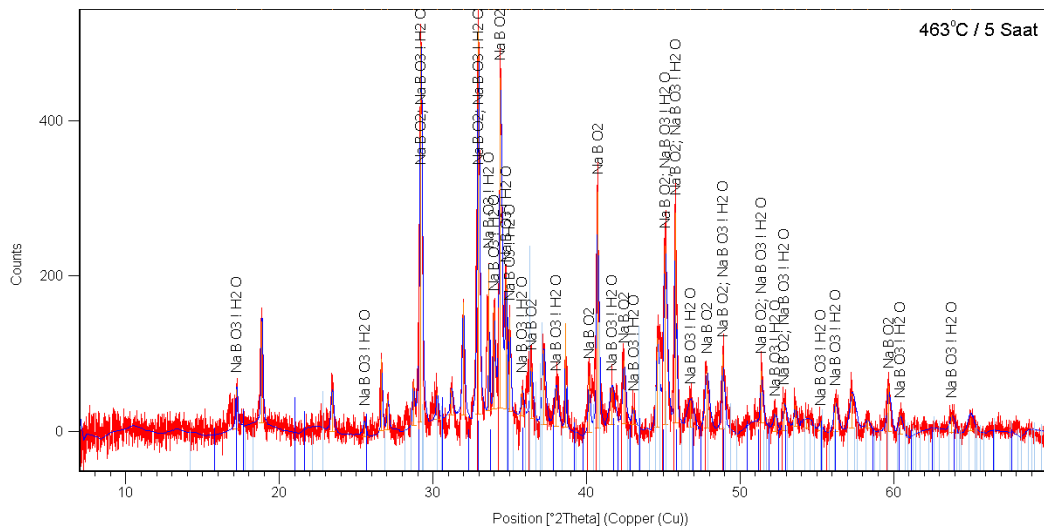


Şekil 7.50’de 463°C ve 5 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. XRD paterni incelendiğinde NaBO₂ kristal fazına ait difraksiyon

pikleri belirlenmiştir. NaBO_2 rombohedral kristal sistemli fazın karakteristik pikleri 34.21° (%100), 29.07° (%89) ve 32.77° (%81) 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Ancak sodyum borat hidrat yapısının ikincil faz olarak yer aldığı görüldüğünden dolayı bu sıcaklıkta tam dönüşüm verimi elde edilmemiştir.

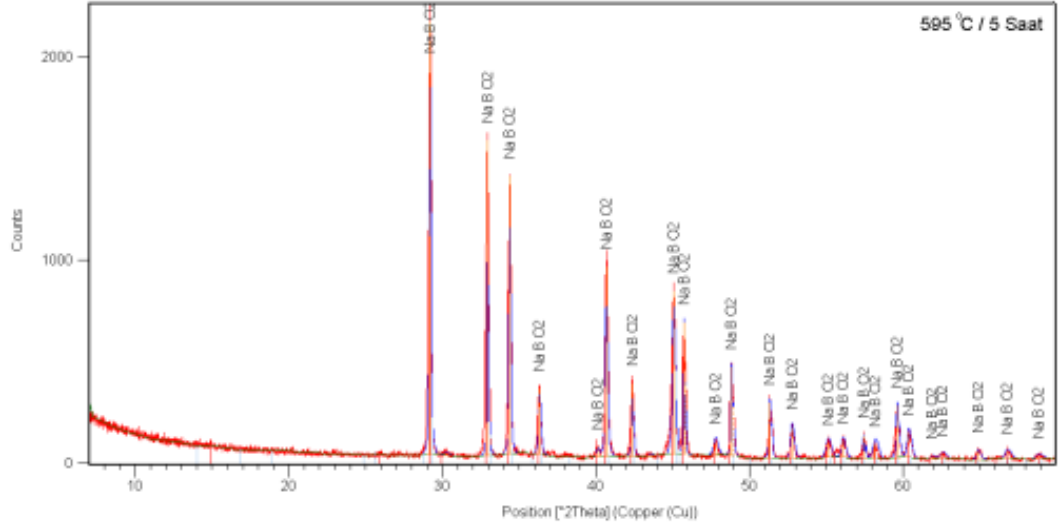


Şekil 7. 49 SMB_{SB} ürünlerin XRD paterni (350°C ve 5 saat)



Şekil 7. 50 SMB_{SB} ürünlerin XRD paterni (463°C ve 5 saat)

Şekil 7.51’de 595°C ve 5 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. Kristal yapının tamamen susuz NaBO₂ yapısına dönüştüğü belirlenmiştir. İkincil fazlara ait difraksiyon pikleri tespit edilmemiştir. Rombohedral fazın karakteristik pikleri 29.131° (%100), 32.853° (%75) ve 34.277° (%75) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.



Şekil 7. 51 SMB_{SB} ürünlerin XRD paterni (595°C ve 5 saat)

Çizelge 7. 13 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SMB_{SB} ürünlerin kristal fazları

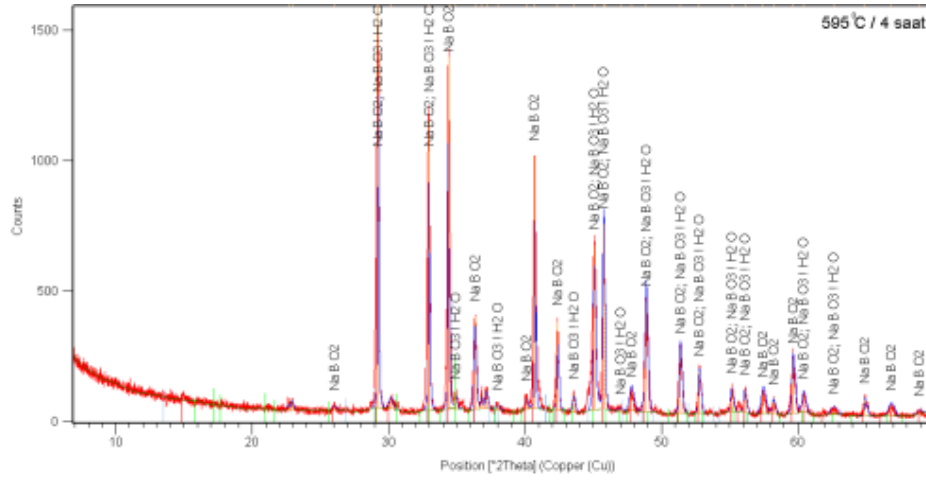
SICAKLIK (°C)	KRİSTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
295	Sodium Boron Hydroxide	Na(B(OH) ₄)	01-081-1512
	Sodium Borate Hydroxide	Na ₂ (B ₄ O ₆ (OH) ₂)	00-030-1162
	Sodium Borate Hydrate	NaBO ₃ .2H ₂ O	00-001-0222
	Sodium Borate Hydrate	Na ₂ (BO ₂ (OH))	00-034-0259
350	Sodium Borate Hydrate	NaB(OH) ₄ .2H ₂ O	01-076-0756
	Sodium Borate Hydrate	NaBO ₂ .H ₂ O	00-006-0122
	Sodium Borate Hydrate	Na ₂ [BO ₂ (OH)]	00-034-0259
	Sodium Borate Hydrate	NaBO ₃ .H ₂ O	00-007-0413
463	Sodium Borate	NaBO ₂	00-037-0115
	Sodium Borate Hydrate	NaBO ₃ .H ₂ O	00-007-0413
595	Sodium Borate	NaBO ₂	00-032-1046

Farklı sürelerde elde edilen SMB_{SB} ürünlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve kristal faz tanımlamaları yapılarak NaBO_2 üretimi için en uygun reaksiyon süresi belirlenmiştir (Çizelge 7. 14). Şekil 7.52’de 595°C ve 3 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. Ürün içerisinde, iki farklı kristal yapıda sodyum borat hidrat fazları belirlenmiştir. 3 saatlik reaksiyon sonunda 2 mol su içeren NaBO_2 fazına ait difraksiyon pikleri tespit edilmiştir. Ürün içerisinde susuz NaBO_2 ’nin bulunmadığı sonucuna ulaşılmıştır.



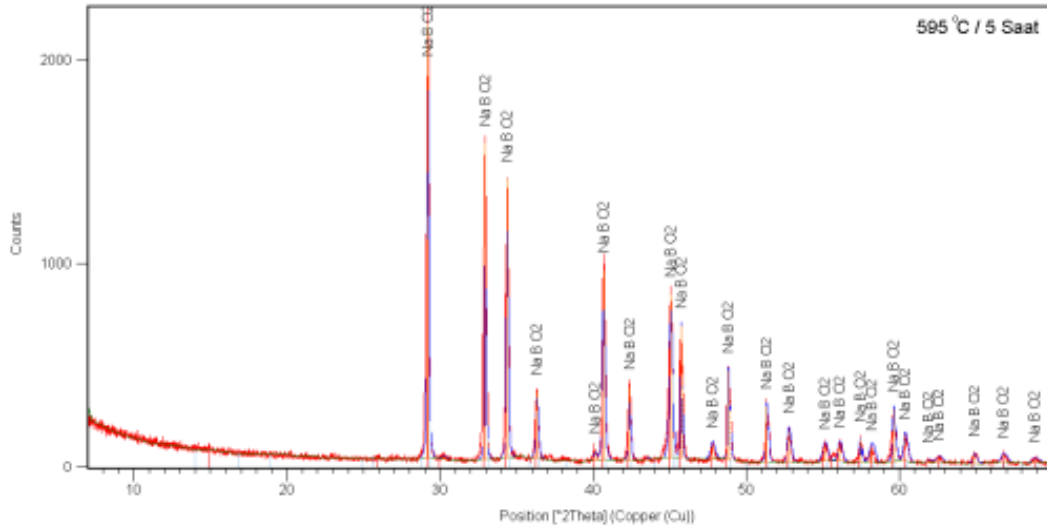
95

görüldüğünden dolayı bu sıcaklıkta tam dönüşüm verimi elde edilmemiştir. 4 saatlik reaksiyon süresinin yetersiz olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.53 SMB_{SB} ürününün XRD paterni (595°C ve 4 saat)

Şekil 7.54’de 595°C ve 5 saatlik katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD paterni verilmektedir. Kristal yapının tamamen susuz NaBO₂ yapısına dönüştüğü belirlenmiştir. İkincil fazlara ait difraksiyon pikleri tespit edilmemiştir. Rombohedral fazın karakteristik pikleri 29.131° (%100), 32.853° (%75) ve 34.277° (%75) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.



Şekil 7. 54 SMB_{SB} ürününün XRD paterni (595°C ve 5 saat)

Çizelge 7. 14 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{SB} ürünlerin kristal fazları

SÜRE (SAAT)	KRISTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
5	Sodium borate	NaBO ₂	00-032-1046
4	Sodium borate	NaBO ₂	00-032-1046
	Sodium borate hydride	NaBO ₃ .2H ₂ O	00-007-0413
3	Sodium borate hydride	NaBO ₃ .2H ₂ O	00-006-0122
	Sodium borate hydride	NaBO ₂ .2H ₂ O	00-007-0413

Sonuç olarak, XRD paternleri ve kristal faz sonuçları incelendiğinde, 3 saatlik reaksiyon sonunda NaBO₂ üretiminin gerçekleşmediği ve ana fazın sodyum bor hidrat olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin 1 saat artışı ile NaBO₂ fazı oluşmakta ancak kristal yapıda halen sodyum bor hidrat ikincil fazın varlığı devam etmektedir. 5 saatlik katı hal reaksiyonu ile NaBO₂ fazına dönüşüm tamamen gerçekleşmiştir.

Katı hal sentez yöntem mekanizması, KT₂₃₀ ve SB olmak üzere farklı kompozisyonlardaki borat bileşikler kullanılarak incelenmiştir. Tüm sonuçlar neticesinde katı hal üretim mekanizması aydınlatılmıştır. Katı hal üretim mekanizmasının incelendiğinde, NaBO₂ üretiminin 5 saatte gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak kullanılan sodyum borat bileşiğinin kompozisyonuna bağlı olarak sentez sıcaklığı değişmektedir. Borat yapısındaki su moleküllerinin varlığının sentez sıcaklığını düşürdüğü ve katı parçacıkların daha düşük sıcaklıklarda etkileştiği belirlenmiştir. SB bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı yöntemde sentez sıcaklığı 595°C iken KT₂₃₀ bileşiğinde ise 400°C'dir. Bununla beraber, 200°C altındaki sıcaklıklarda ise sodyum metaborat yapısının oluşmadığı hidroksi fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile hidroksi fazlarının yerini hidrat yapısı almakta ve yüksek sıcaklıkta metaborat yapısı oluşmaktadır.

7.3.2 Mikrodalga Enerjili Üretim Mekanizması

Mikrodalga enerjili NaBO_2 üretim mekanizması, BDH sodyum borat bileşiği kullanılarak incelenmiştir. BDH borat bileşiği elde edilen ürünler SMB_{BDH} olarak kodlanmıştır.

7.3.2.1 Mikrodalga Güç Seviyesinin Üretim Mekanizmasına Etkisi

Mikrodalga güç seviyesinin NaBO_2 üretim mekanizmasına etkisinin belirlendiği çalışmalarda reaksiyon süresi 1 dakika olacak şekilde sabit tutulmuştur. 90, 270, 360 Watt olmak üzere farklı mikrodalga güç seviyelerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. 1 dakikalık reaksiyonlar sonunda elde edilen SMB_{BDH} numunelerin XRD paternleri Şekil 7.55'te verilmektedir. X'Pert Pro yazılım programı kullanılarak faz tanımlamaları yapılmıştır (Çizelge 7.15).

Çizelge 7. 15'da verilmekte olan kristal faz sonuçları incelendiğinde 90 Watt enerji seviyesinde gerçekleşen üretim sonunda kristal yapıda; hidroksi ve hidroksi hidrat fazları belirlenmiştir. NaBO_2 yapısı ise 270 Watt enerji seviyesindeki üretimde oluşmuştur.. 360 Watt enerji seviyesinde elde edilen ürünün amorf yapılı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, mikrodalga enerjili üretim yönteminde NaBO_2 yapısının oluştuğu enerji seviyesinin 270 watt olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ürün sodyum metaborat 2-hidrat kristal yapıya ve $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formüle sahiptir.

Çizelge 7. 15 Farklı mikrodalga güç seviyesinde elde edilen SMB_{BDH} kristal fazları

GÜÇ (W)	KRİSTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
90	Sodium Boron Hydroxide	$\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$	01-081-1512
	Sodium Borate Hydroxide Hydrate	$\text{Na}_2(\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	01-075-1102
270	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodium Borate Hydrate	00-006-0122
360	Amorf		

7.3.2.2 Reaksiyon Süresinin Üretim Mekanizmasına Etkisi

Mikrodalga enerji seviyesinin belirlenmesi sonrası, sürenin mekanizma üzerine sürenin etkisinin araştırılması için 1, 2 ve 5 dakikalık denemeler gerçekleştirilmiştir. 270 Watt güç seviyesinde 1, 2 ve 5 dakikalık reaksiyonlar sonunda elde edilen SMB_{BDH} numunelerin XRD paternleri Şekil 7.56 verilmektedir.

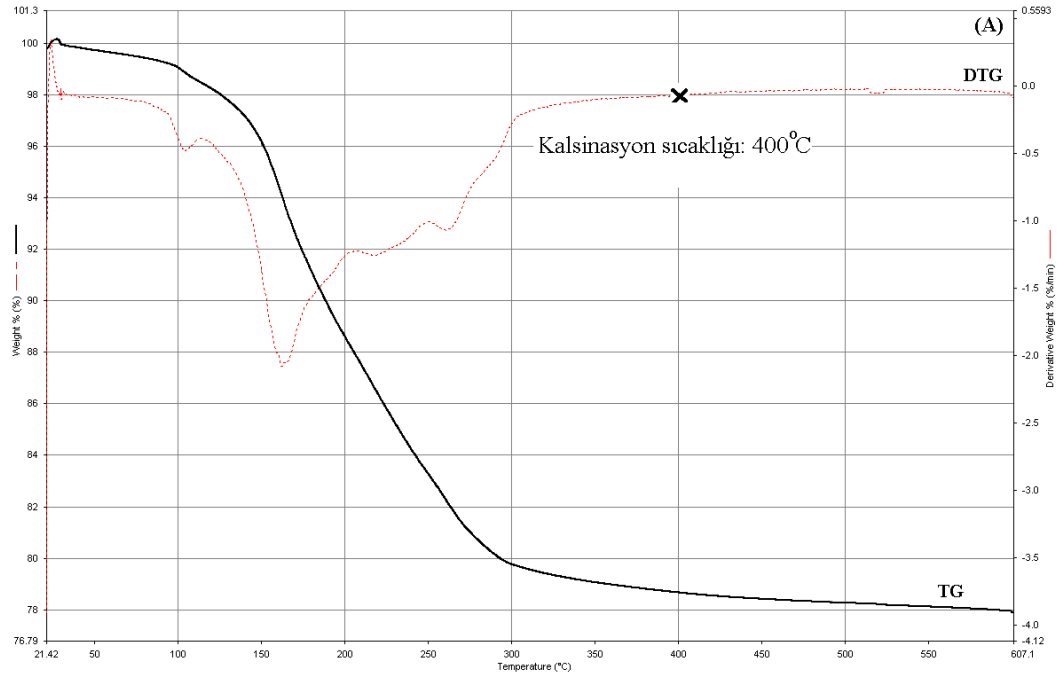
1 dakikalık üretim sonunda ürünün sodyum metaborat 2-hidrat ($NaBO_2 \cdot 2H_2O$, PDF: 00-006-0122) olduğu belirlenmiştir. 2 ve 5 dakikalık üretimler sonunda elde edilen ürünlerin XRD paterni incelendiğinde pik şiddetlerin çok azaldığı ve yapının amorf yapıya dönüşmeye başladığı belirlenmiştir (Çizelge 7. 16).

Sonuç olarak, mikrodalga enerjili gerçekleştirilen $NaBO_2$ üretiminin en uygun parametreleri 270 Watt ve 1 dakika olarak belirlenmiştir. Ancak elde edilen ürün susuz formda olmaması ve 2 mol H_2O içermesi sebebiyle kalsinasyon işleminin uygulanması gerekmektedir.

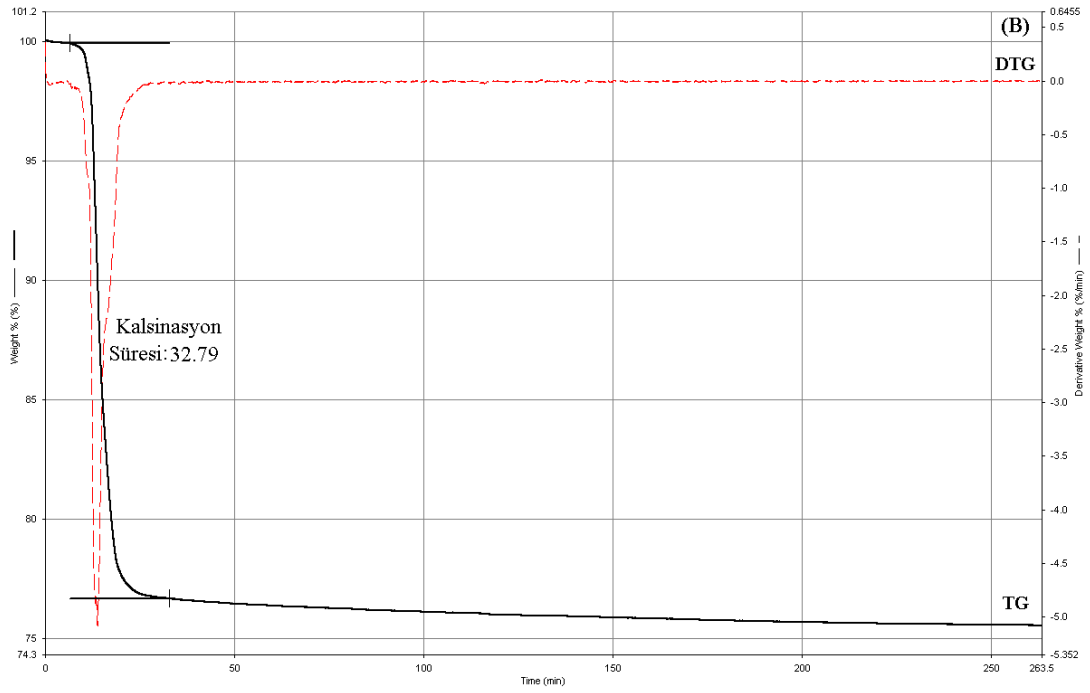
Çizelge 7. 16 Farklı sürelerde elde edilen SMB_{BDH} kristal faz sonuçları

SÜRE (DK)	KRİSTAL FAZ	KİMYASAL FORMÜL	PDF NO
1	Sodium Borate Hydrate	$NaBO_2 \cdot 2H_2O$	00-006-0122
2	Amorf		
5	Amorf		

Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için izotermal ve dinamik ısıtma koşullarında termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma modellerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 7.57’de verilmektedir.



(a)

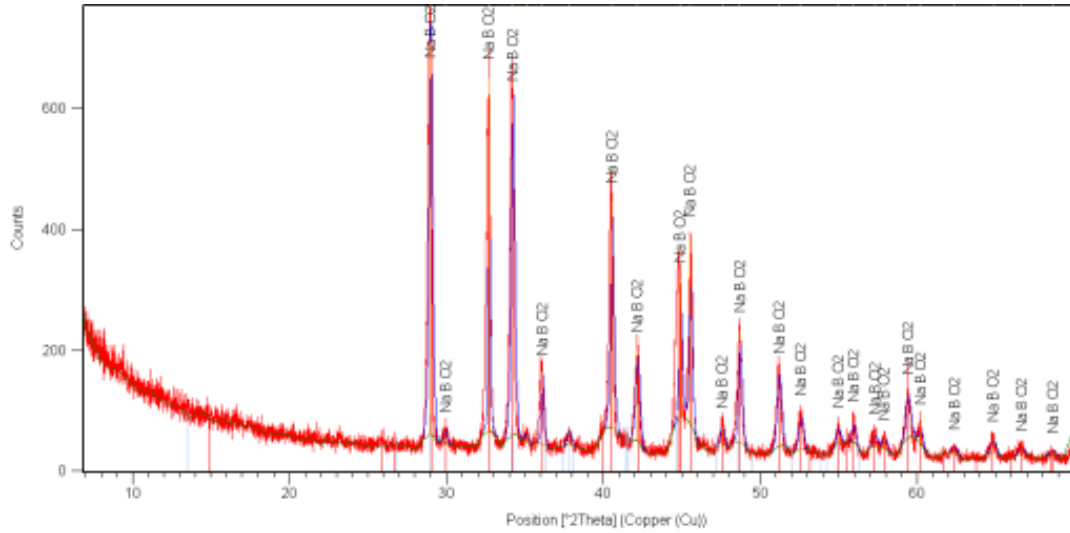


(b)

Şekil 7. 57 Farklı ısıtma modellerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri (a) non-izotermal, (b) izotermal

20°C–600°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, kalsinasyon sıcaklığı 400°C olarak belirlenmiştir.

Izotermal analiz sonunda ise 400°C'deki kalsinasyon süresi 32.79 dakika olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık fırınında 33 dakika boyunca 400°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen ürünün XRD analizi gerçekleştirilmiş ve yapının susuz NaBO₂'ye (PDF: 01-076-0750) dönüştüğü belirlenmiştir (Şekil 7.58).



Şekil 7. 58 SMB_{BDH}'ın (270 Watt ve 1 dak) kalsinasyon sonrası XRD paterni

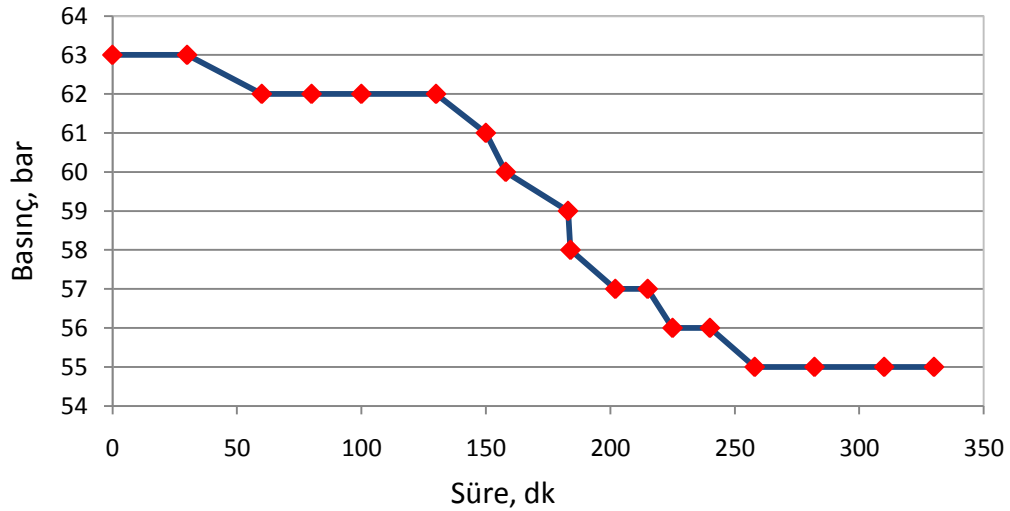
7.4 Sodyum Borhidrür Üretimi

Tez çalışmasının son bölümde H₂ depolama ortamı olarak kullanılacak NaBH₄'ün termokimyasal üretimi gerçekleştirilmiş ve üretim mekanizması incelenmiştir. Termokimyasal reaksiyonlarda sıcaklık değerlerinde $\pm 2^\circ\text{C}$ ve basınç değerlerinde ± 1 bar'lık işletim farkları gözlemlenmiştir. İşletim farklarındaki bu küçük değişimler NaBH₄ üretim verimini etkilememektedir.

7.4.1 Termokimyasal Üretimi Prosesi (400°C ve 63 bar)

400°C'de 63 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı NaBH₄ üretim prosesinin, reaksiyon süresince basınç değerlerinin değişimi takip edilmiş ve süre-basınç grafiği oluşturulmuştur. Şekil 7.59'da 400°C'de ve 63 bar koşullarındaki termokimyasal üretim prosesinin sıcaklık-basınç değişim grafiği verilmektedir. Reaksiyon başlangıcından itibaren yaklaşık olarak ilk 30 dakika boyunca basınç sabit kalmış ve 1 saat sonunda 62 bara düşmüştür. 70 dakika boyunca 62 bara sabit kalan iç

basınç 150 dakika sonunda 55 bara kadar düşmüştür. 250 dakika sonunda H₂ gazının basıncı 55 bara sabit kalmıştır.

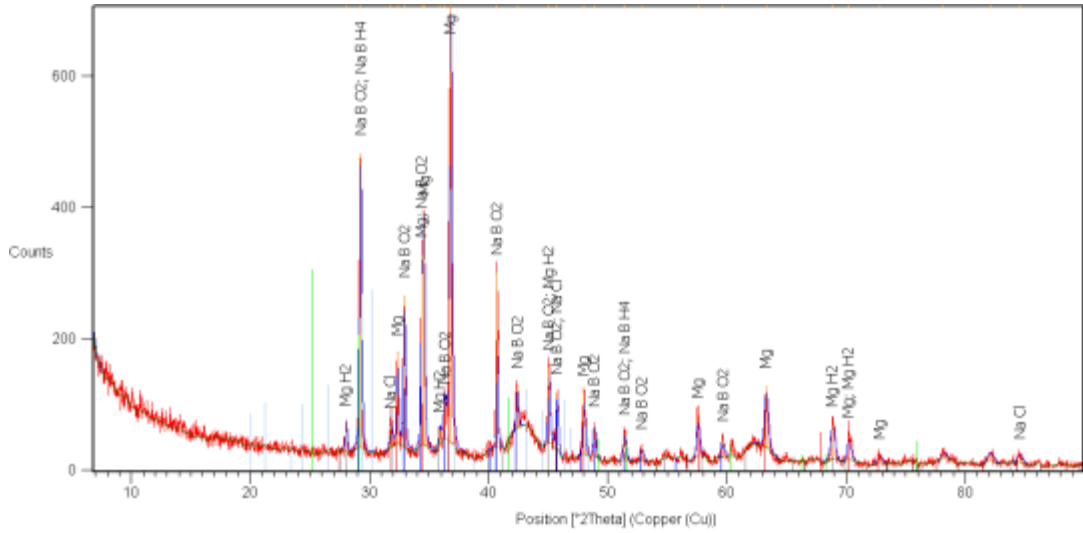


Şekil 7. 59 Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (400°C ve 63 bar)

330 dakika sonunda reaksiyon ürününün H₂ atmosferinde soğutulmasından sonra reaktörden alınan toz numunenin 0°–90° difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.60’da verilen XRD paternine göre reaksiyon karışımı NaBH₄ (PDF: 00-038-1022), NaCl (PDF: 01-088-2300), MgH₂ (PDF: 01-072-1687), Mg (PDF:00-001-1141) ve NaBO₂ (PDF: 00-037-0115)’den oluşmaktadır.

XRD analiz sonuçları incelendiğinde; NaBH₄ üretiminde kullanılan Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit yapısındaki NaCl’nin reaksiyona girmeden ve bozunmadan çıkış ürününü içinde yer aldığı ve bor kaynağı olarak kullanılan NaBO₂’nin de proses çıkış ürününde yer aldığı görülmektedir.

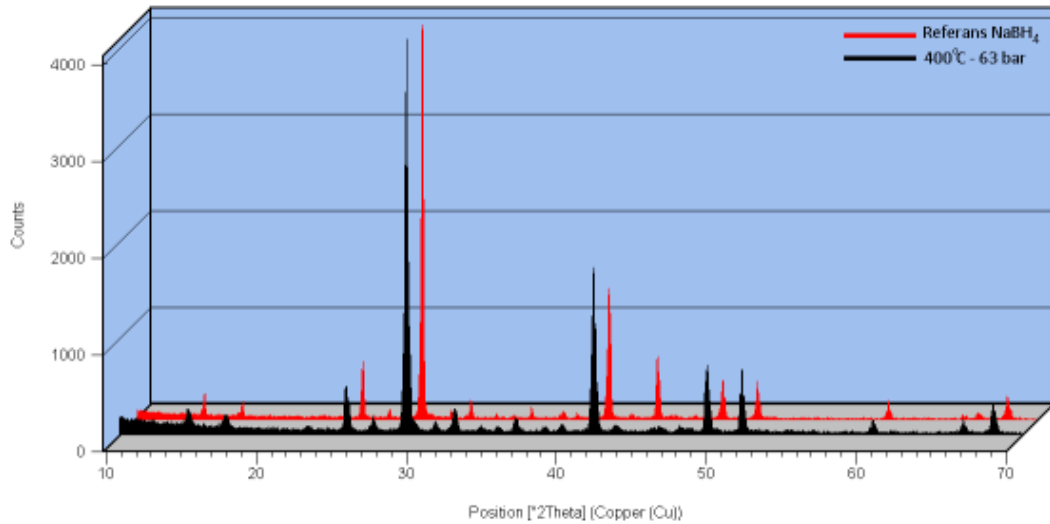
Çıkış ürünündeki MgH₂’nin varlığı Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitinin termokimyasal reaksiyon esnasında ortamdaki H₂’nin absorplayarak hidrüre dönüştüğünü göstermektedir. Bu durum; reaksiyon esnasındaki 8 barlık basınç düşüşüne açıklık getirmektedir. Ortamdaki hidrojenin Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti tarafından absorplanması NaBH₄ üretim veriminin düşüşüne, NaBO₂ ve hidrürlenmeyen Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitinin reaksiyona girmeden çıkış ürününde yer almasına neden olmuştur.



Şekil 7. 60 Termokimyasal proses çıkış ürününün XRD paterni (400°C ve 63 bar)

Reaksiyon karışımından NaBH_4 , NH_3 ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Elde edilen ürünün XRD analizi yapılmış ve kristal yapının tamamen NaBH_4 (PDF:00-009-0386)'e ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.61). Referans NaBH_4 'e ait karşılaştırmalı XRD paternleri incelendiğinde karakteristik piklerin aynı difraksiyon açılarında olduğu görülmektedir. Ana ürünün %100'lük piki 28.9483° difraksiyon açısında oluşmuştur.

Ayırma sonunda elde edilen ana ürünün rengi beyazdır ve NaBH_4 'ün karakteristik kokusunu taşımaktadır. Elde edilen NaBH_4 miktarı belirlenerek NaBH_4 üretim verimi %65 olarak hesaplanmıştır.

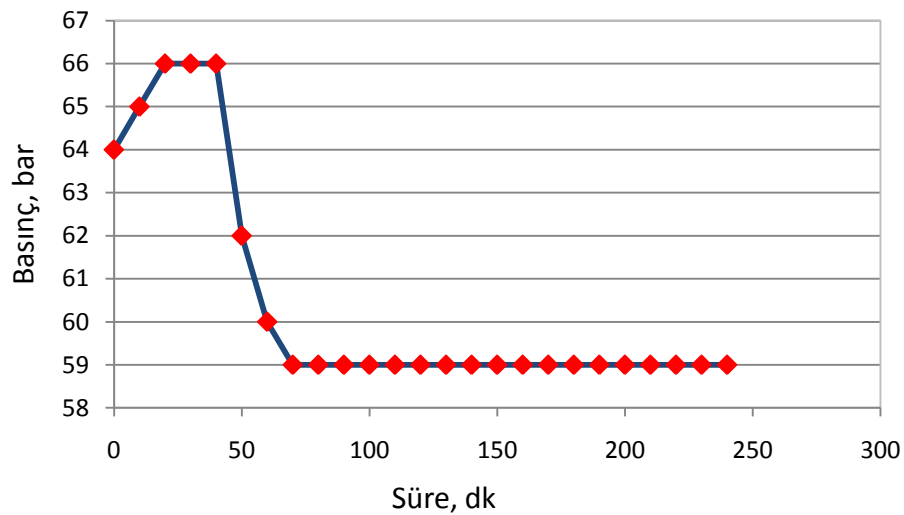


Şekil 7. 61 Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (400°C ve 63 bar)

7.4.2 Termokimyasal Üretimi Prosesi (440°C ve 64 bar)

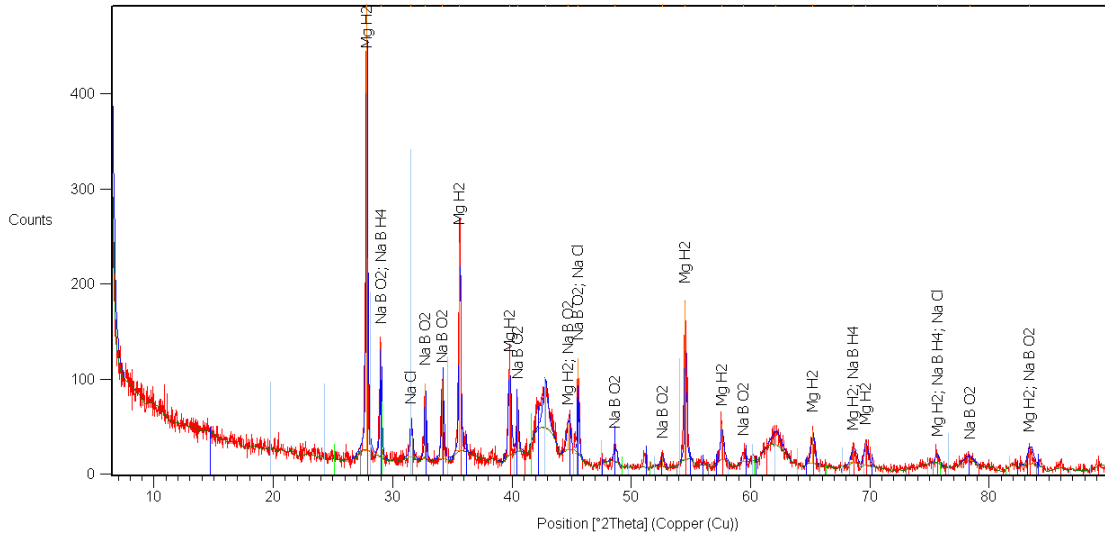
440°C’de ve 64 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin, reaksiyon süresince basınç değerlerinin değişimi takip edilmiş ve süre-basınç grafiği oluşturulmuştur.

Şekil 7.62’te verilmekte olan 440°C’de ve 64 bar koşullarındaki termokimyasal üretim prosesinin süre-basınç değişim grafiği incelendiğinde; reaksiyon başlangıcından itibaren yaklaşık olarak ilk 20 dakika sonunda, ortam sıcaklığının artması sebebiyle iç basınçta 2 atm’lik bir artış gözlenmiştir. Ancak, reaksiyon sıcaklığının 440°C’ye ulaştığı noktada basınç 66 barda 10 dakika boyunca sabit kalmıştır. 50 dakika sonunda termokimyasal reaksiyon başlamış ve iç basınç hızla 59 bara kadar düşmüştür. 50 dakika sonunda H_2 gazının basıncı 200 dakika boyunca sabit kalmıştır.



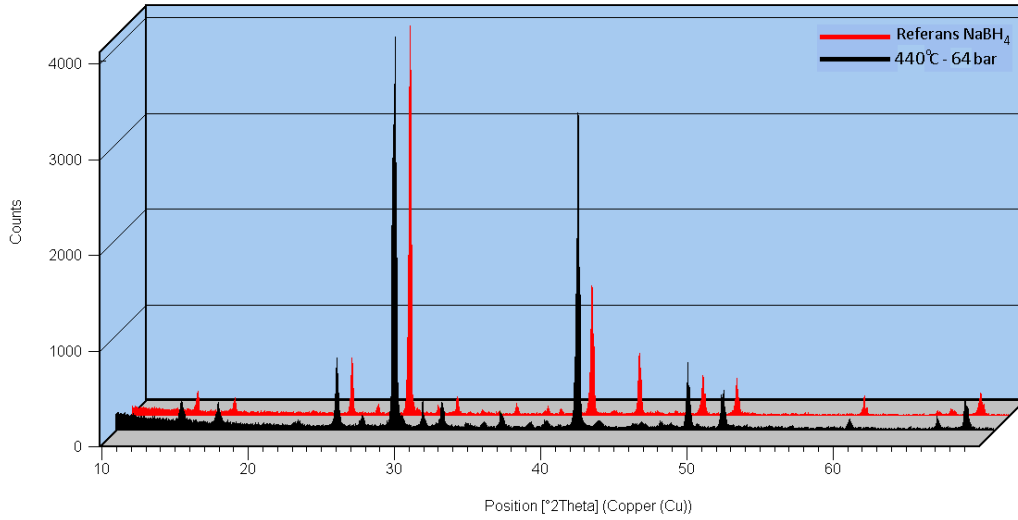
Şekil 7. 62 Termokimyasal üretim prosesinin basınç değişimi (440°C ve 64 bar)

440°C’de ve 64 bar termokimyasal üretimi prosesi çıkış ürününün XRD paterni Şekil 7.63’te verilmektedir. Reaksiyon proses çıkış ürünü NaBH_4 (PDF: 01-078-0544), NaCl (PDF: 00-005-0628), MgH_2 (PDF: 01-074-0934) ve NaBO_2 (PDF: 00-012-0492)’den oluşmaktadır. 400°C–63 bar koşullarındaki XRD analizi sonucu ile karşılaştırıldığında yapıda Mg olmadığı dikkat çekmektedir. Sıcaklık artışı ile ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin tamamen hidrülendiği ancak NaBH_4 üretim verimine pozitif bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 7. 63 Termokimyasal prosesi çıkış ürünü XRD paterni (440°C ve 64 bar)

Reaksiyon karışımından NaBH_4 ; NH_3 ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Elde edilen ürünün XRD analizi yapılmış ve kristal yapının tamamen NaBH_4 (PDF:00-009-0386)'e ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.64). Referans NaBH_4 'e ait karşılaştırmalı XRD paternleri incelendiğinde karakteristik piklerin aynı difraksiyon açılarında oluştuğu görülmektedir. Ana ürünün %100'lük piki 28.9784° difraksiyon açısında oluşmuştur.



Şekil 7. 64 Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (440°C ve 64 bar)

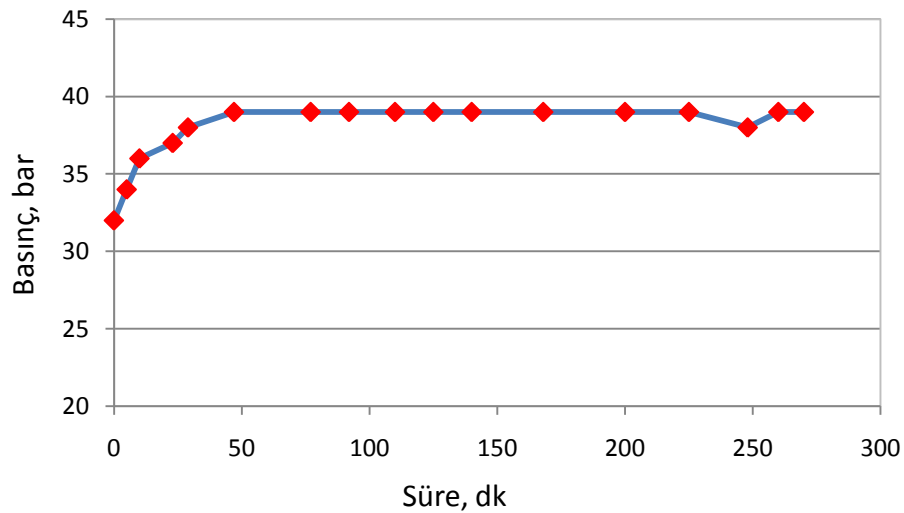
Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı termokimyasal reaksiyonlardaki NaBH_4 üretim verimi %64-65 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda ortamdaki H_2 'nin Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti tarafından absorplandığı ve MgH_2 'e dönüştüğü

belirlenmiştir. NaBH_4 veriminin düşük olmasının sebebi prosesi kontrol eden reaksiyon hidrürlenme reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

7.4.3 Termokimyasal Üretimi Prosesi (450°C ve 32 bar)

Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı termokimyasal proselerde NaBH_4 veriminin düşük olması nedeniyle bu üretim prosesinde Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürü kullanılmıştır.

Şekil 7.65'te 450°C'de ve 32 bar koşullarındaki termokimyasal üretim prosesinin basınç değişim grafiği verilmektedir. Reaksiyon başlangıcından itibaren H_2 basıncı yavaş yavaş artmaya başlamış ve yaklaşık 50 dakika sonunda iç basınç 39 bara ulaşmıştır. Reaksiyon süresi boyunca basınç değişimi gözlenmemiş ve sabit kalmıştır.

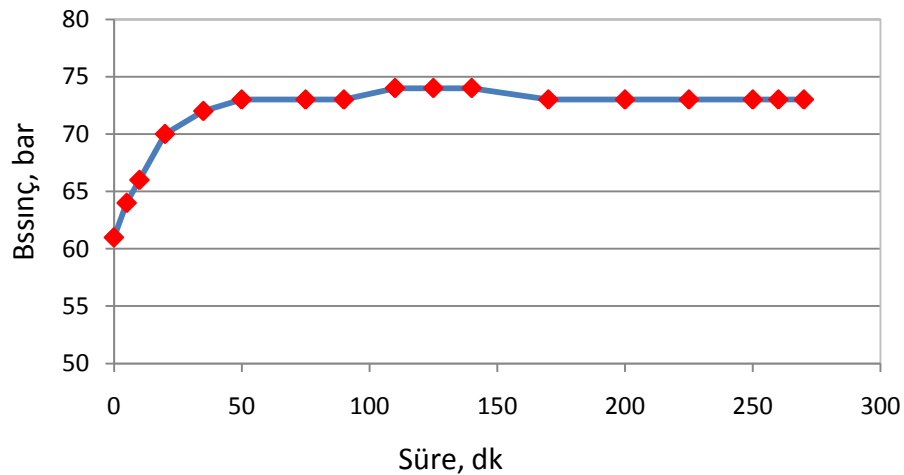


Şekil 7. 65 Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (450°C ve 32 bar)

450°C'de ve 32 bar termokimyasal üretimi prosesi çıkış ürününün XRD paterni Şekil 7.66'da verilmektedir. Reaksiyon proses çıkış ürünü NaBH_4 (PDF: 01-075-0208), NaCl (PDF: 00-001-0993), NaBO_2 (PDF: 00-012-0492) ve MgO (PDF:03-065-0476)'den oluşmaktadır. Bununla beraber, çıkış ürününde Mg ve/veya MgH_2 fazları bulunmamaktadır. Kristal yapıda tespit edilen yan ürün MgO varlığı, NaBH_4 üretimi esnasında NaBO_2 yapısındaki oksijenin aktif Mg yüzeyine transferi sonucunda oluşması ile açıklanabilir (Suda vd. [111]).

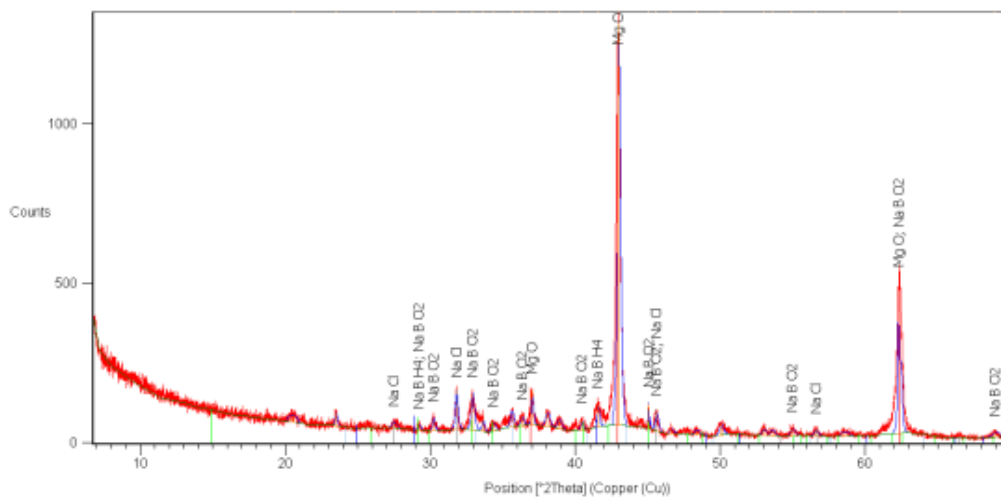
7.4.4 Termokimyasal Üretimi Prosesi (470°C ve 60 bar)

Şekil 7.68’da 470°C’de ve 60 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürünün kullanıldığı termokimyasal üretim prosesinin basınç değişim grafiği verilmektedir. Reaksiyon başlangıcından itibaren H₂ basıncı yavaş yavaş artmaya başlamış ve yaklaşık 110 dakika sonunda iç basınç 74 bara ulaşmıştır. Reaksiyon süresi boyunca basınç değişimi gözlenmemiş ve sabit kalmıştır.



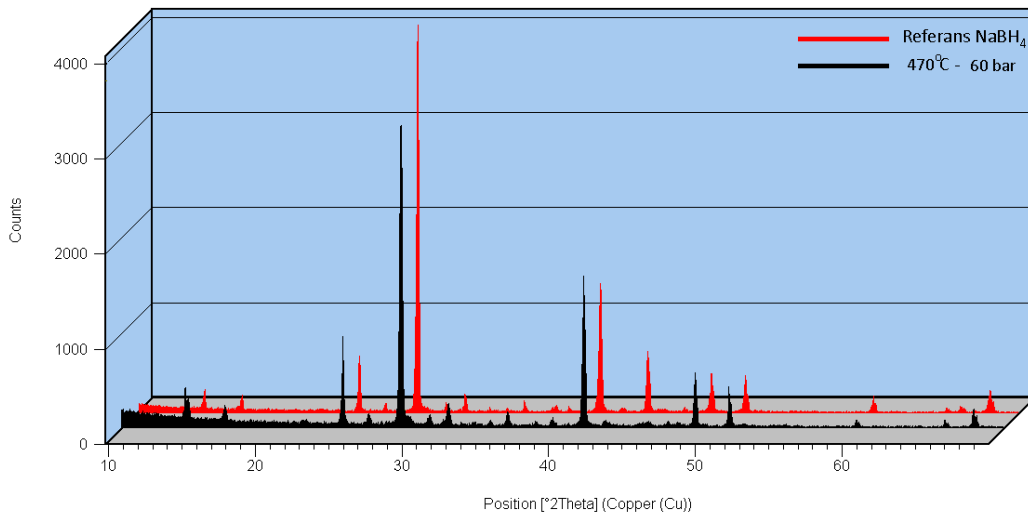
Şekil 7. 68 Termokimyasal üretimi prosesinin basınç değişimi (470°C ve 60 bar)

470°C'de ve 60 bar termokimyasal üretimi prosesi çıkış ürününün XRD paterni Şekil 7.69 verilmektedir.



Şekil 7. 69 Termokimyasal prosesi çıkış ürünü (470°C ve 60 bar)

XRD analiz sonuçlarına göre reaksiyon proses çıkış ürünü NaBH_4 (PDF: 01-078-0544), NaCl (PDF: 01-088-2300), dönüşmeyen NaBO_2 (PDF: 00-032-1046) ve yan ürün MgO (PDF: 01-087-0652)'den oluşmaktadır. Reaksiyon karışımından NaBH_4 ; NH_3 ile ekstrakte edilerek ayrılan ürünün NaBH_4 (PDF: 01-074-1891) olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.70). Ana ürünün %100'lük piki 28.8747° difraksiyon açısında oluşmuştur. 470°C 'de ve 60 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürünün kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin üretim verimi %93 olarak hesaplanmıştır. Basınç artışı NaBH_4 üretim veriminde artışa sebep olmuştur.



Şekil 7. 70 Termokimyasal proses ana ürününün XRD paterni (470°C ve 60 bar)

Dört farklı termokimyasal üretim mekanizması incelendiğinde Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı proseste maksimum üretim verimi %65, Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürün kullanıldığı proseste ise %93 maksimum NaBH_4 üretim verimine ulaşılmıştır. Saf Mg yerine atık Mg kullanımı ile daha ılıman reaksiyon koşulları altında, NaBH_4 üretiminde %93'lük yüksek verimi elde edilerek rekabet edebilir, gelecek vaat eden ve alternatif termokimyasal proses geliştirilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bugüne kadar atık Mg talaşın, Mg kaynağı olarak MgH_2 ve $NaBH_4$ üretiminde kullanımı ile ilgili hidrojen enerji sektöründe gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında atık Mg talaşın hidrojen sektöründe değerlendirilmesi gerçekleştirilerek, hidrojen enerjisi uygulamalarıyla ilgili yapılan araştırmalara büyük bir katkısı sağlamış ve farklı bir bakış açısı getirmiştir. Bununla beraber, metal boratlar sınıfında yer alan $NaBO_2$ 'nin literatürde mevcut olmayan katı hal ve mikrodalga üretimleri gerçekleştirilerek bilim dünyası ve sanayi uygulamaları için yeni metotlar olarak sunulmuştur.

Tez çalışması sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Altın fabrikasından temin edilen atık Mg-talaşın ana fazların ve içeriklerin %94.7 Mg ve %5.3 Al olduğu belirlenmiştir,
- Atık Mg-talaşı eser miktarda Zn, Mn, Ca, Cr, S, Fe, Cu, Ni, Co, Ti, V, Ag, Zn, Pt, Cd, Si, V, Sn elementleri içermektedir,
- Katalizör etkisi gösteren Al, Ag, Ti, Cr, Fe, Co, Mn, Zn, Cu metallerin varlığı sebebiyle atık Mg'a pahalı ve değerli metallerin eklenerek alışımlandırma tekniğinin uygulanmasına gerek olmadığı görülmüştür,
- Atık Mg-talaşı içerisinde elementlerin dağılımının homojen olmadığı tespit edilmiştir,
- Atık Mg-talaşın BET yüzey alanı $0.08 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak hesaplanmıştır,

- Atık Mg-talaşın erimeye başladığı sıcaklık 405°C olarak belirlenmiştir,
- Atık Mg-talaşın karakterizasyon analizleri neticesine “Mg-Al içerikli intermetalik malzeme” olarak adlandırılmıştır,
- 70:1 (bilya:toz,ağ.) oranında 3 saatlik mekanik öğütme sonunda atık-Mg numunesinin talaş formunu hala koruduğu tespit edilmiştir,
- 70:1 (bilya:toz, ağ.) oranında 6, 9, 15 ve 30 saatlik mekanik öğütmeler sonunda kristal boyutta azalma ve kafes deforomasyonunda artışlar belirlenmiştir,
- 6, 9, 15 ve 30 saatlik mekanik öğütmeler sonunda uygulanması gereken öğütme süresinin 15 saat olduğu görülmüştür,
- 15 saatlik öğütme sonunda kristal boyut 28.46 nm, parçaçık boyutu 12.28 μm olarak tespit edilmiştir,
- Atık Mg-talaşın teorik hidrojen depolama kapasitesi %4.70 (ağ.) olarak hesaplanmıştır,
- 3, 6, 9, 15 ve 30 saat öğütülen atık Mg-talaş numunlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 1.51 m^2/g , 1.71 m^2/g , 1.97 m^2/g , 2.29 m^2/g ve 2.52 m^2/g olarak belirlenmiştir,
- 3, 6, 9, 15 ve 30 saat öğütülen atık Mg-talaş numunlerinin erime sıcaklıkları 500°C'nin üstünde olduğu tespit edilmiştir,
- 70:1 (bilya/toz, ağ.) ve 9:1 (sıvı:toz) oranında THF organik çözücü ile 15 saat mekanik öğütme yapılan numunenin BET yüzey alanı 177.00 m^2/g olarak hesaplanmıştır,
- THF'li mekanik öğütme sonucunda daha homojen ve düzenli parçaçıklar elde edilmiştir,
- 70:1 (bilya:toz, ağ.) ve 9:1 (sıvı:toz) oranında THF organik çözücü ve %5 NaCl oksit kırıcı ajan eklenmesi ile 15 saat mekanik öğütme yapılan numunenin BET yüzey alanı 239.79 m^2/g olarak hesaplanmıştır,

- NaCl eklenmesinin, metal yüzeydeki oksit tabakanın tahrip olmasına, incelmesine ve çatlakların oluşmasına sebep olduğu görülmüştür,
- NaCl'nin mekanik öğütme sonunda aynen kaldığı, değişmediği ve metalik yüzey ile kompleks oluşturmadığı belirlenmiştir,
- THF içerisinde ve %5 NaCl eklenerek 15 saat öğütme sonunda elde edilen ve en yüksek BET yüzey alanına sahip atık Mg tozu “ Mg-Al içerikli intermetalik- NaCl kompoziti olarak adlandırılmıştır,
- Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin 320°C'de hidrojen depolama kapasitesi %4.59 ağırlık olduğu belirlenmiştir,
- Yüzey modifikasyon yöntemlerinin uygulanması ile atık-Mg talaşın hidrojen absorpsiyon özellikleri iyileştirilmiş ve %98'lik verim ile MgH_2 'e dönüştürülmüştür,
- Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit kullanılarak üretilen MgH_2 'ün 5°C/dk ısıtma hızı koşullarında hidrojen desorpsiyonunun başladığı sıcaklık 384.08°C olarak tespit edilmiştir,
- Hidrojen desorpsiyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 255.28 ± 0.08 KJ/mol olarak hesaplanmıştır,
- Konsantre tinkalin $NaBO_2$ başlangıç maddesi olarak kullanılabilmesi için -230 mesh fraksiyonunda olması gerektiğine karar verilmiştir,
- Konsantre tinkalin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı hal temelli $NaBO_2$ üretim parametreleri 400°C ve 5 saat olarak tespit edilmiştir,
- Susuz boraksın başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı hal temelli $NaBO_2$ üretim parametreleri 595°C ve 5 saat olarak belirlenmiştir,
- Kullanılan sodyum borat bileşiğinin kompozisyonuna bağlı olarak sentez sıcaklığı değiştiği ve borat yapısındaki su moleküllerinin varlığının sentez sıcaklığını düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır,
- Borat bileşiği olarak boraks dekahidratın kullanıldığı mikrodalga temelli $NaBO_2$ üretim parametreleri 270 Watt ve 1 dakika olarak belirlenmiştir,

- Mikrodalga üretim sonunda elde edilen ürün kristal faz yapısının $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olması sebebiyle 400°C 'de ve 32.79 dakikalık kalsinasyon sonrasında sonuç ürün NaBO_2 elde edilmiştir,
- 400°C 'de ve 63 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin verimi %65 olarak hesaplanmıştır,
- 440°C 'de ve 64 bar koşullarında Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin üretim verimi %64 olarak hesaplanmıştır,
- 450°C 'de ve 32 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürünün kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin üretim verimi %83 olarak hesaplanmıştır,
- 450°C 'de ve 60 bar koşullarında ve Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürünün kullanıldığı NaBH_4 üretim prosesinin üretim verimi %93 olarak hesaplanmıştır,
- Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin NaBH_4 üretiminde kullanıldığı proseslerde; ortamdaki hidrojenin Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti tarafından absorplandığı ve MgH_2 'e dönüştüğü belirlenmiştir. NaBH_4 veriminin düşük olmasının sebebi prosesi kontrol eden reaksiyon hidrürlenme reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, atık-Mg talaşın hidrojen enerjisi sektöründe değerlendirilmesi için 15 saatlik mekanik öğütme, THF ile muamele ve %5 NaCl oksit ajan kullanımı olmak üzere modifikasyon yöntemlerinin uygulanması; farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden NaBO_2 üretimi için alternatif mikrodalga ve katı hal yöntemlerinin kullanılması; Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozitin %98'lik dönüşüm verimi ile MgH_2 üretiminde magenzyum kaynağı olarak; Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompozit hidrürün %93 dönüşüm verimi ile NaBH_4 üretiminde ise hidrür kaynağı olarak kullanılması önerilmektedir.

- [1] Züttel, A.,(2003). "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, 6(9): 24-33.
- [2] Yartys, V.A., ve Lototsky, M.V., (2004). "An Overview of Hydrogen Storage Methods", *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 75-104.
- [3] Momirlan, M., ve Veziroğlu, T.N., (2005). "The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleanar Planet", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 795-802.
- [4] Riis,T., Hagen E.F., Vie, J.S.P. ve Ulleberg, Q., (2006). "Hydrogen Production and Storage", *International Energy Publications*, France.
- [5] Winter, C.J., (2009). "Hydrogen Energy: Abundant, Efficient, Clean: A Debate over the Energy-System-Of-Change", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:S1-S52.
- [6] Sakintuna B., Darkrim F.L., ve Hirscher M., (2007). "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1121-1140.
- [7] Zaluska, A., Zaluski, L., ve Strom-Olsen, J.O., (2000). "Sodium Alanates For Reversible Hydrogen Storage", *Journal of Alloys and Compounds*, 298: 125-134.
- [8] Bogdanovic, B., ve Schwickardi M., (1997). "Ti-doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254: 1-9.
- [9] Bogdanovic, B., ve Schwickardi M., (2001). "Ti-Doped NaAlH₄ As a Hydrogen-Storage Material Preparation by Ti-Catalyzed Hydrogenation of Aluminum Powder in Conjunction with Sodium Hydride", *Applied Physics: A* 72, 221–223.
- [10] Sandrocka, G. B., Grossa K., ve Thomasa G., (2002). "Effect of Ti-Catalyst Content on the Reversible Hydrogen Storage Properties of the Sodium Alanates", *Journal of Alloys and Compounds*, 339: 299–308.
- [11] Wang,P., ve Jensen, C.M.,(2004). "Method for Preparing Ti-Doped NaAlH₄ using Ti Powder: Observation of an Unusual Reversible Dehydrogenation Behaviour", *Journal of Alloys and Compounds*, 379: 99–102.
- [12] Zidan, R. A., Takara,S., Hee, A. G., ve Jensen, C.M., (1999). "Hydrogen Cycling Behaviour of Zirconium and Titanium–Zirconium-Doped Sodium Aluminium Hydride", *Journal of Alloys and Compounds*, 285: 119–122.

- [13] Zaluski, L., Zaluska, A., ve Ström-Olsen J.O., (1999). "Hydrogenation Properties of Complex Alkali Metal Hydrides Fabricated by Mechano-Chemical Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, 290: 71–78.
- [14] Huota, J., Boilya S., Gütherb V., ve Schulza R., (1999). "Synthesis of Na_3AlH_6 and $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 383:304–306.
- [15] Thomasa G.J., Grossa K.J., Yanga, N.Y.C., ve Jensenb, C., (2002). "Microstructural Characterization of Catalyzed NaAlH_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332: 702–707.
- [16] Kircher O., ve Fichtner, M., (2005). "Kinetic Studies of the Decomposition of NaAlH_4 Doped with a Ti-Based Catalyst", *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406: 339–342.
- [17] Naik, M.D.U., Rather, S.U., Zacharia, R., So, S.C., Hwang, S., Kim A.R., ve Nahm, S.K., (2009). "Comparative Study of Dehydrogenation of Sodium Aluminium Hydride Wet-Doped with ScCl_3 , TiCl_3 , VCl_3 , and MnCl_2 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 471:L16–L22.
- [18] Pukazhselvan, D., Sterlin Leo Hudson, M., Sinha, A.S.K., ve Srivastava, O.N., (2010). "Studies on Metal Oxide Nanoparticles Catalyzed Sodium Aluminium Hydride", *Energy*, 35(12):5037-5042.
- [19] Balema, V.P., Pecharsky, V.K., ve Dennis K.W., (2000). "Solid State Phase Transformations in LiAlH_4 During High-Energy Ball-Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 313: 69–74.
- [20] Balema, V.P., Wiench, J.W., Dennis, K.W., Pruski, M., ve Pecharsky, V.K., (2001). "Titanium Catalyzed Solid-State Transformations in LiAlH_4 during High-Energy Ball-Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 329: 108–114.
- [21] Blanchard D., Brinks H.W., Hauback B.C., ve Norby, P., (2004). "Desorption Of LiAlH_4 with Ti- and V-Based Additives", *Materials Science and Engineering*, B108: 54–59.
- [22] Varin, R.A., Zbroniec, L., Czujko, T., ve Wronski, Z.S., (2011). "The Effects of Nanonickel Additive on the Decomposition of Complex Metal Hydride LiAlH_4 (Lithium Alanate)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1): 1167-1176.
- [23] Morioka, H., Kakizaki, K., Chung, S.C., ve Yamada, A., (2003). "Reversible Hydrogen Decomposition of KAlH_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 353: 310–314.
- [24] Sartori, S., Qi, X., Eigen, N., Muller, J., Thomas Klassen, T., Dornheim, M., ve Hauback, B.C., (2009). "A Search for New Mg- and K-Containing Alanates For Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4582-4586.
- [25] Orimo, S.I., Nakamori, Y., Eliseo J.R., Züttel, A., ve Jensen, C.M., (2007). "Complex Hydrides for Hydrogen Storage", *Chemical Reviewer*, 107: 4111-4132.
- [26] Aoki, M., Miwa, K., Noritake, T., Ohba, N., Matsumoto M., Li, H.W., Nakamori, Y., Towata, S., ve Orimo S., (2008). "Structural and Dehydrogenating Properties of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ", *Applied Physics A*, 92: 601–605.
- [27] Bonnetot, B., ve Laversenne, L., (2006). "Hydrogen Storage Using Borohydrides", *World Hydrogen Energy Conference*, 13-16 June, Lyon.
- [28] USP 2.534.533, (1950). "Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides", United State Patent.

- [29] Bilici, M. S.Ü., (2004). "Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri", 4.Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir.
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_borohydride, 09 Haziran 2011.
- [31] Schlesinger, H. I. Ve Brown, H. C., (1953). "Uranium (IV) Borohydride", Journal of American Chemical Society, 75: 219–221.
- [32] Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1940). " Metallo Borohydrides. Lithium Borohydride", Journal of American Chemical Society, 62: 3429–3435.
- [33] Schlesinger, H. I., Sanderson, R. T. ve Burg, A. B. , (1940). " Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride", Journal of American Chemical Society, 62: 3421–3425.
- [34] Schlesinger, H. I., Brown, H. C. , Hoekstra, H. R. ve Rapp, L. R., (1953a). "Reactions Of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Compounds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides", Journal of American Chemical Society, 75: 199–204.
- [35] Schlesinger, H. I., Brown, H. C. ve Finholt, A. E. , (1953b). "The Preparation Of Sodium Borohydride by The High Temperature Reaction Of Sodium Hydride With Borate Esters", Journal Of American Chemical Society, 75: 205-209.
- [36] Kojima, Y. ve Haga, T., (2003). "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 28: 989-993.
- [37] Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, N. ve Suda, S., (2003a). "Protide Compounds in Hydrogen Storage Systems", Journal of Alloys and Compounds, 356-357:469-474.
- [38] Kantürk, A., ve Pişkin, S., (2007). "Innovation in Sodium Borohydride Production Process from Borosilicate Glass with Sodium under Hydrogen Atmosphere: High Pressure Process", International Journal of Hydrogen Energy, 32: 3981 – 3986.
- [39] Piskin M.B., (2009). "Investigation of Sodium Borohydride Production Process: Ulexite Mineral as a Boron Source", International Journal of Hydrogen Energy, 34: 4773-4779.
- [40] Santos,D.M.F., ve Sequeira, C.A.C., (2010)." On the electrosynthesis of sodium borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 35: 9851-9861.
- [41] Levy,A., Brown, J.B. ve Lynos, C.J., (1960). "Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride", A Practical Controlled Sources of Hydrogen, 52: 211.
- [42] Kaufman, C.M. ve Sen,B., (1985). "Hydrogen Generation By Hydrolysis of Sodium Tetrahydrobarate: Effects of Acids and Transition Metals and Their Salts", Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2: 307-313.
- [43] Aiello, R., Sharp, J.H. ve Matthews, M.A., (1999). "Production of Hydrogen from Chemical Hydrides via Hydrolysis with Steam ", International Journal of Hydrogen Energy, 24: 1123-1130.
- [44] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Pettilo, P.J. ve Binder, M., (2000), "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions And Ru Catalyst", Journal Of Power Sources, 85:186-189.
- [45] Kim,J., Lee,H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., (2004). " Production Of Hydrogen From Sodium Borohydride In Alkaline Solution: Development Of Catalyst With High Performance", International Journal of Hydrogen Energy, 29:263-267.
- [46] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayashi, H., (2002). "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution

- and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", International Journal of Hydrogen Energy, 27: 1029-1034.
- [47] Chamoun, R., Demirci, B., Cornu, D., Zaatar, Y., Khoury, R., Khoury, A., ve Miele P., (2011). "From Soil to Lab: Utilization of Clays as Catalyst Supports in Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Fuel", Fuel, 90: 1919–1926.
 - [48] Sean S. Muir, S.S., ve Yao, X., (2011). "Progress in Sodium Borohydride as a Hydrogen Storage Material: Development of Hydrolysis Catalysts and Reaction Systems", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 5983-5997.
 - [49] Lunghao Hu, L., Ceccato, R., ve Raj, R., (2011). "Ultra high Figure-of-Merit for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Using Ternary Metal Catalysts", Journal of Power Sources, 196: 69–75.
 - [50] Rakap, M., Kalu, E.E., ve Ozkar S., (2011). "Cobalt–Nickel–Phosphorus Supported on Pd-Activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as Cost-Effective and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution", Journal of Alloys and Compounds, 509: 7016–7021.
 - [51] Yuan, X., Jia, C., Ding, X.L., ve Ma, Z.F., (2011). "Effects of Heat-Treatment Temperature on Properties of Cobalt-manganese-boride as Efficient Catalyst toward Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution", International Journal of Hydrogen Energy, 1E7.
 - [52] Chen, Y., Liu, L., Wang, Y., ve Kim, H., (2011). "Preparation Of Porous PVDF-NiB Capsules as Catalytic Adsorbents for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride, Fuel Processing Technology, 92: 1368–1373.
 - [53] Yu, L., ve Matthews, M.A., (2011). Hydrolysis of Sodium Borohydride in Concentrated Aqueous Solution, International Journal of Hydrogen Energy, 36: 7416-7422.
 - [54] Jain, I.P., Jain, P., ve Jain, A., (2010). "Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides", Journal of Alloys and Compounds, 503: 303–339.
 - [55] Çakanyıldırım, C., ve Gürü, M., (2008). "Processing of LiBH₄ from its Elements by Ball Milling Method" Renewable Energy, 33: 2388–2392.
 - [56] Kojima, Y., Suzuki, K.I., ve Kawai, Y., (2006). "Hydrogen Generation from Lithium Borohydride Solution over Nano-Sized Platinum Dispersed on LiCoO₂, Journal of Power Sources, 155: 325–328.
 - [57] Matsunaga, T., Buchter, F., Miwa, K., Towata, S., Orimo, S., ve Zuttel, A., (2008). "Magnesium Borohydride: A New Hydrogen Storage Material", Renewable Energy, 33: 193–196.
 - [58] Yang, J., Zhang, X., Zheng, J., Song, P., ve Li, X., (2011). "Decomposition Pathway of Mg(BH₄)₂ Under Pressure: Metastable Phases and Thermodynamic Parameters", Scripta Materialia, 64: 225–228.
 - [59] Zao, J.C., Hydrogen Storage Materials And Materials For Energy, <http://www.matsceng.ohio-state.edu/faculty/zhao/>, 09 Haziran 2011.
 - [60] Nakamori, Y., Li, W.H., Matsuo, M., Miwa, K., Towata, S., Orimo, S., (2008). "Development of Metal Borohydrides for Hydrogen Storage", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69: 2292– 2296.

- [61] Chlopek, K., Frommen, C., Le'On, A., Zabara, O., ve Fichtner, M., (2007). "Synthesis and Properties of Magnesium Tetrahydroborate, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ " *Journal of Materials Chemistry*, 17: 3496–3503.
- [62] Zhang, Z.G., Zhang, S.F., Wang, H., Liu, J.W., ve Zhu, M., (2010). "Feasibility Study of the Direct Synthesis of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ Complex Hydrides By Mechanical Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 505: 717–721.
- [63] Li, H.W., Kikuchi, A. K., Nakamori, A. Y., Miwa, A. K., Towata B. S., ve Orimo, S., (2007). "Effects of Ball Milling and Additives on Dehydriding Behaviors of Well-Crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ", *Scripta Materialia*, 57: 679–682.
- [64] Soloveichik G.L., Gao, Y., Rijssenbeek, J., Andrus, M., Kniajanski, S., Robert C. Bowman, Jr. Hwang, S.J., ve Zhao, J.C., (2009). "Magnesium Borohydride as a Hydrogen Storage Material: Properties and Dehydrogenation Pathway of Unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 916–928.
- [65] Zaluska, A., Zaluski, L., ve Ström-Olsen, J.O., (1997). "Nano Crystalline Metal Hydrides", *Journal of Alloys and Compounds*, 70: 253–254.
- [66] Zaluska, A., Zaluski, L., ve Ström-Olsen, J.O., (1999). "Nanocrystalline Magnesium For Hydrogen Storage", *Journal of Alloys and Compounds*, 288: 217–225.
- [67] Shang, C.X., Bououdina, M., Song, Y., ve Gu, Z.X., (2004). "Mechanical Alloying And Electronic Simulations of $(\text{MgH}_2 + \text{M})$ Systems ($\text{M} = \text{Al, Ti, Fe, Ni, Cu}$ and Nb) For Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 73 – 80.
- [68] Lianga, G., Huotb, J., Boilyb, S., Nestea, A.V. ve Schulzb R., (1999). "Catalytic Effect of Transition Metals on Hydrogen Sorption In Nanocrystalline Ball Milled MgH_2 -Tm (Tm: Ti, V, Mn, Fe and Ni) Systems", *Journal of Alloys and Compounds*, 292: 247–252.
- [69] Imamura, H., Takesue, Y., Akimoto, T., ve Tabata, S., (1999). "Hydrogen-Absorbing Magnesium Composites Prepared By Mechanical Grinding With Graphite: Effects of Additives on Composite Structures and Hydriding Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295: 564–568.
- [70] Imamura, H., Tabata, S., Takesue, Y., Yoshihisa Sakata, Y., ve Kamazaki, S., (2000). "Hydriding-Dehydriding Behavior of Magnesium Composites Obtained By Mechanical Grinding With Graphite Carbon", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 837–843.
- [71] Imamura, H., Tabata, S., Shigetomi, N., Takesue, Y., ve Sakata Y., (2002). "Composites for Hydrogen Storage By Mechanical Grinding Of Graphite Carbon and Magnesium", *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332: 579–583.
- [72] Yuan, H., An, Y., Xu, G., ve Chen, C., (2004). "Hydriding Behaviour of Magnesium-Based Hydrogen Storage Alloy Modified By Mechanical Ball-Milling", *Materials Chemistry and Physics*, 83: 340–344.
- [73] Wang, W., Chen, C., Chen, L., ve Wang Q., (2002). "Change in Structure and Hydrogen Storage Properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ Alloy after Modification by Mechanical Grinding in Tetrahydrofuran", *Journal of Alloys and Compounds*, 339: 175–179.
- [74] Au, M., (2006). "The influence of Tetrahydrofuran Treatment on Hydrogen Storage Properties of the Magnesium", *Journal of Materials Science*, 41: 5976–5980.

- [75] Reda, M.R., (2009). "The Effect of Organic Additive in Mg/Graphite Composite as Hydrogen Storage Materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 480:238–240.
- [76] Bobet, J.L., Chevalier, B., ve Darriet, B., (2002). "Effect of Reactive Mechanical Grinding on Chemical and Hydrogen Sorption Properties of the Mg + 10 Wt.% Co Mixture", *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332: 738–742.
- [77] US 2005/0074612 A1, (2005). Hydrogen Storage Material Based On Platelets and/or a Multilayered Core/Shell Structure, US.
- [78] Gutfleisch, O., Dal Toe, S., Herrich, M., Handstein, A., ve Pratt, A., (2005). "Hydrogen Sorption Properties of Mg-1 Wt.% Ni-0.2 Wt.% Pd Prepared By Reactive Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406: 413–416.
- [79] Song, M.Y., Baek, S.H., Bobet, L.J., ve Hong, S.H., (2010). "Hydrogen Storage Properties of a Mg-Ni-Fe Mixture Prepared Via Planetary Ball Milling in a H₂ Atmosphere", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 10366-10372.
- [80] Ouyang, L.Z., Yao, L., Yang, X.S., Li, L.Q., ve Zhu, M., (2010). "The Effects of Co and Ni Addition on the Hydrogen Storage Properties of Mg₃Mn", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 8275-8280.
- [81] Bouaricha, S., Dodelet, J.P., Guay, D., Huot, J., Boily, S., ve Schulz, R., (2000). "Hydriding Behavior of Mg-Al and Leached Mg-Al Compounds Prepared By High-Energy Ball-Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 297:282–293.
- [82] Zaluska, A., Zaluski, L., ve Ström-Olsen, J.O., (2001). "Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the Nano-Scale: A Systematic Approach to Metal Hydrides for Hydrogen Storage", *Applied Physics, A* 72: 157–165.
- [83] Takamura, H., Miyashita, T., Kamegawa, A., ve Okada, M., (2003). Grain Size Refinement in Mg-Al-Based Alloy by Hydrogen Treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 356–357: 804–808.
- [84] Pranevicius, L., Milcius, D., Pranevicius, L.L., ve Thomas, G., (2004). "Plasma Hydrogenation of Al, Mg and MgAl Films Under High-Flux Ion Irradiation at Elevated Temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 373: 9–15.
- [85] Andreasen, A., (2008). Hydrogen Properties of Mg-Al Alloys, "International Journal of Hydrogen Energy", 33: 7489-7497.
- [86] Andreasen, A., Sorensen, M.B., Burkarl, R., Moller, B., Molenbroek, A.M., Pedersen, A.S., Andersen, J.W., Nielsen, M.M., ve Jensen, T.R., (2005), Interaction of Hydrogen with an Mg-Al Alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406: 323–326.
- [87] Andreasen, A., "Properties of Mg-Al Alloys in Relation to Hydrogen Storage", (2005). Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark.
- [88] Duarte, G., Bustamante, L.A.C., ve De Miranda, P.E.V., (2006). "Hydriding Properties of an Mg-Al-Ni-Nd Hydrogen Storage Alloy", 16. World Hydrogen Energy Conference, 13-16 June, Lyon.
- [89] Milanese, C., Girella, A., Bruni, G., Berbenni, V., Cofrancesco, P., Marini, A., Villa, M., ve Matteazzi, P., (2008), Hydrogen Storage in Magnesium-Metal Mixtures: Reversibility, Kinetic Aspects and Phase Analysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 465: 396–405.
- [90] Crivello, J.C., Nobuki, T., ve Kuji, T., (2009). "Improvement of Mg-Al Alloys for Hydrogen Storage Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 1937-1943.

- [91] Palma, A.S., Iturbe-Garci, J.L., Lopez-Munoz, B.E., ve Jimenez, A.S., (2009). "MgAl Alloy Synthesis, Characterization and its Use in Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21): 12120-12124.
- [92] Kalisvaart, W.P., Harrower, C.T., Haagsma, J., Zahiri, B., Lubber, E.J., Ophus, C., Poirier, E., Fritzsche, H., ve Mitlin, D., (2010). "Hydrogen Storage in Binary and Ternary Mg-Based Alloys: A Comprehensive Experimental Study", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 2091-2103.
- [93] Ivanov E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B., ve Boldyrev V., (2003). "Hydrogen Interaction With Mechanically Alloyed Magnesium-Salt Composite Materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 359: 320-325.
- [94] Ivanov E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B., ve Boldyrev V., (2003). "Comparative Study of First Hydriding of Mg-NaF and Mg-NaCl Mechanical Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 360: 256-265.
- [95] Grosjean, M.H., ve Roue L., (2006). "Hydrolysis of Mg-Salt and MgH₂-Salt Mixtures Prepared by Ball Milling for Hydrogen Production" *Journal Of Alloys And Compounds*, 416:296-302.
- [96] Demirci, U.B., Akdim, O., ve Miele, P., (2009). "Ten-Year Efforts and A No-Go Recommendation for Sodium Borohydride for On-Board Automotive Hydrogen Storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2638-2645.
- [97] Demirci, U.B., ve Miele, P., (2009). "Sodium Tetrahydroborate as Energy/Hydrogen Carrier, Its History", *C. R. Chimie* 12: 943-950.
- [98] Li, Z.P., Liu, B.H., Zhu, J.K., Morigasaki, N., ve Suda, S., (2007). "NaBH₄ formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H₂", *Journal of Alloys and Compounds*, 437: 311-316.
- [99] Liu, B.H., Morigasaki, N., Suda, S., (2008). "Kinetics Characteristics of Sodium Borohydride Formation when Sodium Meta-Borate Reacts with Magnesium and Hydrogen" *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1323-1328.
- [100] Liu, H.B., Li, Z.P., ve Zhu, J.K., (2009). "Sodium Borohydride Formation when Mg Reacts with Hydrous Sodium Borates Under Hydrogen", *Journal of Alloys and Compounds*, 476: L19-L20.
- [101] Zhang, H., Zheng, S., Fand, F., Chen, G., Sang, G., ve Sun, D., (2009), "Synthesis of NaBH₄ based on a solid-state reaction under Ar atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, 484:352-355.
- [102] Kemmitt T., ve Gainsford, G.J., (2009). "Regeneration of Sodium Borohydride from Sodium Metaborate and Isolation of Intermediate Compounds", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 5726-5731.
- [103] Kong, L., Cui, X., Jin, H., Wu, J., Du, H., ve Xiong, T., (2009). "Mechanochemical Synthesis of Sodium Borohydride by Recycling Sodium Metaborate", *Energy Fuels*, 23: 5049-5054.
- [104] Hsueh, C.L., Liu, C.H., Chen, B.H., Chen, C.H., Kuo, Y.C., Hwang, K.J., ve Ku, J.R., (2009). "Regeneration of Spent-NaBH₄ Back to NaBH₄ by Using High-Energy Ball Milling", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 1717-1725.
- [105] Çakanyıldırım Ç., ve Gürü M., (2010). "Processing of NaBH₄ from NaBO₂ with MgH₂ by Ball Milling and Usage as Hydrogen Carrier", *Renewable Energy*, 35: 1895-1899.

- [106] Ilić, I., Korać, M., Kamberović, Z., ve Pavlović, J., Possibilities Of Recycling Of Magnesium and Magnesium Alloys, www.metalurgija.org.rs/mjom/vol10/No%203/11ILIJAILIC.pdf, 09 Haziran 2011.
- [107] Kantürk F., A., ve Pişkin S., (2010). "Parametric investigation on anhydrous sodium metaborate (NaBO_2) synthesis from concentrated tincal", *Advanced Powder Technology*, 21(5): 513-520.
- [108] Shang, C.X., Bououdina, M., Song, Y., Guo, Z.X., (2004), "Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2 +M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:73-80.
- [109] Kanturk A., Sarı M., ve Piskin S., (2008). "Synthesis, Crystal Structure and Dehydration Kinetics of $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6): 1331-1337.
- [110] Yılmaz S.M., Kanturk A., ve Piskin S., (2009), "Production of sodium metaborate (NaBO_2) under ultrasonic conditions", 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibition, 25-27 February, Kusadası.
- [111] Suda, S., Morigasaki N., Iwase Y., ve Li, Z.P., (2005). "Production of Sodium Borohydride by Using Dynamic Behaviours of Protide at the Extreme Surface of Magnesium Particles", *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406: 643–647.

FAKLI SÜRELERDE ÖĞÜTÜLEN Mg TOZLARININ FOTOĞRAFLARI



Şekil EK-A.1 Atık Mg talaşı



Şekil EK-A.2 3 saat öğütülmüş atık Mg talaşı



Şekil EK-A.3 6 saat öğütülmüş atık Mg talaşı



Şekil EK-A.4 9 saat öğütülmüş atık Mg talaşı



Şekil EK-A.5 15 saat öğütülmüş atık Mg talaşı



Şekil EK-A.6 30 saat öğütülmüş atık Mg talaşı



Şekil EK-A.7 33 saat öğütülmüş atık Mg talaşı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aysel KANTÜRK FİGEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.07.1980 / Tolbihin
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : akanturk@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya Mühendisliği	Ankara Üniversitesi	2003
Lise	Fen Bilimleri	Şehremini YDA Lisesi	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. **Kantürk Figen A.**, Pişkin S., Mechanism for the formation of NaBH_4 proposed as a low pressure process for storing hydrogen in the “borosilicate glass-sodium” solid system: a Hydrogen storage material, Bulletin of Materials Science, (2011), basımda.
2. **Kantürk Figen A.**, Pişkin S., Parametric investigation on anhydrous sodium metaborate (NaBO_2) synthesis from concentrated tincal, Advanced Powder Technology, 21(5), 513-520, (2010).
3. **Kantürk Figen A.**, Yılmaz Sarı M., Pişkin S., Structural Characterization and Dehydration Kinetics of Kırka Inderite Mineral: Application of non-isothermal models, Materials Characterization, 61(6), 640-647, (2010).
4. **Kanturk A.**, Sarı M., Piskin S., Synthesis, Crystal Structure and Dehydration Kinetics of $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, The Korean Journal of Chemical Engineering, 25(6): 1331-1337, (2008).
5. **Kantürk A.**, Pişkin S., “Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: high hydrogen process”, International Journal of Hydrogen Energy, 32(16): 3981-3986, (2007).
6. **Kanturk Figen A.**, Eslek E.M., Piskin S., CrCl_3 catalyst effect at low temperature on MgH_2 synthesis, 2009 Annual Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, v.1, 157-163, 2010.
7. **Kanturk Figen A.**, Piskin S., Solid-State Synthesis of Sodium Metaborate for Hydrogen Storage Application, International Review of Chemical Engineering–Rapid Communications, 2(1), 188-192, 2010.

Bildiri

1. **Figen K.A.**, Ergüven H., Pişkin S., Investigation of solid state reaction mechanism for sodium metaborate production (NaBO_2), TMS 2011, 140th Annual Meeting & Exhibition, February 27-March 3, 2011.
2. **Figen K.A.**, Piskin S., Investigation of the Organic Additives Treatment on Structural Properties of Waste-Chip Magnesium to be used as a Hydrogen Storage Material, The Twenty-Fifth International Conference On Solid Waste Technology And Management, Philadelphia, PA U.S.A., March 14 -17, 2010.
3. **Kanturk Figen A.**, Eslek E.M., Piskin S., Effect of CrCl_3 Catalyst on Hydrogenation Reaction of Magnesium at Low Temperature, 2009 Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME), Australia, 07-20 December 2009.
4. **Figen Kanturk A.**, Piskin S., "Investigation of Thermal Decomposition Kinetic of Inderite: Model-Free Approach", Proceedings of 4rd International Boron Symposium, Eskişehir, Turkey, 15-17 October, 2009.
5. **Kanturk A.**, Yilmaz S.M., Figen H.E., Piskin M.B., "Characterization of Waste Chip Magnesium Chip: As a Hydrogen Storage Material", HYPOTHESIS VIII, Lisbon-Portugal, 1-3 April, 2009.
6. **Kanturk A.**, Yilmaz S.M., Piskin S., "Investigation of Dehydration Kinetic and Kinetic Compensation Effect (KCE) of Inderite Mineral", 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibition, Kusadası, Turkey, 25-27 February, 2009.
7. Yilmaz S.M., **Kanturk A.**, Piskin S., "Production of sodium metaborate (NaBO_2) under ultrasonic conditions. 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibition, Kusadası, Turkey, 25-27 February, 2009.
8. **Kanturk A.**, Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., "Mechanical Milling Study Of Waste-Chip Magnesium: Effects On Specific Surface Area And Microstructure", The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries (ECOBALTICA), Saint Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.
9. Sarı M., **Kanturk A.**, Dere Ö., Pişkin S., "Preparation of Kernite Based Borosilicate Glass as a Starting Material for NaBH_4 Production" The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries (ECOBALTICA), Saint Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.

10. Dere Ö., Sarı M., **Kantürk A.**, Piskin S., "Characterization of Metal Plating Sludge to Identify It's Enviromental Risky", Global Conference on Global Warming (GCGW), 6-10 July, 2008.
11. Dere Ö., **Kantürk A.**, Sarı M., Piskin S., "H₂SO₃ Leaching Characteristics of Toxic Metals Recovery From Plating Sludge", Global Conference on Global Warming (GCGW), 6-10 July, 2008.
12. Sari M., **Kanturk A.**, Piskin S., "Characterization and Preparation of Waste Chip Magnesium Chip for Hydrogenation Process", 23th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadeplhia, PA.USA, 30 March- 2 April 2008.
13. **Kanturk A.**, Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., "A Characterization Study on Sodium Borohydride (NaBH₄) Hydrogen Storage Medium", The Tenth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP2007), Bangkok, Thailand, 11-13 December 2007.
14. **Kanturk A.**, Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., "Reusing of sodium silicate as a raw material in glass industry: By-product of sodium borohydride production", 6th International Conferance on Technologies for Waste and Wastewater Treatment Energy from Waste Remediation of Contaminated Sites Emissions Related on Climate (ECO-TECH 2007), Kalmar, Sweden, 26-28 November 2007.
15. **Kantürk A.**, Sarı M., Figen H.E., Pişkin S., A New Quantitative Application of FT-IR/ATR: Sodium Borohydride Concentration in Discharged Borate Solution" Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007.
16. Sarılioğlu Ü.B., **Kantürk A.**, Sarı M., Pişkin S., "Colemanite Mineral: As a Starting Material for Sodium Borohydride Production" Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2007.
17. Pişkin M., Sarı M., **Kantürk A.**, "Utilization Of Colemanite, Ulexite, Kernite and Tincalconite Minerals As Boron Source in Sodium Borohydride Production" 2nd Balkan Mining Congress, Belgrad, Serbia, 10-13 September 2007.
18. Sarı M., **Kantürk A.**, Piskin S., "Evaluation Of Thermal Behaviors Of Soda Ash By Using TG, DTG, DTA, DSC Analysis Techniques", 2nd Balkan Mining Congress, Belgrad, Serbia, 10-13 September 2007.

19. **Kantürk A.**, Sarı M., Piskin S., "Structural Properties Characterization of Soda Ash By XRD, XRF, FT-IR, DTA-TG, SEM Techniques", 10th National Conference of Metallurgy with International Participation, Varna, Bulgaria, 28-31 May 2007.
20. **Kantürk A.**, Eslek M., Piskin S., "The Effect Of Tetrahydrofuran Treating On Crystallographic Properties, Microstructure and Specific Surface Area Of Magnesium Metal", 10th National Conference of Metallurgy with International Participation, Varna, Bulgaria, 28-31 May 2007.
21. **Kantürk A.**, Piskin S., "Hydrogen Storage System Based on Sodium Borohdride" Energies For The Future Advanced Workshop, Istanbul, Turkey, 7-8 December, 2006.
22. **Kantürk A.**, Sarıalioğlu Ü. B., Sarı M., Piskin S., "Production of Sodium Metaborate and Investigation of Its Structural Properties", Proceedings of 3rd International Boron Symposium, Ankara, Turkey, 2-4 November, 2006.
23. **Kantürk A.**, Sarıalioğlu Ü. B., Piskin S., "Production of Sodium Borohydride from Borax", Proceedings of 3rd International Boron Symposium, Ankara, Turkey, 2-4 November, 2006.
24. **Kanturk Figen A.**, Eslek E.Murat, Piskin S., "Parametric study of Magnesium Hydride Formation and Crystallographic Properties Changes", 2th International Conference: Hydrogen Storage Technologies, 28-29 October 2009, Moscow-Russia.
25. **Kanturk A.**, Sarı M., Piskin M. B., Dere Ö., Figen H. E., "Crystal Structure Refinement of Waste-Chip Magnesium by Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction Data", XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
26. Dere Ö., Piskin M. B., **Kanturk A.**, Sarı M., "Determination of thermal treatment temperature of metal plating sludge by crystal phase indentification: X-ray diffraction technique", XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
27. Figen H.E., **Kanturk, A.**, Guldal N.O., Baykara S.Z., Piskin S. "Crystallographic Structure of LiCoO₂ based Ruthenium Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis", XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan (IUCr 2008), 23-31 August, 2008.

28. Sarı M., **Kantürk A.**, Dere Ö., Figen H. E., Piskin S., "The crystal phase characterization of by-products from sodium borohydride (NaBH_4) production via high and low pressure process (HPP-LPP) by XRD analysis", XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
29. Dere Ö., Piskin M. B., Sarı M., **Kantürk A.**, " The Effect Of Thermal Treatment On Chemical And Physical Properties In Galvanic Sludge: Prevent Ecological Impact On Bioenvironment", The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries (ECOBALTICA), Saint Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.
30. Figen H. E., **Kantürk A.**, Pişkin S., "Production of Hydrogen from Boron Minerals and Different Compounds & Development Fuel Cell System", European Technology Platform for Sustainable Chemistry:SusChem Stakeholder Workshop & 2nd Brokerage Event, Berlin, Germany, 29-30 January 2008.
31. **Kantürk A.**, Sarı M., Piskin S., "An Alternative Method of Sodium Borohydride Production from Ulexite Mineral", Somer Symposium, Ankara, Turkey, 14-16 May, 2007.
32. Sarı M., **Kantürk A.**, Piskin S., "Evaluation of The Thermal Dehydration Of Sodium Metaborate 4-Hdyrate ($\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) By Using TG/DTG-DSC", Somer Symposium, Turkey, 14-16 May, 2007.
33. Hatice Ergüven, **Figen K.A.**, Piskin S., Bor Bileşikleri Üretim Teknolojilerin Geliştirilmesi, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 12-14 Mayıs 2011, Çorum, Türkiye.
34. **Kantürk A.**, Pişkin S., "Alternatif Enerji Taşıyıcısı:"HİDROJEN" ve Y.T.Ü'de Gerçekleştirilen Çalışmalar", IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, 31 Ekim-2 Kasım, 2007.
35. **Kantürk A.**, Derun M.E., Tuğrul N., Pişkin S., " NaBH_4 'ün Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi", III. Ulusal Hidrojen Kongresi, İstanbul, 17 Temmuz, 2006.
36. Ertunç S., Boyacıoğlu H., **Kantürk A.**, Akay B., "Bioreaktörde On-Line Çözünmüş Oksijen Derişimi Kontrolü", Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı (TOK'05), 2-3 Haziran, 2005, İstanbul.
37. **Kantürk A.**, Sarı M., Piskin S., Eskişehir-Kırka Bölgesi Magnezyum Borat Cevherinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi: XRD, DTA-TG, SEM-EDS, FT-IR, II.Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, Türkiye, 2008.

38. Sarı M., **Kantürk A.**, Piskin S., FT-IR/ATR Spektroskopi Tekniğıyle Sodyum Metaboratın (NaBO_2) Kalitatif ve Kantitatif Analizi, II.Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, Türkiye, 17-18 Nisan 2008.

Proje

1. Türk Bor Bileşiklerinden Sodyum Tetraborat Üretimi/Çeşitli Bileşiklerden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi havuz projesi kapsamında (Proje No: 23-DPT-07-01-02, Devlet Planlama Teşkilatı, 2003-2010, (Araştırmacı).
2. Bor Atıklarının Değerlendirilmesi/Çeşitli Bileşiklerden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi havuz projesi kapsamında (Proje No: 23-DPT-07-01-02, Devlet Planlama Teşkilatı, 2003-2010, (Araştırmacı).
3. Düşük Maliyetli Yüksek Verimli Hidrofobik ve Nano Yapılı Yeni Çinko Borat Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, YTU BAP, 29-07-01-ODAP02, 2010, (Araştırmacı).
4. Bor Katkılı Yarı İletken Alaşımlar Kullanılarak Nanokompozit Ve Nanokristal Malzemelerin Üretimi. YTU BAP, 29-07-01-03, 2010, (Araştırmacı).
5. Tetra Pak Ambalaj Atıklarından Üretilen Kompozit Malzemelerin Kimyasal, Mikrobiyolojik, Yanma ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (İstanbul Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri), 2010. (Araştırmacı).