

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORAKSTAN SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ ve
ÜRETİMİ ETKİLEYEN PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Aysel KANTÜRK

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ	1
2 BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ	3
2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri	3
2.2 Bor Mineralleri	5
2.2.1 Boraks	7
2.2.2 Üleksit	8
2.2.3 Kolemanit	9
2.2.4 Kernit	10
2.3 Bor Bileşikleri	11
2.3.1 Ticari bor bileşikleri	11
2.3.1.1 Boraks	12
2.3.1.2 Tinkalkonit	13
2.3.1.3 Sodyum perborat tetrahidrat	14
2.3.1.4 Sodyum perborat monohidrat	15
2.3.1.5 Borik asit	16
2.3.1.6 Susuz boraks	17
2.3.2 Özellikli bor bileşikleri	19
2.4 Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları	19
2.4.1 Cam ve cam elyafı sanayii	19
2.4.2 Seramik ve emaye sanayii	21
2.4.3 Sabun ve deterjan sanayii	21
2.4.4 Tekstil sanayii	21
2.4.5 Metalurji sanayii	21
2.4.6 Tarım sanayii	21
2.4.7 Nükleer sanayii	22
2.4.8 Enerji depolama	22
3 SODYUM BORHİDRÜR (NaBH_4) 'ün GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
3.1 NaBH_4 'ün Genel Özellikleri	23
3.1.1 NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	23

3.1.2	NaBH ₄ 'ün çözünürlüğü.....	23
3.1.3	NaBH ₄ 'ün kararlılığı.....	23
3.2	NaBH ₄ 'ün Üretim Yöntemleri.....	27
3.2.1	Schlesinger prosesi ile NaBH ₄ üretimi	28
3.2.2	Bayer prosesi ile NaBH ₄ üretimi	28
3.2.3	Çeşitli bileşiklerinden NaBH ₄ üretimi	29
3.2.3.1	Diborandan NaBH ₄ üretimi	29
3.2.3.2	Borhalojenürlerden NaBH ₄ üretimi	30
3.2.3.3	Alkoksi bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerden NaBH ₄ üretimi.....	30
3.2.3.4	Bor oksitten NaBH ₄ üretimi	32
3.2.4	Bor minerallerinden NaBH ₄ üretimi	32
3.2.5	Mekanik-kimyasal yöntemle NaBH ₄ üretimi	33
3.2.6	Elektrokimyasal yöntemle NaBH ₄ üretimi	34
4	NaBH ₄ 'ün ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI ve HİDROJEN ENERJİSİ	35
4.1	Hidrojen Enerji Sisteminin Özellikleri	35
4.2	Hidrojen Depolama Teknolojileri.....	37
4.2.1	Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanması	37
4.2.2	Hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanması.....	38
4.2.3	Hidrojenin karbon absorpsiyon olarak depolanması	38
4.2.4	Hidrojenin cam kürelerde depolanması	38
4.2.5	Hidrojenin metal hidritte depolanması	38
4.2.6	Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması.....	39
4.2.7	Hidrojenin sodyum hidrürde depolanması	39
4.2.8	Hidrojenin NaBH ₄ 'de depolanması	41
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Enstrümantal Analiz Cihazları, Deneysel Sistem, Kimyasal Malzemeler ve Hammadeler	45
5.1.1	Malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan enstrümantal analiz cihazları	45
5.1.1.1	X-Işınları difraktometre cihazı (XRD)	45
5.1.1.2	Fourier transform infrared spektrofotometre cihazı (FT-IR).....	45
5.1.1.3	Differansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)	45
5.1.1.4	Taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM)	45
5.1.1.5	X-Işınları flüoresans spektrometre cihazı (XRF)	45
5.1.2	Deneysel sistem	45
5.1.3	Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler	47
5.1.3.1	Boraks (Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	47
5.1.3.2	Kuvars (SiO ₂)	48
5.1.3.3	Metalik sodyum (Na).....	48
5.1.3.4	Ticari sodyum borhidrür (NaBH ₄).....	48
5.2	Deneysel Yöntem	49
5.2.1	Referans NaBH ₄ 'ün karakterizasyonu.....	49
5.2.2	Susuz boraks üretimi	49
5.2.3	Sodyum borhidrürün hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi	49
5.2.4	Sodyum borhidrür üretimi	50

5.2.4.1	Düşük basınç prosesiyle NaBH ₄ üretimi.....	50
5.2.4.2	Yüksek basınç prosesiyle NaBH ₄ üretimi.....	51
6	DENEYSEL SONUÇLAR.....	52
6.1	Referans NaBH ₄ 'ün Karakterizasyonu.....	52
6.1.1	Referans NaBH ₄ 'ün XRD analizi.....	52
6.1.2	Referans NaBH ₄ 'ün FT-IR spektrumu.....	54
6.1.3	Referans NaBH ₄ 'ün hidrojen depolama kapasitesi.....	54
6.1.4	Referans NaBH ₄ 'ün SEM görüntüleri.....	56
6.2	Boraks'ın Karakterizasyonu.....	57
6.2.1	Boraks'ın XRD diyagramı.....	57
6.2.2	Boraks'ın DTA-TG grafiği.....	57
6.2.3	Boraks'ın SEM görüntüleri.....	61
6.2.4	Boraks'ın FT-IR spektrumu.....	62
6.3	Susuz Boraks'ın Karakterizasyonu.....	64
6.3.1	Susuz Boraks'ın XRD diyagramı.....	64
6.3.2	Susuz Boraks'ın FT-IR spektrumu.....	66
6.3.3	Susuz Boraks'ın SEM görüntüleri.....	68
6.4	Düşük Basınç Prosesi.....	69
6.4.1	Sıcaklık-basınç grafiği.....	69
6.4.2	Reaksiyon ürününün (NaBH ₄ -Na ₂ SiO ₃) XRD diyagramı.....	69
6.4.3	Ana ürünün (NaBH ₄) XRD diyagramı.....	72
6.4.4	Ana ürünün (NaBH ₄) hidrojen depolama kapasitesi.....	74
6.4.5	Ana ürünün (NaBH ₄) FT-IR spektrumu.....	74
6.4.6	Ana ürünün (NaBH ₄) SEM görüntüleri.....	76
6.4.7	Yan ürününün (Na ₂ SiO ₃) XRD diyagramı.....	77
6.5	Yüksek Basınç Prosesi.....	80
6.5.1	Sıcaklık-basınç grafiği.....	80
6.5.2	Reaksiyon ürününün (NaBH ₄ -Na ₂ SiO ₃) XRD diyagramı.....	80
6.5.3	Ana ürünün (NaBH ₄) XRD diyagramı.....	83
6.5.4	Ana ürünün (NaBH ₄) FT-IR spektrumu.....	83
6.5.5	Ana ürünün (NaBH ₄) hidrojen depolama kapasitesi.....	86
6.5.6	Ana ürünün (NaBH ₄) SEM görüntüleri.....	87
6.5.7	Yan ürününün (Na ₂ SiO ₃) XRD diyagramı.....	88
6.6	Borsilikat Camların Karakterizasyonu.....	91
6.6.1	Borsilikat camların FT-IR spektrumu.....	91
6.6.2	Borsilikat camların XRF sonuçları.....	91
6.6.3	Borsilikat camların SEM görüntüleri.....	94
7	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	96
	KAYNAKLAR.....	98
	ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGE LİSTESİ

2θ	Difraksiyon açısı
Å	Angström
d	Kristal düzlemler arasındaki mesafe
I	Şiddet
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
V_{oc}	Açık devre voltajı

KISALTIMA LİSTESİ

DTA-TG	Differansiyel Termal Analiz/Termogravimetri
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
M	Metal
Me	Metil grubu
PS	Gözenekli silikon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
XRD	X-Işını difraktometresi
XRF	X-Işını Flüoresans Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bor elementi	3
Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü	7
Şekil 2.3 Üleksit mineralinin görüntüsü	8
Şekil 2.4 Kolemanit mineralinin görüntüsü	9
Şekil 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü	10
Şekil 3.1 Farklı sıcaklıklardaki NaBH_4 'ün sudaki çözünürlüğü	25
Şekil 4.1 Hidrojen enerji sistemi	37
Şekil 4.2 PowerBall sistemi	40
Şekil 4.3 PowerBall hidrojen üretim sistemi	41
Şekil 4.4 NaBH_4 yolu ile H_2 depolama sistemi enerji döngüsü	42
Şekil 4.5 NaBH_4 yolu ile H_2 depolama sisteminin araçlarda kullanım şeması	43
Şekil 5.1 Yüksek basınç otoklav sistemi	45
Şekil 5.2 Ergitme potası	47
Şekil 5.3 Metalik Na	48
Şekil 6.1 Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı	53
Şekil 6.2 Referans NaBH_4 çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki açık-devre voltaj değerleri	54
Şekil 6.3 Referans NaBH_4 'ün FT-IR spektrumu	55
Şekil 6.4 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri	56
Şekil 6.5 Boraksın XRD diyagramı	58
Şekil 6.6 Boraksın DTA-TG eğrisi	61
Şekil 6.7 Boraksın SEM görüntüleri	62
Şekil 6.8 Boraks dekahidratın FT-IR spektrumu	63
Şekil 6.9 Susuz boraksın XRD diyagramı	65
Şekil 6.10 Susuz boraksın FT-IR spektrumu	67
Şekil 6.11 Susuz boraksın SEM görüntüleri	68
Şekil 6.12 Düşük basınç prosesinin sıcaklık-basınç değişimi	69
Şekil 6.13 Düşük basınç prosesi reaksiyon ürünün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı	71
Şekil 6.14 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı	73
Şekil 6.15 Düşük basınç prosesiyle üretilen NaBH_4 'ün farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri	74
Şekil 6.16 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) FT-IR spektrumu	75
Şekil 6.17 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri	76
Şekil 6.18 Düşük basınç prosesi yan ürünün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı	78

Şekil 6.19 Düşük basınç prosesi ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları.....	79
Şekil 6.20 Yüksek basınç prosesinin sıcaklık-basınç değişimi.	80
Şekil 6.21 Yüksek basınç prosesi reaksiyon ürünün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı.....	81
Şekil 6.22 Yüksek basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı	84
Şekil 6.23 Yüksek basınç ana ürünün (NaBH_4) FT-IR spektrumu	85
Şekil 6.24 Yüksek basınç prosesiyle üretilen NaBH_4 ' ün farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri.....	86
Şekil 6.25 Yüksek basınç ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri	87
Şekil 6.26 Yüksek basınç yan ürünün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı	89
Şekil 6.27 Yüksek basınç prosesi ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları.....	90
Şekil 6.28 Sinter ve ergitme camların FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 6.29 Sinter ve ergitme camların SEM görüntüleri	94
Şekil 6.30 Borsilikat camların görüntüleri	95

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 2.2 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri	6
Çizelge 2.3 Boraks mineralinin özellikleri	7
Çizelge 2.4 Üleksit mineralinin özellikleri.....	8
Çizelge 2.5 Kolemanit mineralinin özellikleri	9
Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri	10
Çizelge 2.7 Ticari bor bileşikleri	12
Çizelge 2.8 Boraks ürününün özellikleri	13
Çizelge 2.9 Tinkalkonit ürününün özellikleri.....	14
Çizelge 2.10 Sodyum perborat tetrahidrat ürününün özellikleri	15
Çizelge 2.11 Sodyum perborat monohidrat ürününün özellikleri	16
Çizelge 2.12 Borik asit ürününün özellikleri.....	16
Çizelge 2.13 Susuz boraks ürününün özellikleri	17
Çizelge 2.14 Özelliikli bor bileşikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları	18
Çizelge 2.15 Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları	20
Çizelge 3.1 NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri	24
Çizelge 3.2 NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri.....	25
Çizelge 3.3 24°C 'deki NaBH_4 çözeltisinin pH değerleri	26
Çizelge 3.4 pH- NaBH_4 'ün yarılanma süresi.....	27
Çizelge 5.1 Boraksın özellikleri	47
Çizelge 5.2 Kuvars tozu içeriği	48
Çizelge 5.3 Metalik Na'un kimyasal analizi	48
Çizelge 5.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve SiO_2 karışımının Seger formülü	50
Çizelge 6.1 Referans NaBH_4 'ün pik listesi	52
Çizelge 6.2 Boraksın pik listesi	59
Çizelge 6.3 Boraksın kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri	62
Çizelge 6.4 Susuz boraksın pik listesi	64
Çizelge 6.5 Susuz boraksın kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri	66
Çizelge 6.6 Düşük basınç prosesi reaksiyon ürününü ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) pik değerleri.....	70
Çizelge 6.7 Düşük basınç prosesi ana ürününü (NaBH_4) pik değerleri	72
Çizelge 6.8 Düşük basınç prosesi yan ürününü (Na_2SiO_3) pik değerleri	77
Çizelge 6.9 Yüksek basınç prosesi reaksiyon ürününü ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) pik değerleri	82
Çizelge 6.10 Yüksek basınç prosesi ana ürününü (NaBH_4) pik değerleri.....	83
Çizelge 6.11 Yüksek basınç yan ürününü (Na_2SiO_3) pik değerleri.....	88

Çizelge 6.12 Sinter ve ergitme camın XRF sonuçları	93
--	----

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, bor kaynağı olarak susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı iki farklı yöntemle sodyum borhidrür (NaBH_4) üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi etkileyen parametreler incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın her aşamasında bilgi, deneyim ve yaratıcı fikirleriyle bana yol gösteren, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, akademik kariyerimde sağlam adımlarla ilerlememi sağlayan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarında yardımları ve desteğinden dolayı Prof. Dr. Ahmet Ekerim'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında büyük emekleri geçen, her konuda yardımcı olan çok değerli çalışma arkadaşlarım Yrd.Doç.Dr.Emek Moröydor Derun, Yrd.Doç.Dr.Nurcan Tuğrul, Yrd.Doç.Dr.İffet Yakar Elbeyli, Arş.Gör.Ü.Banu Sarıalioğlu, Arş.Gör.Müge Sarı, Kimya Müh. Murat Eslek, Kimya Müh. Nilay Üstün, Teknisyen Cem Çakmak ve Teknisyen Davut Bozkurt'a çok teşekkür ederim.

Numunelerimin SEM incelemelerini yapan Uzman Polat Topuz'a, XRF analizlerimi yapan Arş.Gör.Murat Çalışkan'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. personeline ve özellikle Ar-Ge laboratuvarı şefi Fehmi Kula'ya çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve bütün eğitim hayatım boyunca sabır, hoşgörü, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Günümüzde dünya enerji talebinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynağı olarak bilinen fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynaklarının giderek azalması ve çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle, birincil enerji kaynaklarının yeni ve yenilenebilir enerji sistemleri ile değiştirilmesi gereği duyulmaktadır. Bundan dolayı, hidrojen enerjisi giderek önem kazanmaya başlamıştır.

Evrende bulunan en basit ve en yaygın element olan ve bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan hidrojen; doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biokütle gibi değişik kaynaklardan üretilebilen sentetik bir yakıttır.

Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Ancak mobil uygulamalarda, hidrojenin daha güvenli ortamlarda depolanması gerekmektedir. Bu noktada, bor esaslı sistemler özellikle de sodyum borhidrür önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, susuz boraksın bor kaynağı olarak kullanıldığı, düşük basınç ve yüksek basınç prosesleri olarak adlandırılan sodyum borhidrür üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, üretilen sodyum borhidrürün oldukça yüksek kapasiteli bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Sodyum borhidrür, boraks, hidrojen enerjisi, yakıt pilleri.

ABSTRACT

World energy requirements are mostly provided by fossil fuels which are known as primary energy sources. Recently, because of decreasing of fossil energy sources and increasing of environmental pollution; the fossil energy system must be replaced with new and renewable energy systems. Therefore hydrogen energy became much more important.

Hydrogen which has the highest energy storage capacity per unit weight among other fuels, is the most simple and common element in the universe. Hydrogen is not a natural fuel; it is a synthetic fuel which is produced through different sources such as water, fossil fuels and biomass.

One of the most important features of hydrogen is that it can easily be stored. Pure hydrogen in gaseous and liquid form can be stored in tanks, as well as physically stored in carbon nanotubes and also can be chemically stored as hydrides. On the other hand, in the mobile applications, hydrogen should be stored more safely. In this case, boron based systems are much more advantageous, especially NaBH_4 .

In this study, low and high pressure processes are developed to produce NaBH_4 , in which borax is used as a boron source. Results are shown that, NaBH_4 can be used high efficiently hydrogen storage medium.

Keywords: Sodium borohydride, borax, hydrogen energy, fuel cells.

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji gereksiniminin büyük bir kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi hidrokarbon içerikli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıt rezervleri giderek azalmakta ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu küresel sorunlar, yenilenebilir ve temiz enerji üreten alternatif enerji kaynaklarının, varolan fosil yakıt sistemlerinin yerini almasıyla giderilebilir (Veziroğlu, 2003).

Hidrojen, geleceğin alternatif enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Dünyada en çok bulunan element olan hidrojen, enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahip bir yakıttır (Veziroğlu ve Bockris, 2001). Hidrojen birim kütle başına en fazla kimyasal enerji veren bir yakıt olmasına rağmen en hafif madde olduğu için özellikle araçlarda depolanması büyük bir problem oluşturmaktadır. Hidrojen, çelik tanklarda basınçlı gaz, kriyojenik koşullarda sıvı, ısıtılabilir ve hidrojen veren kimyasal bileşikler (metanol, hidrokarbonlar, vb.) ve metal hidrürler (sodyum borhidrür, magnezyum hidrür, vb.) halinde depolanabilir ve taşınabilir. Ancak bu ortamlarda kullanılan malzemenin ağırlıkça en fazla %10' u kadar hidrojen depolanabilmektedir.

Mobil uygulamalarda, kimyasal hidrürlerin özellikle sodyum borhidrürün (**NaBH₄**), hidrojen depolama ortamı olarak kullanılması oldukça güvenli bir teknolojidir (Shlesinger vd, 1953, Kojima vd, 2002). Ağırlıkça % 10.6 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı/patlayıcı olmaması, hidrojen üretim reaksiyonunun kolayca kontrol edilebilir olması, reaksiyonda katalizör ve sodyum metaboratın tekrar kullanılabilmesi nedenleriyle **NaBH₄** diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlıdır.

Borhidrürün yakıt pillerinde kullanımı dışında kâğıt sanayisinde selülozun beyazlatılmasında, metal yüzeylerin temizlenmesinde ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir indirgeyicidir.

Türkiye' nin yaklaşık % 64 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli bor mineralleri rezervlerine sahip ülke olması nedeniyle; hidrojen yakıtının **NaBH₄**'de depolanması ve yakıt pilinde kullanılması araştırmalarındaki önemi daha da artmaktadır. Böylece, Türkiye' nin bor kimyasalları üretimindeki pazar payı da artırılabilir.

Bu çalışma kapsamında, susuz boraksın bor kaynağı olarak kullanıldığı, düşük basınç ve yüksek basınç prosesleri olarak adlandırılan iki farklı sodyum borhidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, üretilen sodyum borhidrürün oldukça yüksek kapasiteli hidrojen depolama

ortamı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca geliştirilen bu üretim yöntemleriyle, boraks mineralinin enerji alanındaki kullanımını ve önemini artırabileceği de düşünülmektedir.

2. BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ

2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri

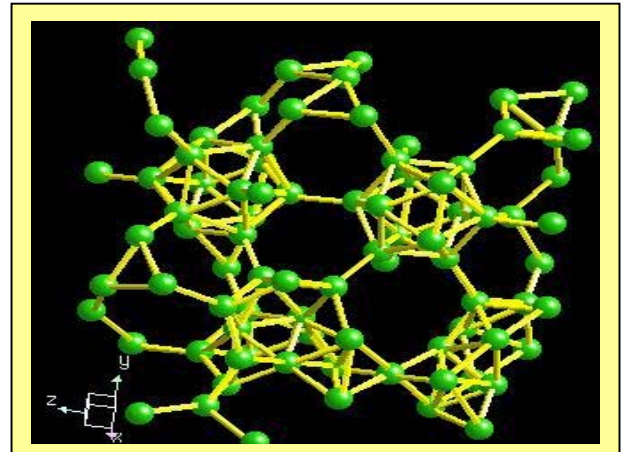
Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 olan ametal özelliklere sahip periyodik sistemin 3A grubunda yer alan bor elementi kütle numaraları 10 ve 11 olan iki karalı izotoptan oluşmaktadır. Doğada serbest olarak bulunmayan bor; ortoborik asit, alkali metal ve toprak alkali metal boratlar formundaki oksijene bağlanmış bileşikler halinde bulunmaktadır [1].

Elementer bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Sir Humphry Davy tarafından keşfedilmiştir. Ancak 1895 yılında ilk defa Henry Moissan, bor oksitin magnezyum ile indirgenmesiyle %86 saflıkta bor elde etmiştir. Moissan prosesi halen yüksek saflıkta amorf borun ticari olarak üretimine temel oluşturmaktadır. Daha yüksek saflıktaki bor ancak BCl_3 'ün bozunmasıyla elde edilebilir (Habashi, 1986).

Yeryüzün 51. yaygın elementi olan bor yer kabuğunda, toprakta, kayalarda ve suda bolca bulunmaktadır. Toprağın ve suyun bor içerikleri sırasıyla 10–20 ppm, 0.5–9.6 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Ediz ve Özday, 2001).



(a)



(b)

Şekil 2.1 Bor elementi (a) Görünüşü (b) Kristal yapısı [2]

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Habashi, 1986)

Atom Kütle	10.811
Atom Numarası	5
Görünüş	Sarı-kahverengi kristal
Erime Noktası (°C)	2050 ± 50
Süblimleşme Noktası (°C)	2550
Yoğunluk (20°C, g/cm³)	2.3 (Amorf) 2.35 (β-rombohidral) 2.46 (α- rombohidral)
Kristal Yapısı	Amorf, β-rombohidral, α- rombohidral, tetragonal
Füzyon Entalpisi (kJ/mol)	50.2
Süblimleşme Entalpisi (kJ/mol)	572.7
Entropi (289K, J.K⁻¹.mol⁻¹)	6.548 (Amorf) 5.875 (β-rombohidral)
Isı kapasitesi (300K, J.K⁻¹.mol⁻¹)	12.054 (Amorf) 11.166 (β-rombohidral)
İyonizasyon Enerjileri (kJ/mol)	798 (B→B ⁺) 2426 (B ⁺ →B ²⁺) 3658 (B ²⁺ →B ³⁺)

Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda azot ile bor nitrit, ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [3].

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bor yanıcıdır ancak tutuşma sıcaklığı yüksektir. Yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [4].

2.2 Bor Mineralleri

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur fakat ekonomik açıdan önemli olanlar ise kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki % B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Çizelge 2.2'de ekonomik açıdan önemli olan bor mineralleri ve % B_2O_3 içerikleri verilmektedir.

En zengin borat yatakları kimyasal çökelme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmektedir. Volkanik etkinlik, birikim oluşturabilecekleri bir havza olması ve bölgede kurak, yarı kurak iklim olması önemli koşullardır. Borat oluşumu gölsel ortamlar dışında denizde oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar genellikle ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri yeraltındaki mağmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristallenmesi sonucu da oluşmaktadır. Bunların dışında bir başka oluşum biçimi ise mağmanın yer altından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuma sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi ve bu değişimle birlikte bor elementinin oluşmasıdır.

Ülkemizde yer alan borat yatakları; Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur. Yataklara bor minerallerinin çökelişi Ca-boratlar ile başlayarak Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam etmektedir. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltası, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur (Helvacı, 2004).

Çizelge 2.2 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri (Pişkin, 1983)

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)
Sodyum borat	Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36.5	47.2
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	48.8	30.9
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51.0	26.4
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50.8	21.9
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13H ₂ O	37.6	42.1
	Pandermit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 7H ₂ O	49.8	18.1
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43.0	35.6
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49.6	49.6
Magnezyum borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .5H ₂ O	41.4	10.7
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6H ₂ O	50.5	26.1
Magnezyum-demir borat	Ludvigit	Mg ₂ FeBO ₅	17.8	-
Magnezyum klorür çifte tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidrojen borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56.4	43.6

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Rusya, Arjantin, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 64'lük kısmına sahip olmasının yanı sıra, son ürünlerin karakterlerini olumsuz yönde etkileyen istenmeyen safsızlık oranının çok düşük olması ve yüksek miktarda B₂O₃ içermesi nedeniyle bor minerallerinin işletmeciliğinde daha avantajlıdır. Türkiye rezervlerinin % 37'si Bigadiç, % 34'ü Emet, % 28' i Kırka ve % 1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır (Kılıç, 2004).

2.2.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

% 36.6 B_2O_3 içeriğine sahip boraks minerali ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından bulunmaktadır. Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. İzolasyon cam elyafı, cam seramikleri, emaye ve sır üretimleri tinkalin önemli kullanım alanları arasında yer almaktadır [4].



Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü [5]

Çizelge 2.3 Boraks mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
% B_2O_3 içeriği	36.6
Kristal Biçimi	Kısa prizmatik kristalli
Kristal Sistemi	Monoklinik
Sertlik	2 – 2.5 Mohs
Özgül Ağırlık	1.71 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Renksiz; beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi; şeffaf-yarı şeffaf
Ayrırcı Özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünübilirlik

2.2.2 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Kimyasal bileşimi % 7.65 Na_2O , % 18.85 CaO , % 42.95 B_2O_3 ve % 35.55 H_2O olan üleksit minerali Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak bulunmaktadır. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır ve kolemanit, hidroborasit ile birlikte dir. Kırka’ da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur [4].



Şekil 2.3 Üleksit mineralinin görüntüsü [6]

Çizelge 2.4 Üleksit mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal Formülü	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
% B_2O_3 içeriği	42.95
Kristal Biçimi	Genellikle iğnemsı kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli
Kristal Sistemi	Triklinik
Sertlik	2.5 Mohs
Özgül Ağırlık	1.955 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi, şeffaf
Ayırıcı Özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi

2.2.3 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşan kolemanit minerali Türkiye’ de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak bulunmaktadır. % 27.28 CaO , % 50.81 B_2O_3 ve % 21.91 H_2O kimyasal bileşimine sahiptir. Kolemanit, tekstil cam elyafi, borosilikat camı, emaye ve sırlama sektörlerinde kullanılmaktadır [4].



Şekil 2.4 Kolemanit mineralinin görüntüsü [5]

Çizelge 2.5 Kolemanit mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal Formülü	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
% B_2O_3 içeriği	50.81
Kristal Biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli
Kristal Sistemi	Monoklinik
Sertlik	4.5 Mohs
Özgül Ağırlık	2.42 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf - yarı şeffaf
Ayrıcı Özellikleri	Diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir.

2.2.4 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Türkiye’de Kırka boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Kimyasal bileşimi % 22.66 Na_2O , % 51.02 B_2O_3 ve % 26.32 H_2O ’dir [4].



Şekil 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü [7]

Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
% B_2O_3 içeriği	% 51.02
Kristal Sistemi	Monoklinik
Sertlik	3 Mohs
Özgül Ağırlık	1.95 gr/cm^3
Renk ve Şeffaflık	Kristaller keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından dolayı yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca telsel yapılar gösterirler.
Ayırıcı Özellikleri	Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür.

2.3 Bor Bileşikleri

Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yıkama ve zenginleştirme işlemi yapılması sonucu elde edilen ürün, konsantre ham cevher olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri konsantre ham cevher ve/veya öğütülmüş konsantre ham cevher halinde piyasaya sanayi girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide rafine bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır.

Türkiye’de ham ürün olarak pazarlanan ve rafine ürün üretiminde kullanılan konsantre bor cevherleri tinkal ve kolemanittir. Üleksit ise sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır.

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri iki grupta incelenebilir;

1. Büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip ticari bor bileşikleri
2. Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özel bor ürünleri

Bor madenlerinden tinkalin rafine edilmesi ile boraks, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu borik asit, tinkalin veya boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir.

Bu ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları mevcuttur. Birçok sektörde nihai ürün olarak kullanılan bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; elementer bor, bor elyaf, bor karbür, bor halojenür, fluoborik asit, bor nitrür ve sodyum borhidrür olarak sıralanabilir (Kalafatoğlu ve Örs, 2003).

2.3.1 Ticari bor bileşikleri

Bor ürünleri başta cam, sabun, deterjan endüstrisi, seramik, emaye, metalurji ve tarım sektörü olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılmakta olup, günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Sanayide kullanılmak üzere üretilen ticari boratlar Çizelge 2.7’de verilmektedir.

Türkiye’de halen borik asit, boraks, tinkalkonit, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks üretilmektedir. Bandırma Boraks Tesisi 1968’de 20.000 ton/yıl kapasite ile kurulmuş, sonradan boraks üretim kapasitesi 45.000 ton/yıl olarak arttırılmıştır. Boraks üretimi 1970 yılına kadar kolemanitten soda ve bikarbonat kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem ekonomik olmadığından günümüzde tinkalin rafinasyonu ile üretim yapılmaktadır.

Çizelge 2.7 Ticari bor bileşikleri [3]

Ticari Bor Bileşiği	Kimyasal Formülü
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Perborat Monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borik Asit	H_3BO_3
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Tinkalkonit üretimi, Bandırma Boraks (23.000 ton/yıl) ve Kırka Bor Türevleri (160.000 ton/yıl) Tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Türkiye’de borik asit üretimi 1987 yılında 100.000 ton/yıl kapasite ile Bandırma’da kurulmuş olan Borik Asit Fabrikası’nda yapılmaktadır. Günümüzde ise yıllık üretim kapasitesi 85.000 ton’dur. Sodyum perborat tetrahidrat günümüzde 20.000 ton/yıl kapasiteli Bandırma Sodyum Perborat Tetrahidrat Tesislerinde, sodyum metaboratın hidrojen peroksit ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Sodyum Perborat Monohidrat tesisi ise 1997 yılında faaliyete geçirilerek 4.500 ton/yıl kapasite ile üretime devam etmektedir. Susuz boraks üretimi 1984 yılından beri Kırka Bor Türevleri, Susuz Boraks Fabrikası’nda 60.000 ton/yıl kapasite ile devam etmektedir (DPT, 2001).

2.3.1.1 Boraks

Boraks, tinkal mineralinin rafinasyonu sonucu üretilen ticari sodyum boratların en önemlilerinden biridir. Bandırma Boraks Üretim Tesisi tinkal çözme, flokülasyon, pelet, filtre, kristalizatör, santrifüj, kurutucu ve torbalama bölümlerinden oluşmaktadır. Tinkal konsantresi bir nakil bandı vasıtasıyla pelet flokülasyon ünitesine beslenir. Ünite tinkal konsantresinin sıcak ana çözeltide çözülmesi, çözünmeyen katıların elenerek ayrılması, çözelti içindeki killerin polietilen oksit ve flokulant ilavesiyle çöktürülerek peletlenmesi, oluşturulan peletlerin helezonda ayrılması ve ayrılan peletlerin sıkılarak katı halde atılması şeklindedir. Çözülen şarj çözeltisinin berrak kısmı filtreden geçirilir, kristallendirilme işlemi için kristalizatöre gönderilir. Kristal boraks ana

çözüldüğüden santrifüjlenerek ayrılır. Nemli kristaller kurutucuda kurutulduktan sonra torbalara konularak satışa hazır hale getirilir. Yıllık boraks üretim kapasitesi yaklaşık 65.000 ton olan Bandırma işletmelerinde üretilen boraks'ın ürün özellikleri Çizelge 2.8' de verilmektedir (DPT, 2001).

Çizelge 2.8 Boraks ürününün özellikleri [3]

Formülü	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Bileşimi	%
B ₂ O ₃	16.25
Na ₂ O	36.52
H ₂ O	47.23
Molekül Ağırlığı, g/gmol	381.83
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.730
Erime Noktası, °C	741

2.3.1.2 Tinkalkonit

Bandırma Boraks Üretim Tesisinin Pelet Flokülasyon Ünitesi'nden elde edilen şarj çözeltisinin bir kısmı filtrasyon işlemine tabi tutulup, boraks üretimi için kristalizatöre gönderilir. Bir kısmı ise tinkalkonit üretim reaktörüne alınır. Boraks kristalizatöründe kristallendirilen boraks kristalleri tinkalkonit reaktörüne beslenerek tinkalkonit oluşumunu sağlayacak konsantrasyonda yeni şarj hazırlanarak tinkalkonit kristalizatörüne gönderilir. Burada kristal oluşum sıcaklığına düşürüldükten sonra oluşan kristaller ana çözeltiden santrifüjlenerek ayrılır. Nemli kristaller kurutmaya sevk edilir. Kurutmadan çıkan mamül madde ambalajlanarak piyasaya arz edilmek üzere hazırlanır. Yıllık tinkalkonit üretim kapasitesi yaklaşık 23.000 ton olan Bandırma İşletmelerinde üretilen tinkalkonit ürünün özellikleri Çizelge 2.9' de verilmektedir (DPT, 2001).

Çizelge 2.9 Tinkalkonit ürününün özellikleri [3]

Formülü	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Bileşimi	%
Na ₂ O	21.28
B ₂ O ₃	47.80
H ₂ O	30.92
Molekül Ağırlığı, g/gmol	291.35
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.815
Erime Noktası, °C	741

2.3.1.3 Sodyum perborat tetrahidrat

Türkiye’de sodyum perborat tetrahidrat (NaBO₃.4H₂O) üretimi 1975 yılından itibaren Bandırma Boraks Tesislerinde yapılmaktadır.

Boraks (Na₂B₄O₇.10H₂O) ve sodyum hidroksit (NaOH) reaksiyona sokularak aşağıdaki denkleme göre sodyum metaborat (NaBO₂) elde edilir;



Metaborat çözeltisi basınçlı filtrede süzülüp, soğutulduktan sonra metaborat tankında depolanır. Buradan bir pompa ile kristalizatöre beslenen çözeltiliye hidrojen peroksit (H₂O₂) ilave edilir;



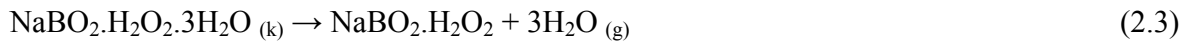
Reaksiyon sonucu oluşan sodyum perborat kristalleri santrifüj edilerek ayrılır. Nemli kristaller kurutucuda kurutulduktan sonra elekten geçirilerek paketlenir. Piyasaya arz edilen ürünün özellikleri Çizelge 2.10’da verilmektedir (DPT, 2001).

Çizelge 2.10 Sodyum perborat tetrahidrat ürününün özellikleri [3]

Formülü	NaBO ₃ .4H ₂ O
Bileşimi	%
Na ₂ O	20.00
B ₂ O ₃	22.60
Aktif Oksijen	10.20
Molekül Ağırlığı, g/gmol	153.860
Dökme Yoğunluğu, kg/m³	680–750
Erime Noktası, °C	63

2.3.1.4 Sodyum perborat monohidrat

Sodyum Perborat Tetrahidrat Fabrikalarında üretilen 30–35°C’deki tetrahidrat kristalleri besleyici vasıtasıyla statik kurutucuya beslenir. Kurutucu dört bölmeli dehidrasyon alanı ile bir bölmeli soğutma alanından ibarettir. Akışkan yataklı kurutucuda kurutma sırasında kademelerdeki ürün sıcaklığı 60°C’nin üzerini geçmemelidir. Aksi takdirde üründe indirgenme oluşur. Dehidrasyon işlemi;



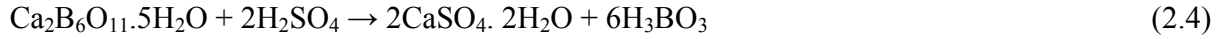
denkleminde göre gerçekleşir. %10.2 aktif oksijene sahip olan sodyum perborat tetrahidrat dehidrasyon işleminden sonra %15 aktif oksijene sahip sodyum perborat monohidrata dönüşür. Monohidrat kurutucunun soğutma bölgesinde toplandıktan sonra topaklanmayı önlemek için düşük sıcaklıkta hava verilir. Kurutucudan çıkan 30–38°C’deki sodyum perborat monohidrat elekten geçirilerek piyasaya arz edilmek üzere torbalanır. 1997 yılından itibaren Bandırma Boraks Tesislerinde üretilen mamül ürünün özellikleri Çizelge 2.11’de verilmektedir (DPT, 2001).

Çizelge 2.11 Sodyum perborat monohidrat ürününün özellikleri [3]

Formülü	NaBO ₃ .H ₂ O
Bileşimi	%
Na ₂ O	30.00
B ₂ O ₃	34.00
Aktif Oksijen	15.00
Molekül Ağırlığı, g/gmol	99.83
Dökme Yoğunluğu, kg/m³	500–600
Formülü	NaBO ₃ .H ₂ O

2.3.1.5 Borik asit

Kolemanitten borik asit (H₃BO₃) üretim yönteminde, kolemanitin H₂SO₄ ile (2.4) denkleme göre borik asit (H₃BO₃) ve jips (CaSO₄. 2H₂O) oluşmaktadır.



Çizelge 2.12 Borik asit ürününün özellikleri [3]

Formülü	H ₃ BO ₃
Bileşimi	%
B ₂ O ₃	56.30
H ₂ O	43.70
Molekül Ağırlığı, g/gmol	61.84
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.435
Erime Noktası, °C	171

Kapalı sahadaki kolemanit önce çeneli, sonra çekiçli kırıcıda kırılır, bilyalı değirmenlerde ıslak öğütülür ve reaktöre çamur halinde beslenir. Reaktörde sülfirik asit ile muamele edilir. Reaksiyon sonunda meydana gelen borik asit çözeltisi fitre edilerek çamurdan ayrıştırılır. Polish filtreleme işleminden sonra vakum kristalizatöre beslenir. Burada elde edilen kristaller çözeltiden santrifüj edilerek ayrılır. Santrifüjleme sonucunda elde edilen sulu borik asit ürünü kurutucularda kurutulur. Kurutulan borik asit piyasaya arz edilmek üzere paketlenir (DPT, 2001).

2.3.1.6 Susuz boraks

Türkiye’de susuz boraks üretimi 1984 yılından itibaren Kırka Bor Türevleri, Susuz Boraks Fabrikası’nda yapılmaktadır. Tinkalkonit ile üretim sırasında meydana gelen standart dışı ürünler (tinkalkonit tozu) susuz boraks üretmek için ergitme fırınına, fırının değişik noktalarından beslenir. Ergitme fırınında 775°C’de boraks ergitilir. Fırına beslenen tinkalkonit kristal suyunu tamamen kaybeder, ergimiş mamul soğutma tamburlarında soğutulur, kırılır ve elenerek, 1.68–0.21 mm boyutundaki mamül olarak satışa sunulur (DPT, 2001).

Çizelge 2.13 Susuz boraks ürününün özellikleri [3]

Formülü	Na ₂ B ₄ O ₇
Bileşimi	%
B ₂ O ₃	68.90
Na ₂ O	30.70
Molekül Ağırlığı, g/gmol	201.27
Özgül Ağırlığı, g/cm³	2.30

2.3.2 Özellikli bor bileşikleri

Bor, bor elyafı, bor karbür, bor nitrürler, bor hidrürler ve benzeri özellikli bor bileşikleri üretimleri daha özel koşullar gerektirmektedir ve genellikle ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Son yıllarda bir hidrojen depolama ortamı olarak ortaya çıkan sodyum borhidrür yaygın kullanım potansiyeli oldukça yüksek görünen bir özellikli bor bileşiğidir. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Çizelge 2.14’te verilmektedir.

Çizelge 2.14 Özellikli bor bileşikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları (Kalafatoğlu ve Örs, 2003)

Bor Bileşiği	Üretim Yöntemleri	Kullanım Alanları
Elementer bor (amorf, kristal)	Bor triflorür + hidrojen Borik asit + Mg + ısı Bor oksit + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler, nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	Borik asit + C + ısı Bor oksit + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, zırh, nötron, Refrakter, soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür (hekzanogal)	Borik asit / Bor oksit + NH ₃ / NH ₄ Cl / CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme (yüksek elektif direnci)
Bor nitrür (kübik)	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme (yüksek ısı iletkenlik)
Bor halojenürler	Bor oksit + C + ısı + halojenürler Bor oksit + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Fluoborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Sodyum borhidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar/ borosilikatlar + H ₂ İyon selektif membranlı elektroliz	Aritım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama

2.4 Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Dünyada en yaygın kullanım alanına sahip endüstriyel girdilerin başında gelmekte olan bor mineralleri ve ürünleri cam, seramik, deterjan, ilaç ve kimya gibi birçok farklı sanayii dalında kullanılmaktadırlar. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı ise bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Tarım ve metalurji sanayi, yanmayı önleyici (geciktirici) madde yapımı, pigment ve kurutucu madde, enerji depolama sistemleri ve nükleer yakıt uygulamaları diğer kullanım alanlarıdır. Çizelge 2.15'te ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmektedir.

2.4.1 Cam ve cam elyafı sanayii

Hammaddenin ergime noktasını, ergimiş ortamın viskozitesini, camın termal genişleme katsayısını düşürmesi ayrıca camın kırılma indisini ve saydamlığını/parlaklığını artırması nedeniyle cam sanayinde bor bileşikleri kullanılmaktadır. Bor, pencere camı, şişe camı v.b. üretiminde ender hallerde kullanılmasına rağmen özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır.

Her türlü yalıttan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılan cam elyafının (fiberglas) temel hammaddelerinden birini bor oluşturmaktadır. Cam elyafına borun katılması cama katılması sırasında sağladığı yaraların yanı sıra kristalleşme eğilimini düşürüp, liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini arttırmaktadır [4].

Çizelge 2.15 Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları (Kalafatoğlu ve Örs, 2003)

Kullanım Alanı		Mineral / Bileşik
Cam Sanayii	İzolasyon cam elyafı	Tinkal cevheri, üleksit, probertit, boraks, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camları	Tinkal cevheri, üleksit, probertit, kolemanit, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit
	Özel camlar	Boraks, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit
	Cam seramikleri	Tinkal cevheri, üleksit, boraks, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit
Temizleme ve Ağırta Sanayii	Sabun, deterjan	Sodyum perboratlar
	Kâğıt hamuru	Sodyum borhidrür
Zirai Uygulamalar	Gübre	Boraks, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit, kolemanit
	Yabani ot öldürücüler	Boraks, tinkalkonit, borik asit, bakır metaborat, sodyum metaborat
	Böcek öldürücüler	Boraks, tinkalkonit, borik asit, disodyum oktoborat, glikol boratlar
Alev Geciktiriciler	Selülozik yalıtım malzemeleri	Boraks, tinkalkonit, susuz boraks, borik asit
	Plastik malzemeler	Çinko boratlar, amonyum fluoborat, baryum metaborat, sodyum pentaborat
Metallurjik Uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar	Susuz boraks, bor oksit, boratlar

2.4.2 Seramik ve emaye sanayii

Sırın kıvamlılığını ve gerilimini düşürmesi, parlaklığını ve saydamlığını arttırırması nedeniyle bor bileşikleri, seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayinde kullanılmaktadır.

2.4.3 Sabun ve deterjan sanayii

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10–20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Bu özellikler sayesinde kumaş çok az yıpranıp renkleri solmamakta ve düşük sıcaklıklarda da etkin sonuç vermektedir. Ayrıca makinalarda çeliğin aşınmasını ve matlaşmasını azaltır.

2.4.4 Tekstil sanayii

Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanısıra, koruyucu özelliğinden dolayı kumaş boyalarında ve apre işleminde kullanılmaktadır.

2.4.5 Metalurji sanayii

Ergime sıcaklığını düşürmesi, cürufun akışkanlığını arttırması, çeliği sertleştirmesi, fırın tuğlalarının aşınmasını azaltma özelliklerinden dolayı boratlar metalurji sanayindeki ana hammaddelerden biridir. Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Boratların metalurjide bor türevlerinin kendisinin ya da çelik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılmaktadır. Ayrıca kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır.

2.4.6 Tarım sanayii

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler

arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilizasyonunun gerektiği durumlarda da kullanılmaktadır.

2.4.7 Nükleer sanayii

Bor mineral ve bileşikleri B_{10} ve B_{11} izotoplarını içerirler. B_{10} 'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına imkân verdiği gibi, dimetil eter, elementer bor, zenginleştirilmiş borik oksit, borik asit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar %2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. B_{10} nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak da kullanılmaktadır.

2.4.8 Enerji depolama

Günümüzde hidrojen taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmış olan özellikli bor bileşiklerinden biri olan sodyum borhidürdür. Sodyum borhidür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir [4].

3. SODYUM BORHİDRÜR (NaBH_4)'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

NaBH_4 , ticari önemi en fazla olan tetrahidroboratlar grubunda yer alan alkali metal borhidrürlerin bir üyesidir. NaBH_4 , aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç üretim proseslerinde kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir (Ortega vd, 2003).

Hidrokarbon temelli enerji kaynaklarına alternatif ve çevreyle dost yakıtlar günümüzde enerji eldesi alanında gerçekleştirilen araştırmalarının temelini oluşturmaktadır. Borhidrür tuzları yakıt hücresinde doğrudan anot yakıtı olarak ya da hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir. NaBH_4 'ün su ile reaksiyonuyla hidrojen üretilirken NaBO_2 yan ürün olarak elde edilmektedir (Amendola vd, 2003).

3.1 NaBH_4 'ün Genel Özellikleri

3.1.1 NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

NaBH_4 en dengeli alkali metal borhidrürlerden olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada kararlıdır. 400°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda ve vakum altında ısıtıldığında yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez. Suyla reaksiyonu ile yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır. Su, oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır (Schlesinger ve Brown, 1950). NaBH_4 'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

3.1.2 NaBH_4 'ün çözünürlüğü

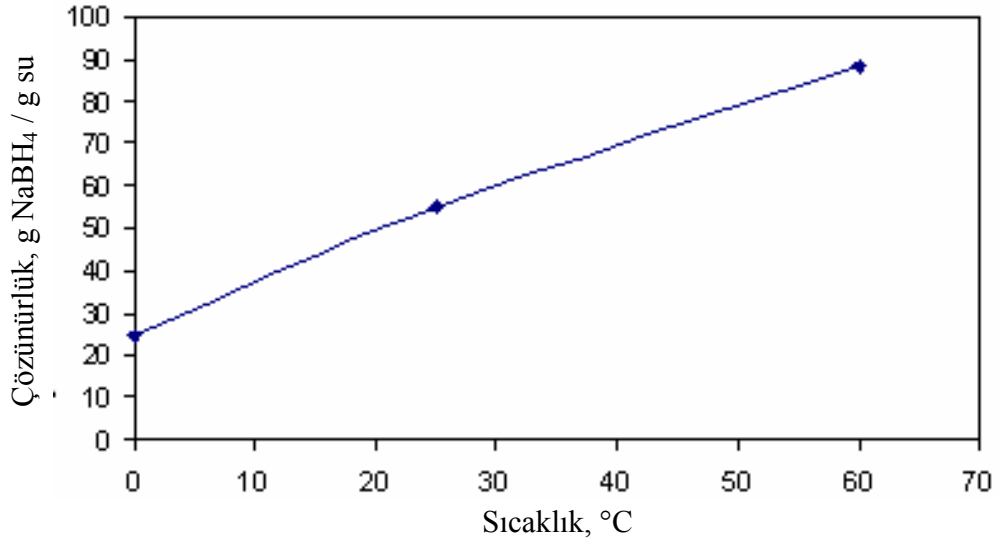
Genel olarak NaBH_4 , hidroksi veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü diğer çözeltilerden farklı olarak sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Çizelge 3.2'de NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklık değerlerindeki çözünürlük değerleri verilmektedir (Schlesinger vd^a, 1953).

NaBH_4 'ün 25°C 'deki çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücüler sıvı amonyaktır. NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlük değerleri Şekil 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 NaBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

Formülü	NaBH ₄
Molekül ağırlığı, g/mol	37.84
Teorik H₂ içeriği, % (ağırlıkça)	10.6
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6.15 Å)
Kaynama noktası, °C	505
Bozunma sıcaklığı, °C	315
Erime noktası, °C (2-6 atm H₂ basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı, °C (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi (25°C), kJ.mol⁻¹	-188.6
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), kJ.mol⁻¹	-123.9
Entropi, J.mol⁻¹.K⁻¹	101.3
Isı kapasitesi (25°C), J.K⁻¹.h	86.8

NaBH₄'ün çözünmediği durumlarda kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak NaBH₄'ün her molü için iki mol su eklenmelidir. Ancak, bazı durumlarda, tetraetilamonyum borhidrit gibi organik bor hidritler oldukça kuvvetli çözünürlüğü nedeniyle daha etkili olmaktadır [10].



Şekil 3.1 Farklı sıcaklıklardaki NaBH₄'ün sudaki çözünürlüğü (Othmer, 1978)

Çizelge 3.2 NaBH₄'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (Schlesinger vd^a, 1953)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g NaBH ₄ /100 g çözücü)
Sıvı amonyak	-25	104.0
Etanol	20	4.0
Metanol	20	16.4
Metilamin	-20	27.6
Etilamin	17	20.9
N-Propilamin	28	9.7
İzopropilamin	28	6.0
Pridin	75	3.4
Etilendiamin	75	22.0
Asetonitril	28	0.9

3.1.3 NaBH₄'ün kararlılığı

NaBH₄, termal olarak çok karardır ve ancak vakum altında 400°C'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH₄ havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşca bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur.

NaBH₄'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağılı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması aşağıdaki hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır.



NaBH₄ bazik özellik gösterdiğinden dolayı yüksek konsantrasyon değerlerindeki çözeltileri daha karardır. NaBH₄'ün sudaki hidrolizi pH değerini arttırmakta ve bozunma hızını azaltmaktadır. Örneğin 24°C'de 0.01 M NaBH₄ çözeltilisinin başlangıç pH değeri 9.6 iken hidroliz sırasında 9.9'dur.

Çizelge 3.3 24°C'de NaBH₄ çözeltilisinin pH değerleri [10]

NaBH ₄ 'ün konsantrasyonu	pH
1.000 M	10.48 ± 0.02
0.100 M	10.05 ± 0.02
0.010 M	9.56 ± 0.02

Sulu NaBH₄ çözeltilisinin bozunma hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Prokopcikas vd, 1970).

$$\text{Log}_{10} t^{1/2}(\text{dak}) = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (3.2)$$

Çizelge 3.4, 25°C de NaBH₄'ün sulu çözeltilerinin pH değişimi ile yarılanma süreleri arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Çizelge 3.4 pH- NaBH₄'ün yarılanma süresi (Mochalov vd, 1965)

pH	4.0	5.0	5.5	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0
t _{1/2}	0.0037 (sn)	0.037 (sn)	0.12 (sn)	0.37 (sn)	3.7 (sn)	36.8 (sn)	6.1 (dk)	61.4 (dk)	10.2 (saat)	4.3 (gün)	42.6 (gün)

Sıcaklık artışından kaynaklanan NaBH₄'ün sulu çözeltisindeki kararlılığını azalması, daha fazla kostik ilave edilerek veya NaBH₄ konsantrasyonu arttırarak engellenebilir. 12.9–13.8 gibi yüksek pH aralığındaki depolama koşullarında bozunma gözlenmez.

Soy metaller, bakır, nikel ve kobalt boritler; borhidrür iyonunun hidrolizini katalizlemektedir. Katalizör, çözeltideki uygun metal tuzunun bor hidrür tarafından indirgenmesi ile oluşmaktadır (Paul, 1952).

NaBH₄ asidik alkoller ve metanol, etanol gibi düşük molekül ağırlıklı, birincil alkollerde kararlı değildir. Düşük alkollerdeki kararsızlığı, sulu çözeltilerde olduğu gibi baz eklenerek ortadan kaldırılır (Brown vd, 1955, Brown ve Ichikawa 1961).

Organik çözeltilerde, NaBH₄ çözeltilerinin kararlılığı oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Örneğin, piridin ve dioksan çözeltilerde NaBH₄ oldukça kararlıdır. Eser miktardaki su ile hidroliz meydana gelmekte ve bu durum kararlılığa etki etmektedir [10].

3.2 NaBH₄'ün Üretim Yöntemleri

Bor hidrürlerin üretimi ile ilgili yapılan ilk çalışma, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşiği olan uranyum borhidrürün hazırlanmasıdır. Bu yöntemde, uranyum(IV)florür ile alüminyum borhidrür oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon ile uranyum borhidrür sentezlenmiştir (Schlesinger ve Brown, 1953).



Daha sonraki çalışmalarla, daha pratik ve uygun üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Schlesinger vd, 1940, Burg ve Schlesinger, 1940, Schlesinger ve Brown, 1940, Schlesinger vd^a, 1953).

NaBH_4 'ün üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte Schlesinger ve Bayer prosesleri en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş endüstriyel proseslerdir (Amendola ve Kelly, 2002, Amendola vd, 2003).

3.2.1 Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretimi

NaBH_4 , Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntemde borik asidin, metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesi sonucunda üretilmiştir (Schlesinger vd^b, 1953).

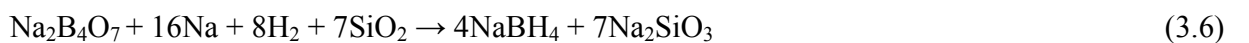


Metali Na, NaCl ve CaCl_2 tuzları karışımının elektrolizi ile üretilmektedir. NaH ise mineral yağ dispersiyonu içinde Na'nın hidrojelendirilmesi ile hazırlanmaktadır. Oluşan NaH, $\text{B(OCH}_3)_3$ reaksiyonunda kullanılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen NaBH_4 ve NaOCH_3 karışımı, mineral yağı dispersiyonunda bulunmaktadır. Karışım iki fazlı sulu $\text{NaOH-NaBH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ karışımını elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra CH_3OH distilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Katı NaBH_4 eldesi için ek olarak ekstraksiyon, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemleri de gerçekleştirilmelidir.

İndirgenme denklemi incelendiğinde, 1 mol NaBH_4 üretimi için 4 mol Na ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanında stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, Na'nın % 75'inin yan ürün olan NaOCH_3 dönüştüğü görülmektedir. Metalik Na gereksiniminin ve yan ürün oluşma yüzdesinin yüksek olması proses maliyetini artırmaktadır. Ayrıca, metalik Na ve NaH'ın su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek H_2 açığa çıkarmaları nedeniyle su ile temasları önlenmeli ve inert gaz atmosferi altında korunmalıdırlar (Ortega vd, 2003).

3.2.2 Bayer prosesi ile NaBH_4 üretimi

Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. tarafında geliştirilen bu yöntemde; susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kuvars (SiO_2) ve metalik Na karışımının H_2 atmosferi altında 100°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasıyla NaBH_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışımdan NaBH_4 sıvı amonyak ile ayrılmakta ve çözüldüğü amonyak buharlaştırılarak NaBH_4 katı olarak elde edilmektedir.



Bu yöntemde de 1 mol **NaBH₄** üretimi için 4 mol metalik sodyum (Na)'a ihtiyaç duyulmaktadır (Amendola vd, 2003).

Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan problemlerin giderilmesi için bu iki proses temel alınarak düzeltilmeler yapılmış ve farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yeni üretim yöntemlerinin endüstriyel ölçekte ekonomik olarak **NaBH₄** üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir (Bilici, 2004).

3.2.3 Çeşitli bileşiklerinden **NaBH₄** üretimi

3.2.3.1 Diborandan **NaBH₄** üretimi

a) Dietil eter içerisinde sodyum amalgam (Na) ve diboranın (**B₂H₆**) aşağıdaki reaksiyona göre 24 saat sonucunda **NaBH₄** sentezlenmektedir (Kocakuşak vd, 1986).



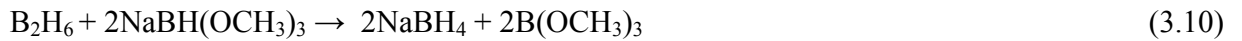
b) Sulu sodyum hidroksit (NaOH) ve diboran (**B₂H₆**) çözeltisinden aşağıdaki reaksiyona göre **NaBH₄** ve yan ürün olarak sodyum metaborat (**NaB(OH)₄**) elde edilmektedir (Kocakuşak vd, 1986).



c) Diglimli ortamda sodyum hidrür (NaH) ve diborandan (**B₂H₆**)'dan **NaBH₄** hazırlanmıştır (Schlesinger vd^a, 1953, Brown vd, 1955).



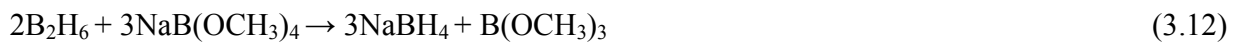
d) Diboran (**B₂H₆**) ve sodyum trimetoksihidroboratın (**NaBH(OCH₃)₃**) reaksiyonu ile **NaBH₄** üretilmiştir (Schlesinger vd^a, 1953).



e) Diboran (**B₂H₆**) ve tetrametoksiboratın (**NaOCH₃**) aşağıdaki reaksiyonu sonucunda **NaBH₄** elde edilmiştir (Schlesinger vd^a, 1953).



f) Diboran (**B₂H₆**) ile sodyum tetrametoksiboratın (**NaB(OCH₃)₄**) reaksiyonu sonucunda **NaBH₄** sentezlenmiştir (Schlesinger vd^a, 1953).



3.2.3.2 Borhalojenürlerden NaBH₄ üretimi

a) -70°C’ de bor triflorürün (BF₃) dietil eter fazında sodyum hidrür (NaH) ile reaksiyonundan trifluorohidroborat (NaHBF₃) üretilmiştir.



Oluşan bu ara ürün oldukça saf elde edilmekte ve 200°C’ nin üstünde bozunmaktadır. Bor triflorür (BF₃) gaz fazda 200°C civarında sodyum hidrürle (NaH) şiddetli bir reaksiyon verse de 180–190°C’ de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir.



istenmeyen reaksiyonun yerine;



istenen reaksiyonunun oluşabilmesi için çeşitli sodyum hidrür (NaH) aktiveleştiricisi bulunmaktadır. Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, aminoboranlar başlıca aktiveleştiricilerdir. Bu aktiveleştiriciler **NaBH₄**’ün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks bor hidrürün oluşmasını sağlarlar.

b) Bor triflorürlerden elde edilen başka bir üretim yönteminde; metalik Na, H₂ ve BF₃ içine atomize edilerek püskürtülmüş ve üretim sağlanmıştır.



c) Bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür (NaH) ve gaz halinde bortriflorür (BF₃) verilmiş ve aşağıdaki reaksiyon sonucu **NaBH₄** üretilmiştir (Kocakuşak vd, 1986).



3.2.3.3 Alkoxi bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerden NaBH₄ üretimi

a) Metalik Na ve B(OCH₃)₃ karışımının H₂ atmosferi altında 250°C’de ısıtılması ile **NaBH₄** sentezlenir. Ancak dönüşüm verimi oldukça düşüktür (Schlesinger vd^b, 1953).



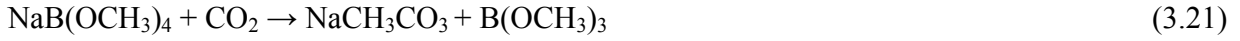
b) Sulu sodyum hidroksit (NaOH)’li ortamda **NaBH₄** üretimi gerçekleştirilmiştir. **NaBH₄**, sulu sodyum hidroksit ve metanol karışımından, izopropanol ilavesi ile ayrılmıştır. Borhidrürün çöktürülmesi **NaBH₄** doymun ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmıştır. Saf olarak

üretilemeyen borhidrürün sıvı amonyak ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir (Kocakuşak vd, 1986).

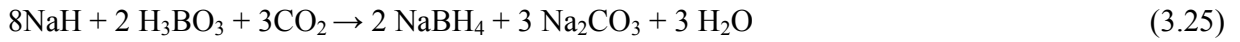
c) Diğer bir yöntemde, sodyum trimetoksihidroborat ($\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$)'ın 230°C 'de ayrışması sonucunda NaBH_4 ve sodyum tetrametoksiborat ($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$) oluşmaktadır. Sıvı amonyak ile ekstraksiyon içinde NaBH_4 çözülmesi ve geri kristalizasyonu ile ürün saflaştırılabilmektedir (Schlesinger vd^b, 1953).



d) NaBH_4 , düşük sıcaklıklarda döngülü bir proseste tetrahidrofuran fazında hazırlanmıştır.



Toplam reaksiyon:



e) NaBH_4 , dört mol sodyum hidrür (NaH) ve dört mol metil borattan ($\text{B}(\text{OMe})_3$), reflaks altında bir mol triflorür (BF_3) ile tetrahidrofuran fazında hazırlanmıştır. Metil borat sodyum hidrür için bir taşıyıcı ortam görevi görmektedir (Kocakuşak vd, 1986).



f) NaBH_4 , sodyum tetrametoksi boratın ($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$) aktif alüminyum üzerinde H_2 ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Ashby ve Foster, 1962).



g) Tetrahidrofuran (T.H.F) ve glimli ortamda NaBH_4 sentezlenmiştir (Kocakuşak vd, 1986).

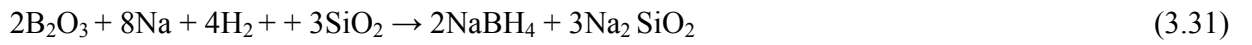


3.2.3.4 Bor oksitten NaBH_4 üretimi

a) NaBH_4 , sodyum hidrür (NaH) ve bor oksitin (B_2O_3) 330–350°C’de sıcaklık aralığında cam bilyalı değirmende 20–48 saat öğütülmesiyle laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Reaksiyon karışımından NaBH_4 izopropilaminle ekstrakte edilerek ayrılır (Schlesinger vd^b, 1953).



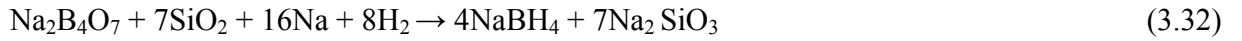
b) Bir başka yüksek sıcaklık gerektiren yöntemde; yaklaşık 350–450°C arasında ve 4–100 atm H_2 basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir.



Reaksiyon iki aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada, Na ve boroksit (B_2O_3) bir otoklav içerisinde 300°C’ de 4 atm H_2 basıncı altında 2.5 saat süre ile karıştırılarak $\text{NaH-B}_2\text{O}_3$ karışımı elde edilmektedir. İkinci aşamada elde edilen karışım deniz kumu ile 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile otoklavda tepkimeye girerek NaBH_4 elde edilmektedir (Bilici, 2004).

3.2.4 Bor minerallerinden NaBH_4 üretimi

a) Bor kaynağı olarak susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı aşağıdaki reaksiyon ile % 96 verimle NaBH_4 üretilmiştir.

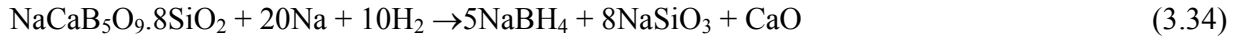


Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kuartz (SiO_2) ve metalik sodyum (Na) karışımı otoklavda H_2 basıncı altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaktadır. NaBH_4 sıvı amonyak ile ekstrakte edilerek reaksiyon ürünlerinden ayrılır. Amonyakın buharlaştırılması ile saf NaBH_4 elde edilmektedir (Schubert vd, 1963).

b) Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum (Na) ve alüminyumun (Al) H_2 atmosferi altında otoklavda ısıtılması sonucunda NaBH_4 üretilmektedir. Sıvı amonyak ya da izopropilamin ile izole edilen NaBH_4 %98 verimle elde edilmektedir (Horn vd, 1970).



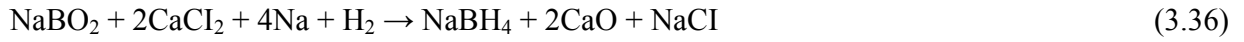
c) Bor kaynağı olarak üleksitin ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanıldığında ise; ilk olarak susuz üleksit (NaCaB_5O_9) kuartz tozu ile bir refrakter pota içerisinde sinterlenmektedir. Elde edilen borosilikat camı Na ile H_2 basıncı altında ısıtılarak otoklavda tepkimeye sokulmaktadır. Elde edilen NaBH_4 sıvı amonyak ile ayrılmaktadır (Schubert vd, 1963).



d) Kalsiyum hidrürün (CaH_2), sodyum metaboratı (NaBO_2) indirgemesi sonucu NaBH_4 elde edilmiştir. Reaksiyon karışımında metanol ile ekstrakte edilen NaBH_4 % 94 verimle üretilmektedir (Goerring vd, 1964).



e) Sodyum metaborat (NaBO_2), kalsiyum klorit (CaCl_2) ve metalik Na karışımı H_2 basıncı altında ısıtılmasıyla üretilen NaBH_4 ekstraksiyon ve buharlaştırma işlemleri sonunda yüksek verimle elde edilmektedir (Goerring vd, 1964).



f) NaBH_4 , sodyum metaborat (NaBO_2)'ın magnezyum hidrür (MgH_2) ile 2–4 saat süre boyunca H_2 basıncı altında 350–750 °C 'de otoklavda ısıtılması sonucunda üretilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).



g) Sodyum metaborat (NaBO_2)'ın, oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen reaksiyonu ile NaBH_4 'e dönüşümü gerçekleştirilir. NaBH_4 , etilendiamin ekstraksiyonu ile karışımdan ayrılır ve buharlaştırma sonucunda saf olarak elde edilmektedir (Li vd^a, 2003).



3.2.5 Mekanik –Kimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi

NaBH_4 , MgH_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ün oda sıcaklığında bilyalı öğütücüde gerçekleşen mekanik-kimyasal indirgenmesiyle üretilmektedir. Bu yöntemde NaBH_4 'ün veriminin artırılabilmesi için NaH 'ın yerine indirgeyici olarak MgH_2 kullanılmıştır. Reaktanlardaki sodyum yetersizliğini giderebilmek ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ün NaBH_4 'e dönüşüm hızını artırabilmek için karışıma Na_2CO_3 'ün eklenmesi gerekmektedir.

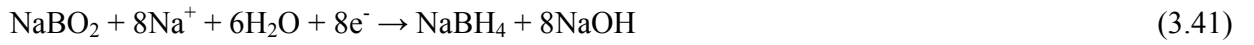
NaBH_4 , % 99 saflıktaki susuz etilendiamin ile Argon atmosferi altında ekstrakte edilir ve katı ürün, oda sıcaklığında 0.05 MPa basınç altında ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılması ile saf olarak elde edilir (Li vd^b, 2003).



3.2.6 Elektrokimyasal yöntemle NaBH₄ üretimi

Yöntemin genel amacı, katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektedir (Bilici, 2004). Anot ve katot bölümleri katyon seçici membranla ayrılmış elektroliz hücresinde sulu sodyum borat çözeltilerinden, borat iyonunun katot kompartımanında indirgenmesi ile **NaBH₄** çözelitisi elde edilmektedir (Cooper, 1973, Hale, 1990).

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



4. NaBH_4 ' ün ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI ve HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen, yüksek ısı değeri ve çevreyi kirletmemesi nedeniyle gittikçe tükenmekte olan hidrokarbon içeren yakıtların yerini alacak en önemli alternatif enerji kaynağıdır. Hidrojen oldukça verimli ve temiz bir yakıttır. Yanması sera gazları, ozon delikleri, asit yağmurları ve kirlilik gibi küresel sorunlar doğurmayacaktır. Hidrojen enerji sisteminin bugünkü kullanılan sistem ile maliyet, çevre zararları ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alması gerektiği sonucu pek çok mühendis ve bilim adamı tarafından öngörülmektedir (Veziroğlu, 2003).

Hidrojenin en hafif element olması nedeniyle verimli bir şekilde depolanması sorunlar oluşturmasından dolayı kullanımı günümüzde istenilen düzeyde değildir. Özellikle mobil uygulamalarda kullanılan hidrojen taşıyıcısının, hafifliği ve güvenliği en önemli parametrelerdir. Diğer taraftan yakıt deposunun taşıtın toplam ağırlığının %16'sından fazla olmaması istenen bir özelliktir. Bu nedenle, son yıllarda hidrojenin alkali ve toprak alkali metal hidrürlerde depolanması ile ilgili araştırmalar ön plana çıkmıştır (Mat, 2003).

NaBH_4 , benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi ve kolay kontrol edilebilir bir hidroliz reaksiyonu ile saf hidrojen vermesi nedeniyle yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir (Shlesinger vd, 1953, Amendola vd, 2000, Kojima vd, 2002, Kim vd, 2004).

Yakıt pilleri, alternatif enerji kaynaklarından elde edilen hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu elektrik üreten elektrokimyasal cihazlardır. Polimer elektrolit yakıt hücreleri, özellikle yakıt hücreleri içeren araçlar için en uygun birincil güç kaynaklarıdır (Shaller ve Guber, 2000, Ogdenvd, 2000).

4.1 Hidrojen Enerji Sisteminin Özellikleri

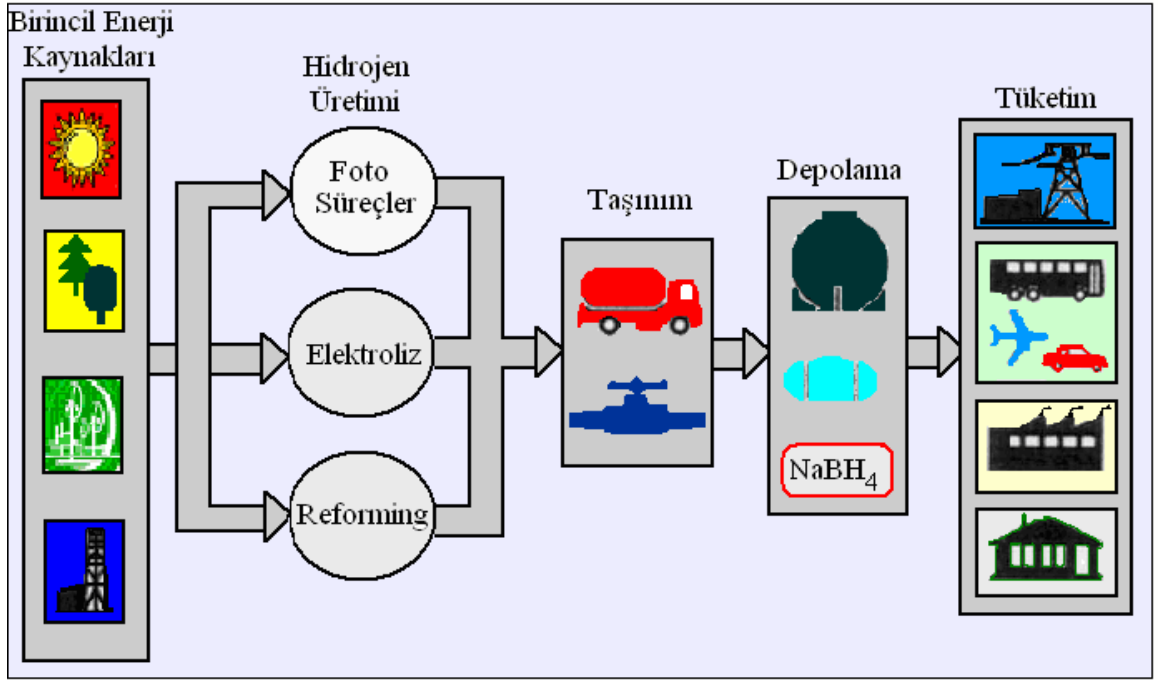
Sadece bir proton ve elektrondan oluşan en basit konfigürasyona sahip hidrojen evrendeki atomların % 90'ından fazlasını ve toplam kütleinin dörtte üçünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde gaz olarak çok az bulunmasına rağmen diğer elementler ile bileşik yapmaktadır. Oksijen ile su formunu oluşturmakta ve okyanus, göl, nehirlerde yüksek oranda; ayrıca petrol, doğal gaz ve metanol gibi birçok organik maddelerde de bulunmaktadır (Noyan, 2003).

Doğal bir yakıt olmayan hidrojenin eldesi, geleneksel olarak su ve hidrokarbon içereklil yakıtlardan üretim yöntemlerine dayanmaktadır. Hidrojenin % 95'i hidrokarbonlardan üretilmektedir (Baykara, 2002). Günümüzde hidrojen üretimi için çoğunlukla, suyun elektrolizi, doğal gazın buharla bozunumu ve endüstriyel atık gazların saflaştırılması teknikleri kullanılmaktadır. Ayrıca foto süreçler ile biyokütleden, sudan ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından üretim metodları üzerindeki geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Dinçer, 2002).

Hidrojen enerji sistemi üretim, taşınım, depolama ve tüketim kısımlarından oluşmaktadır. 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, 2005).

Hidrojen aşağıda belirtilen avantajlara sahip olmasından dolayı geleceğin ideal bir enerji taşıyıcısıdır (Sherif vd , 2005);

- Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilebilir.
- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilebilir ve yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir.
- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilir.
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilir.
- Değişik enerji formlarına, diğer yakıtlara oranla daha yüksek verimle çevrilebilir.
- Hidrojen üretilirken, taşınırken, depolanırken veya son kullanımda çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.



Şekil 4.1 Hidrojen enerji sistemi (Momirlan ve Veziroğlu, 2005)

4.2 Hidrojen Depolama Teknolojileri

Hidrojen en hafif yakıt olmasından dolayı depolanması özellikle araçlarda önemli bir sorun oluşturmaktadır. Mobil uygulamalarda, hidrojen genellikle kriyojenik sıvı, düşük sıcaklıklarda veya ortam sıcaklıklarında sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, hidrojenin bazı metal alaşımlar ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidrürde ve hidrojenin nano yapılarıdaki karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanması yöntemleri geliştirmekte olan teknolojiler arasında yer almaktadır. Ancak metal hidrürlerin çok ağır olması ve depolama özelliği için birçok alaşımın nadir elementlerden meydana gelmesi nedeniyle çok pahalı olması kimyasal hidrürlere yönelik çalışmaları ön plana çıkarmıştır (Mat, 2003).

4.2.1 Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanması

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı tanklarda depolanması en yaygın kullanılan yöntemdir. Genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200–250 bar'lık basınç altında depolama yapılmaktadır. 50 litrelik tanklarda depolanmasına rağmen hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Ayrıca yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır (Mat, 2003). Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına ve tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça % 1–7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla

hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı harcanmaktadır (Dinçer, 2002).

4.2.2 Hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanması

Sıvı hidrojen uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Sherif, 2005). Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Sıvılaştırma işlemi 20.25K'de gerçekleştiğinden dolayı sıvı depolarının ısı yalıtımı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir (Matt, 2003). Tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığın en fazla % 16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma için yakıt, enerji içeriğinin % 40'ı kadarı harcanmaktadır (Dinçer, 2002).

4.2.3 Hidrojenin karbon absorpsiyon ile depolanması

Hidrojen, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin sadece belli bir kısmında hidrojen atomu absorbe edemeyecek kadar küçük olmasından dolayı genellikle depolama için dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45–60 bar basınçta grafit yapıya % 5.2 kadar hidrojen depolanmaktadır (Poirier vd, 2001).

4.2.4 Hidrojenin cam kürelerde depolanması

Bu teknikte küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 µm arasında değişen ve kalınlıkları 1µm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400°C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar (Dinçer, 2002).

4.2.5 Hidrojenin metal hidrürde depolanması

Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer kaplar, ancak ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça % 7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrür yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal

hidrür depolanmasında bu enerji yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrür depolanması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalde hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır (Dinçer, 2002).

4.2.6 Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması

Metal hidrür sistemlerinin çok ağır ve kullanılan alaşımların çok pahalı olması nedeniyle özellikle mobil uygulamalarda kimyasal hidrürlerin depolama amacıyla kullanılması ön plana çıkmaktadır (Mat, 2003). Yapıda hapsedilmiş hidrojen gazı aşağıda belirtilen hidroliz reaksiyonları ile serbest hale geçmektedir (Fakioğlu vd, 2004).



4.2.7 Hidrojenin sodyum hidrürde depolanması

Powerball Technologies firması tarafından geliştirilen ve ticari hale getirilen yöntemde sodyum hidrür, hidrojen depolama ortamı olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte, yapısında bir mol hidrojen tutma kapasitesine sahip olan sodyum hidrürde depolanır. Bu amaçla katı sodyum hidrür peletleri hazırlanmaktadır. Bu teknolojinin dayandığı sodyum hidrürün su ile reaksiyonu olan temel tepkime (4.3) sonucunda hidrojen ortama salınarak enerjinin gereksinim duyulduğu her yerde yakıt olarak kullanılabilir.

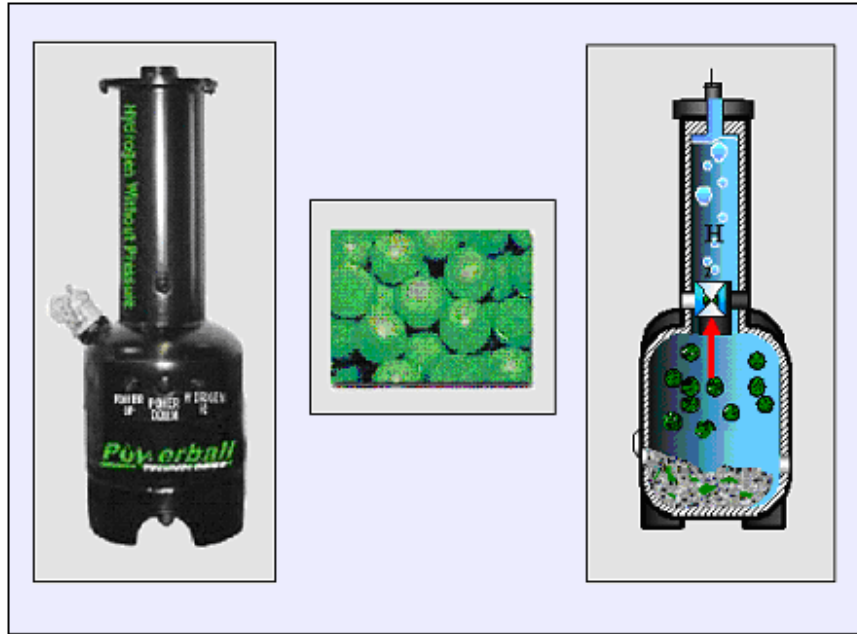


Yukarıda verilen eşitliğe göre katı haldeki sodyum hidrürün su ile reaksiyonu sonucunda peletlerde depolanmış olan hidrojen serbest kalırken sıvı haldeki NaOH yan ürün olarak oluşmaktadır.

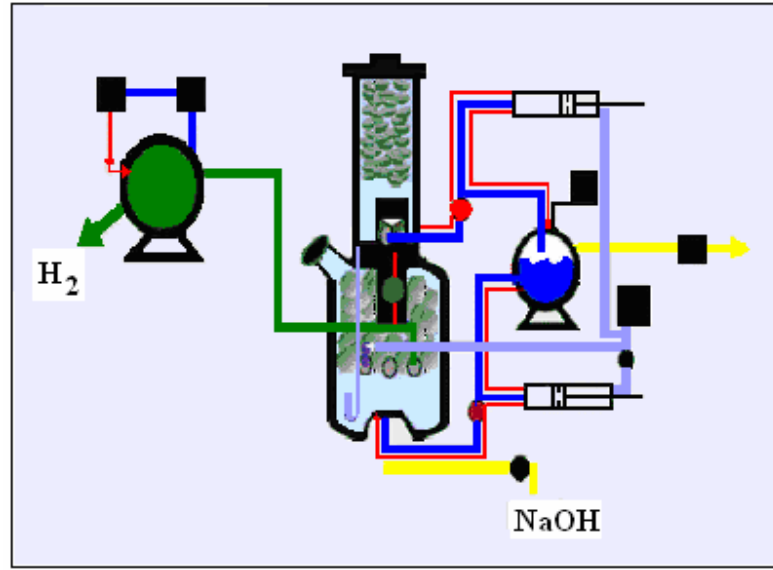
Hidrojenin üretim reaksiyonun kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi amacıyla hazırlanan sodyum hidrür peletleri plastik kaplar içerisine yerleştirilmiştir. Elde edilen bu depo topları ‘‘PowerBall’’ olarak adlandırılmaktadır. Bu toplar kaplamaya hiçbir zarar gelmeden bir ay boyunca suda muhafaza edilebilirler.

Endüstriyel uygulamalar için hidrojenin daha güvenli ve enerji bakımından daha yoğun şekilde kullanılmasını sağlayan PowerBall depo topları 5 aşamadan oluşan bir proses sonucunda üretilirler. Prosesin ilk adımında bir önceki hidrojen salınımı sırasına yan ürün olarak üretilen NaOH’ın ısıtılması sonucunda elde edilen sodyum hidrit toz haline getirilir. Peletezöre gönderilen

toz numuneden NaH peletleri elde edilir. NaH peletleri elastik polietilen ile kaplanır ve az miktarda sıvı sodyum metali toplara enjekte edilir. Metal sertleştiğinde toplar sıkıca kapanır. Böylece hidrojen üretimi için PowerBall hazır hale getirilmiş olur. Hazırlanan PowerBall peletlerinin her biri kalitesinin testi için kaynamış suda bekletilir ve son haldeki peletler kurutulur. Hidrojen, su ve NaH peletleri ile dolu olan powerball tankı içinde ihtiyaca bağlı olarak üretilir. Powerball tankı istenilen her boyutta olabilir ve enerji ihtiyacının olduğu her yere yerleştirilebilir. Metal powerball tankı içerisindeki toplar su içerisinde yüzerler, powerballar suyun yüzeyinde asılı kalmalarını engelleyen mekanizma yukarı-aşağı hareket ederek bir top seçer ve kesme silindrine besler. Top seçici ve kesme silindiri küçük bir bilgisayar çipi ile kontrol edilir. Kesme silindirinin güç kaynağı powerball tankı içerisinde üretilen hidrojen basıncıdır. Oluşan hidrojen kabarcıklar halinde suyun yüzeyine çıkar ve burada 125–150 psi basınç oluşturur. Basınç 125 psi altına düştüğünde bilgisayar çipi, sisteme daha fazla powerball gönderilmesi için sinyal verir. Basınç 150 psia üstüne çıkarsa sistem powerball kesimini durdurur. Hidrojen gazı, hidrojenin normal olarak kullanıldığı her uygulama için powerball tankından direkt olarak kullanılabilir [8].



Şekil 4.2 PowerBall sistemi [8]



Şekil 4.3 PowerBall hidrojen üretim sistemi [8]

4.2.8 Hidrojenin NaBH₄'de depolanması

Yapılan çalışmalar, NaBH₄'ün yüksek H₂ içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. NaBH₄ ağırlıkça % 10.6 H₂ içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir (Shlesinger vd, 1953, Levy vd, 1960, Kaufman ve Sen, 1985, Aillo vd, 1999, Amendola vd, 2000, Kim vd, 2004).

NaBH₄'ün yapısındaki H₂ aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre serbest kalmakta ve yan ürün olarak NaBO₂ elde edilmektedir.



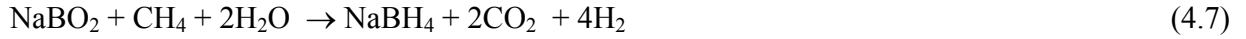
Oda sıcaklığında, teorik H₂ miktarının sadece çok az bir kısmından H₂ üretimi sağlanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. H₂ üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Kojima vd, Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörleri üzerinde yapılan denemeler sonucunda hidroliz reaksiyonu Pt-LiCoO₂ en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir (Kojima vd, 2002). Ayrıca Amendola vd, Rutenyum temelli katalizör hazırlayarak hidrojeni daha hızlı şekilde elde edebilmişlerdir (Amendola vd, 2000).

Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan NaBO₂'nin ana yakıtta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak metanın karbona olan pirolizi enerji ve ekonomik açıdan verimsiz olması nedeniyle indirgeyici olarak kömürün kullanılması önerilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).

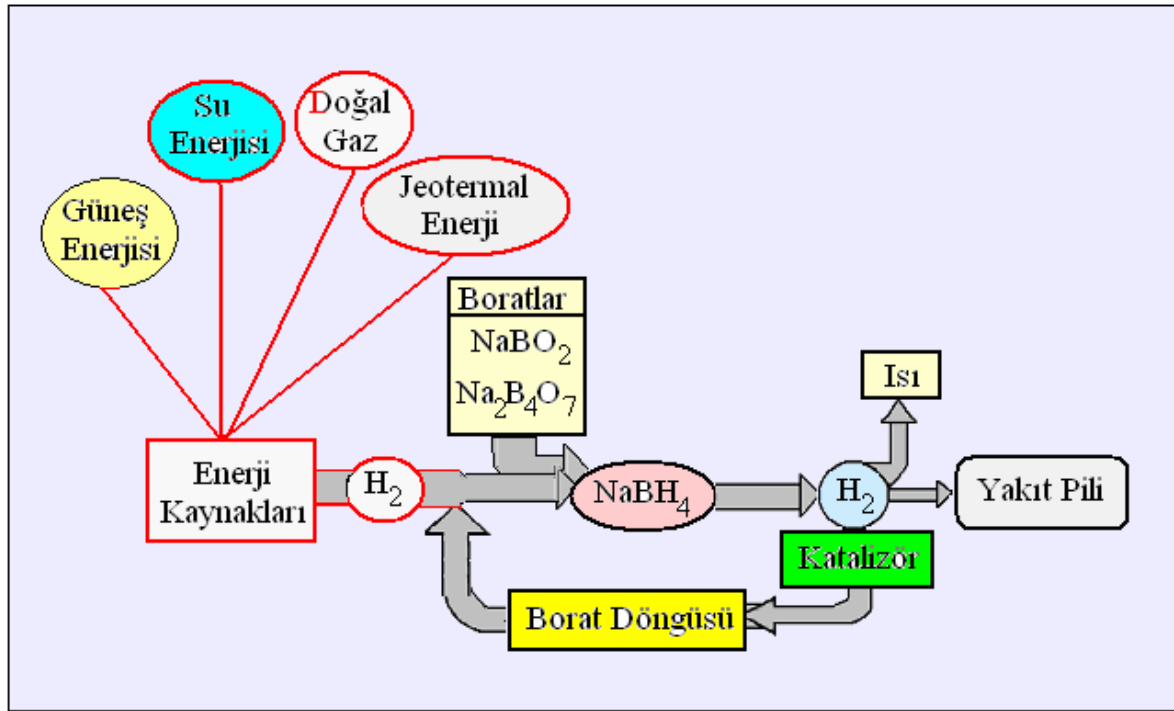


Kömür esaslı geri dönüşüm proses reaksiyonu ile genel hidroliz reaksiyonu birleştirildiğinde 2 mol kömürün 4 mol H_2 üretmek için kullanıldığı görülmektedir.

Aynı şekilde 2 mol metan kullanılarak 8 mol hidrojen üretilmektedir.



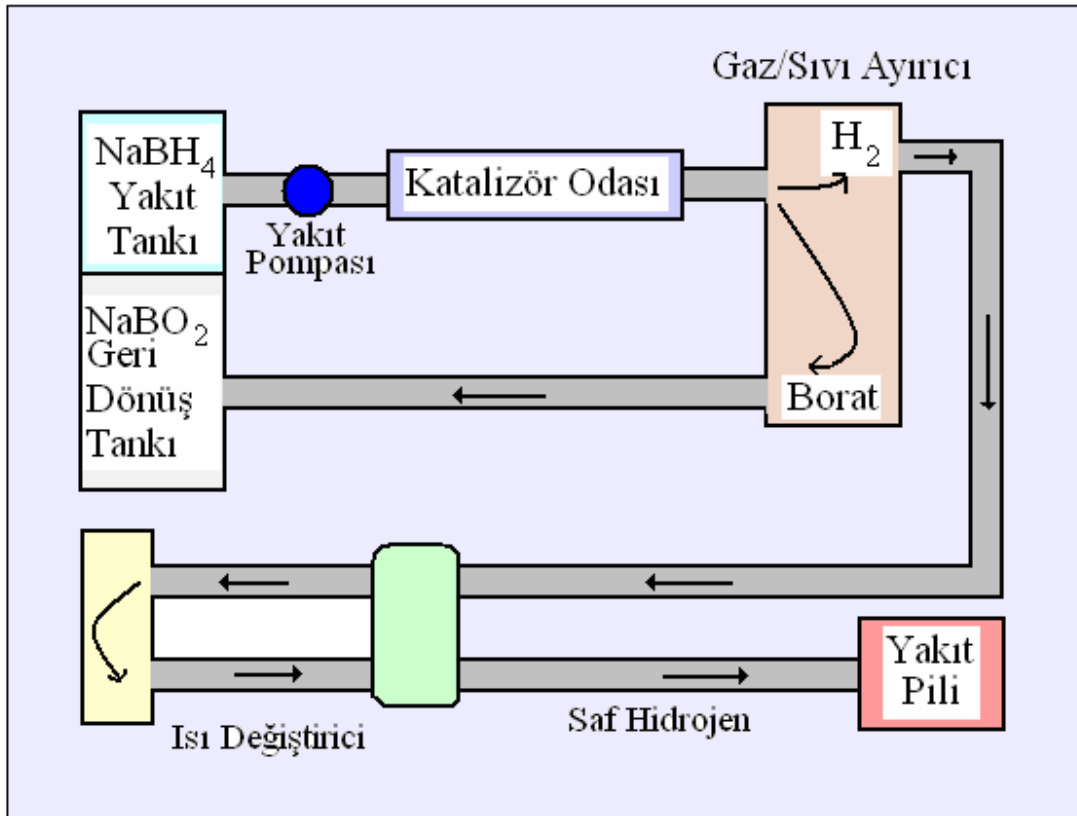
Şekil 4.4'te verildiği gibi, yan ürünün yeniden NaBH_4 üretiminde kullanımı ile depolama sisteminin enerji döngüsü oluşturulmuştur.



Şekil 4.4 NaBH_4 yolu ile H_2 depolama sistemi enerji döngüsü (Sharke, 2002)

Normal şartlarda, NaBH_4 karalı bir yapıya sahip olduğu için özellikle arabalarda kullanılmaktadır. Millenium Cell firması tarafından geliştirilen ve 'Hydrogen on Demand' olarak adlandırılan bu sistemde yakıt tankındaki NaBH_4 çözeltisi, hidroliz reaksiyonunu başlatacak olan katalizör ile reaksiyona gireceği bölmeye yakıt pompası ile iletilmektedir.

Tepkime sonucu açığa çıkan nemli H_2 gazı ve $NaBO_2$ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı ısı değiştirici bölmesine gönderilmektedir. $NaBO_2$ çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf H_2 gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, $NaBO_2$ çözeltisi ise yeniden $NaBH_4$ üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır.



Şekil 4.5 $NaBH_4$ yolu ile H_2 depolama sisteminin araçlarda kullanım şeması [9]

Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının avantajları aşağıdaki gibi maddelenebilir (Mat, 2003, Baykara ve Figen, 2003).

- Hidroliz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ve kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör pek çok kez kullanılabilir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör pek çok kez kullanılabilir.
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmakta ve ekzotermik olması nedeniyle hidrojenin

serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur.

- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Tepkime ürünleri çevreye zararsızdır. Yan ürün olarak su buharı ve NaBO_2 oluşmaktadır.
- NaBO_2 , yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir.
- NaBH_4 çözeltisi yanıcı değildir.
- NaBH_4 çözeltisi açık havada bile bozunmadan aylarca bekleyebilir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Enstrümental Analiz Cihazları, Deneysel Sistem, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler

5.1.1 Malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan enstrümental analiz cihazları

5.1.1.1 X-Işını difraktometre cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X-ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını difraktometre cihazıyla incelenmiştir.

5.1.1.2 Fourier transform infrared spektrofotometre cihazı (FT-IR)

Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektrofotometresinde incelenmiştir.

5.1.1.3 Diferansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)

Malzemelerin termal analizlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır.

5.1.1.4 Taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin ve referans NaBH_4 ' ün mikro yapıları JEOL marka taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

5.1.1.5 X-Işını flüoresans spektrometre cihazı (XRF)

Sinter ve ergitme camların element içerikleri Spektro X-LabPro marka spektrometre cihazıyla incelenmiştir.

5.1.2 Deneysel Sistem

NaBH_4 üretimi, özel olarak tasarlanan 500°C ve 55 bar basınca dayanıklı dıştan ceketli, 0–100 rpm aralığında karıştırma hızına sahip Ernst Haage marka paslanmaz çelik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklav, tamamen otomatik kontrollü olup basınç, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlamaları kontrol panelinden yapılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 5.1 Yüksek basınç otoklav sistemi (a) Otoklav, (b) Kontrol paneli

Düşük basınç yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalarda hidrojen gazı Claind 2600B marka hidrojen jeneratöründen sağlanmıştır. Yüksek basınç prosesinde ise Habaş marka saf hidrojen tüpü kullanılarak otoklavda yüksek basınç hidrojen atmosferi oluşturulmuştur.

Kalsinasyon işlemlerinde, 1100°C sıcaklığa dayanıklı Protherm marka kül fırını kullanılmıştır. Borcam üretimleri için Remsan Refrakter Malzeme Sanayi ve Ticaret A.Ş. laboratuvarında bulunan 1600°C sıcaklığa dayanıklı Conrad Naber marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Borsilikat cam üretiminde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hazırlanan karışımla reaksiyon vermeyecek özellikte ergitme potaları tasarlanmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Ergitme potası

5.1.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler

5.1.3.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Deneysel çalışmalarda, ana hammadde olarak Bandırma Eti Bor Tesislerinden temin edilen ticari boraks dekahidrat ürünü kullanılmıştır. Boraksın özellikleri Çizelge 5.1’ de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Boraksın özellikleri [3]

Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bileşimi	%
B_2O_3	16.25
Na_2O	36.52
H_2O	47.23
Molekül Ağırlığı, g/gmol	381.83
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.730
Erime Noktası, °C	741

5.1.3.2 Kuvars (SiO₂)

Deneyisel çalışmalarda 83340 kod ve 447224/1 kazan numaralı Fluka marka ≥ 230 mesh partikül boyutlu kuvars tozu kullanılmıştır. Ürün içeriği Çizelge 5,2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2 Kuvars tozu içeriği [11]

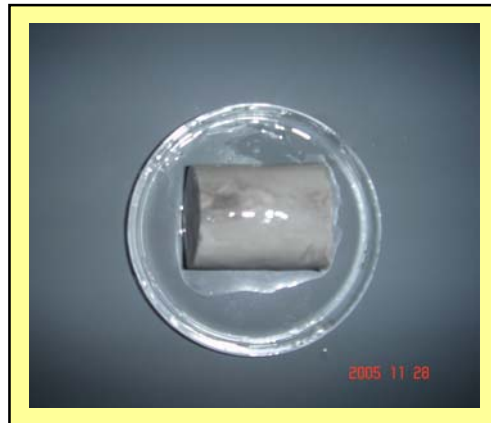
%Cl	%Ca	%Cd	%Co	%Cu	%Fe	%K	%Na	%Ni	%Pb	%Zn
≤ 0.005	≤ 0.02	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005

5.1.3.3 Metalik sodyum (Na)

Deneyisel çalışmalarda 7440–23–5 Cas, 40640 kazan numaralı ve 13401 ürün kodlu Riedel de Haën marka metalik sodyum kullanılmıştır ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.3’ de verilmektedir.

Çizelge 5.3 Metalik Na’un kimyasal analizi [11]

Safılık, % min.	Ca, % maks.	K, % maks.	Cl, % maks.
99	0.1	0.05	0.01



Şekil 5.3 Metalik Na

5.1.3.4 Ticari sodyum borhidrür (NaBH_4)

Deneyisel çalışmalarda referans olarak 16940–66–2 Cas, 22120 kazan numaralı ve 62861 ürün kodlu Riedel de Haën marka % 96 saflıktaki ticari NaBH_4 kullanılmıştır.

5.2 Deneysel Yöntem

5.2.1 Referans NaBH_4 'ün karakterizasyonu

Referans olarak kullanılan % 96 saflıktaki ticari NaBH_4 'ün kristal özellikleri $0-90^\circ$ aralığında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. Ticari NaBH_4 'ün XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 6.1 ve Çizelge 6.1'de verilmektedir.

NaBH_4 'ün hidrojen depolama kapasitesi, altın-gözenekli silikon (Au-PS) yüzeyine sahip seramik plaka şeklinde tasarlanan mini-hidrojen hücresinde ölçülmüştür. Referans NaBH_4 'ün farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltilerine ait açık devre voltaj V_{oc} (mV) değerleri Şekil 6.2'te verilmektedir.

Ticari NaBH_4 'ün fonksiyonel grup özellikleri $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR spektrumuyla incelenmiştir. Toz numune potasyum bromür (KBr) ile uygun oranda karıştırılmış ve tablet haline getirilerek analiz için hazırlanmıştır. Referans NaBH_4 'ün FT-IR spektrumu Şekil 6.3'de verilmektedir.

Referans NaBH_4 'ün mikroyapısal özellikleri ise taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Numune yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek SEM analizi için hazır hale getirilmiştir. Ticari NaBH_4 'ün SEM görüntüleri Şekil 6.4'te verilmektedir.

5.2.2 Susuz boraks üretimi

NaBH_4 üretiminde, bor kaynağı olarak susuz boraks kullanılmıştır. Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ticari boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)'ın kül fırınında 500°C 'de 3 saatte gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı, azot atmosferinde $30-800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla gerçekleştirilen DTA-TG analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Boraks dekahidratın DTA-TG eğrisi Şekil 6.6'da verilmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucunda kristal, mikroyapı yapıda ve fonksiyonel grup özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri saptamak amacıyla boraksın ve susuz boraksın sırasıyla XRD, SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Numunelere ait XRD diyagramları, FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Bölüm 6.2 ve 6.3'te verilmektedir.

5.2.3 NaBH₄'ün hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi

NaBH₄'ün, H₂ depolama kapasitesi, Au-PS yüzeyine sahip seramik plaka şeklinde tasarlanan mini-hidrojen hücresinde oluşan açık-devre voltajının (V_{oc}) ölçülmesi temel alınarak belirlenmiştir (Dzhafarov vd, 2004). NaBH₄'ün suyla reaksiyonuyla açığa çıkan H₂, Au-PS yüzeyine difüzyonu sonucunda açık-devre voltajı oluşturmaktadır.

Düşük ve yüksek basınç prosesleriyle üretilen NaBH₄ numuneleri kullanılarak farklı konsantrasyonlarda sulu çözeltiler hazırlanmış ve V_{oc} değerleri ölçülmüştür. V_{oc} değerlerinin çözelti konsantrasyonu ile değişimi incelenmiş ve maksimum hacimde H₂ üretmek için gerekli olan minimum NaBH₄ miktarı belirlenmiştir.

5.2.4 NaBH₄ üretimi

Bor kaynağı olarak susuz boraks (Na₂B₄O₇)'ın kullanıldığı “Düşük Basınç Prosesi” ve “Yüksek Basınç Prosesi” olarak adlandırılan iki farklı yöntemle NaBH₄, aşağıdaki denklem (5.1) temel alınarak üretilmiştir (Schubert vd, 1963).



5.2.4.1 Düşük basınç prosesiyle NaBH₄ üretimi

Boraks dekahidrat (Na₂B₄O₇), 500°C de susuz hale getirdikten sonra Çizelge 5.4'te verilen Seger oranlarına göre kuvars tozu ile karıştırılmıştır. Karışım, yüksek sıcaklık fırınında 1300°C'ye kadar ısıtılarak ergiyik hale getirildikten sonra oda sıcaklığındaki su içerisine dökülerek borsilikat camı elde edilmiştir. Elde edilen cam agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra stokiometrik oranda metalik Na ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. Karışım 4 atm'lik H₂ basıncı altında 450–500°C'ye kadar ısıtılmıştır. 4–5 saat sonunda H₂ absorpsiyonu tamamlandığı görülmüş ve reaksiyon ürünü H₂ atmosferi altında soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürünün, Şekil 6.13'de verilen XRD diyagramına göre NaBH₄ ve yan ürün olan Na₂SiO₃'a içerdiği belirlenmiştir. Uygun çözücü kullanılarak NaBH₄ karışımdan ekstrakte edilerek saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen ana ürünün XRD diyagramı, FT-IR spektrumu ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.14, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17' de verilmektedir.

Çizelge 5.4 Na₂B₄O₇ ve SiO₂ karışımın Seger formülü

Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	1.95	28.85

5.2.4.2 Yüksek basınç prosesiyle NaBH₄ üretimi

Bu yöntemde NaBH₄ yüksek hidrojen basıncı altında üretilmiştir. Çizelge 5.4'te verilen Seger oranlarına göre hazırlanan susuz boraks (Na₂B₄O₇) ve kuvars (SiO₂) tozu karışımı yüksek sıcaklık fırınında 1300°C'ye kadar ısıtılarak ergiyik hale getirildikten sonra oda sıcaklığındaki su içerisine dökülerek borcam elde edilmiştir. Borsilikat camı agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra stokiometrik oranda metalik Na ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. 22 atm'lik basınçtaki H₂ gazı otoklava verildikten sonra 450–500°C'ye kadar ısıtılmıştır. Yaklaşık 70 dakika sonra H₂ absorpsiyonunun tamamlandığı görülmüş ve reaksiyon karışımı H₂ atmosferi altında soğumaya bırakılmıştır. Uygun çözücü kullanılarak NaBH₄ reaksiyon karışımında ayrılarak saf olarak elde edilmiştir. Ana ürünün XRD diyagramı, FT-IR spektrumu ve SEM görüntüleri Şekil 6.22, Şekil 6.23 ve Şekil 6.25' de verilmektedir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Referans NaBH_4 'ün Karakterizasyonu

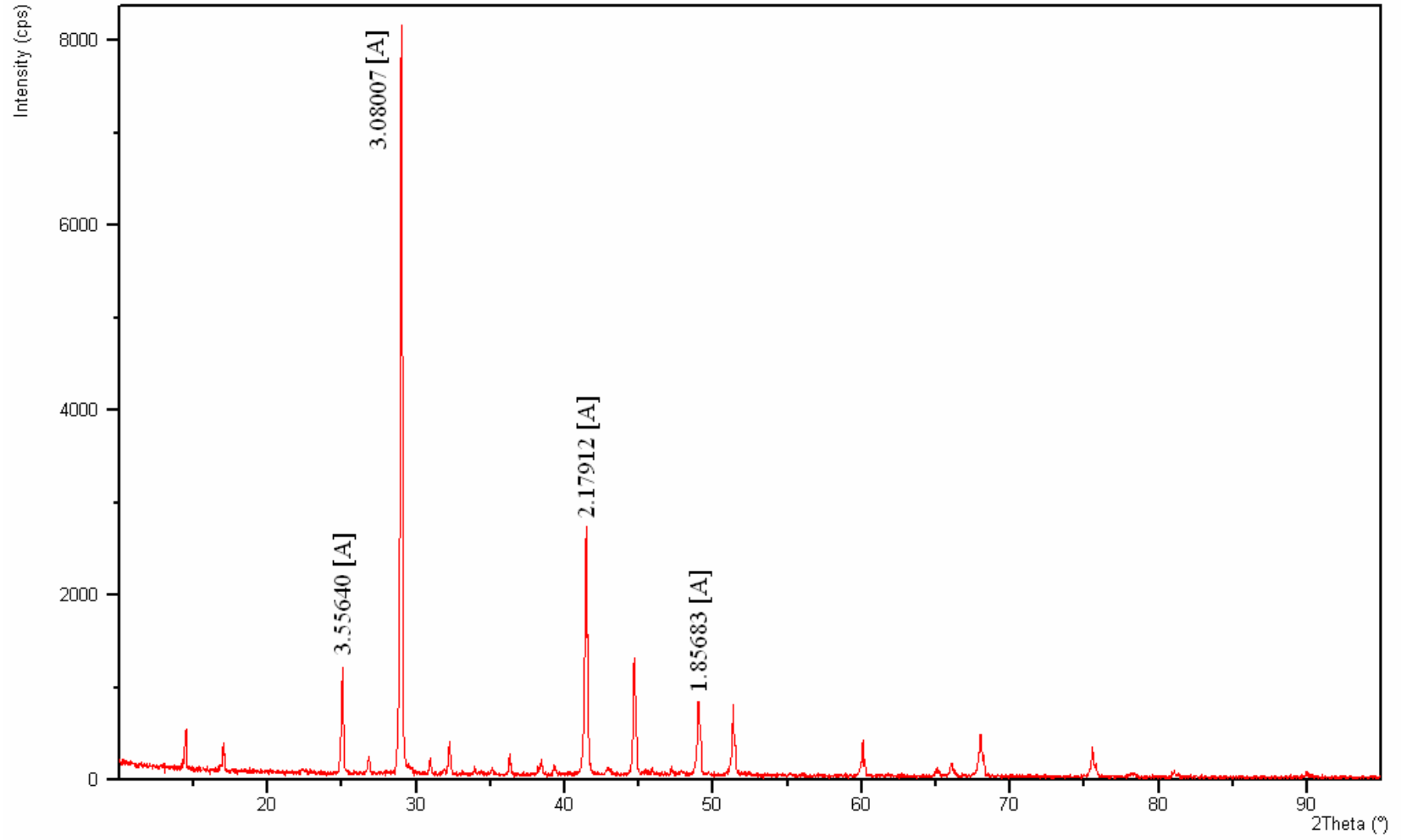
Ticari NaBH_4 'ün kristal, fonksiyonel grup ve mikroyapısal özellikleri XRD, FT-IR ve SEM enstrümental analiz cihazları kullanılarak incelenmiştir.

6.1.1 Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı

Şekil 6.1'de verilen XRD diyagramı $0-90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. XRD diyagramına göre referans NaBH_4 'ün karakteristik pikleri yaklaşık olarak 29° ve 41° difraksiyon açılarında olduğu görülmektedir. Referans NaBH_4 'e ait pik listesi Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Referans NaBH_4 'ün pik listesi

No	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	3.55640	25.0393	13.22
2	3.08007	28.9903	100.0
3	2.17912	41.4379	23.26
4	1.85683	49.0193	9.26
5	1.77841	51.3340	7.63
6	1.53914	60.0625	4.83
7	1.41287	66.0770	1.34
8	1.37753	67.9994	5.61
9	1.25752	75.5486	3.85
10	1.18605	81.0029	0.55
11	1.08860	90.0807	0.31



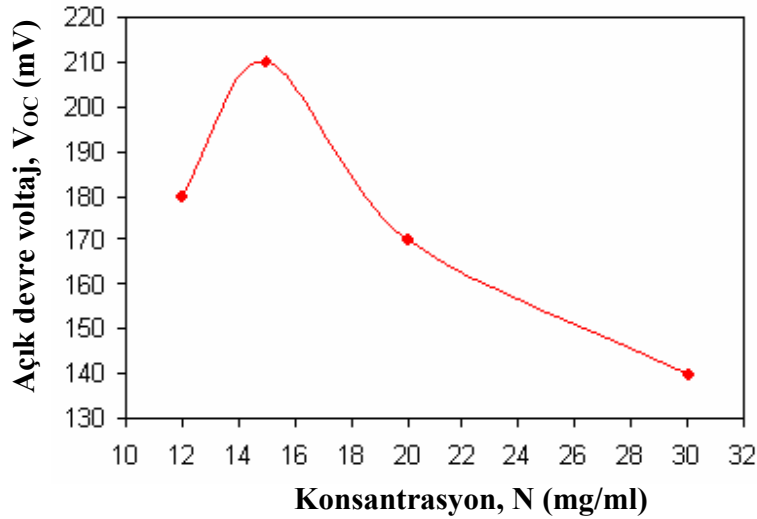
Şekil 6.1 Referans NaBH₄' ün XRD diyagramı

6.1.2 Referans NaBH_4 'ün FT-IR spektrumu

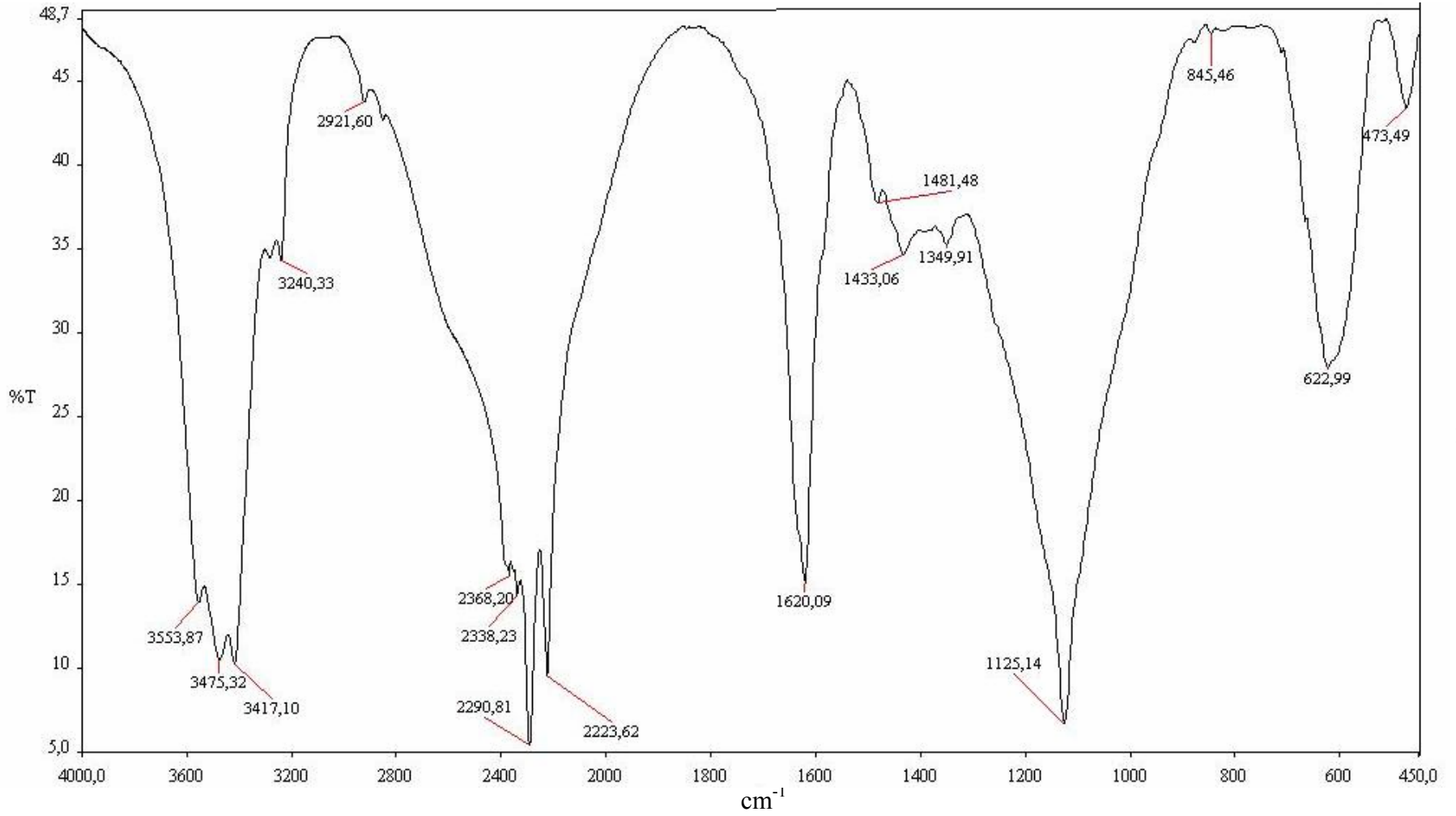
Referans NaBH_4 'ün $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 6.3'te verilmektedir. $3750\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H bağlarından ve $2590\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik, 1992).

6.1.3 Referans NaBH_4 'ün hidrojen depolama kapasitesi

30, 20, 15 mg/ml ve 12 mg/ml konsantrasyonlarında hazırlanan referans NaBH_4 çözeltilerinin V_{oc} değerleri ölçülmüştür. Yapılan deneysel sonuçlar değerlendirilerek çizilen Şekil 6.4 incelendiğinde, 210 mV maksimum değerine 15 mg/ml konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Sonuç olarak, referans sodyum borhidrürden üretilebilecek maksimum hidrojen gazı 15 mg/ml konsantrasyon değerinde elde edildiği saptanmıştır.



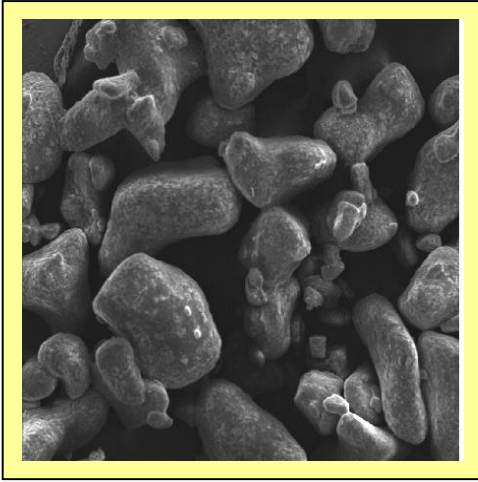
Şekil 6.2 Referans NaBH_4 çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki açık-devre voltaj değerleri



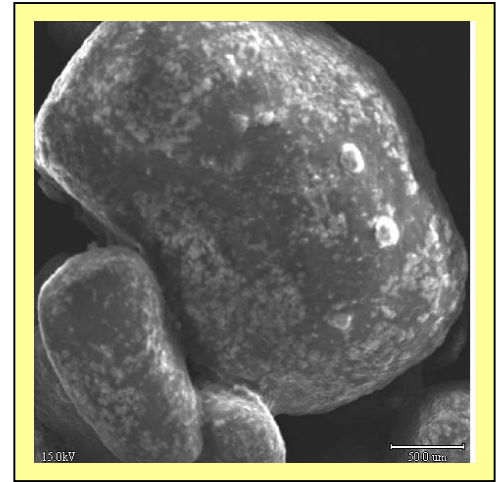
Şekil 6.3 Referans NaBH₄' ün FT-IR spektrumu

6.1.4 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri

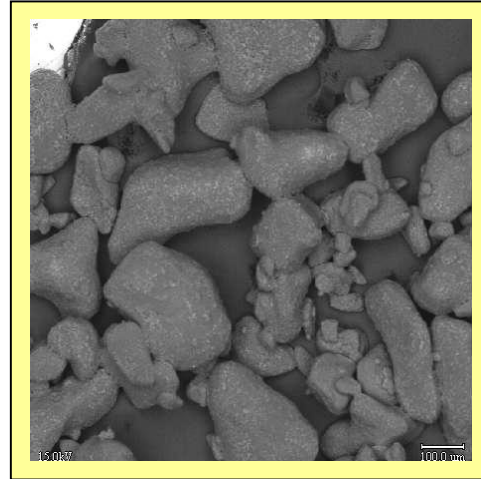
Referans NaBH_4 kristallerinin mikroyapıları tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğu ve homojen bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. 100 büyütmeye ait kompozisyon SEM görüntüsünde daha açık renkli bölgeler NaBH_4 kristallerini göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.4 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri (a) X100, (b) X350, (c) X100 (kompozisyon)

6.2 Boraks'ın Karakterizasyonu

6.2.1 Boraks'ın XRD diyagramı

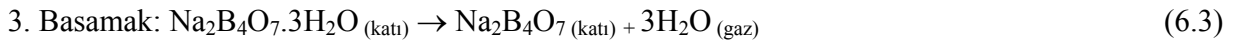
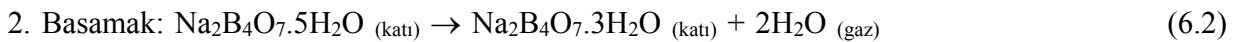
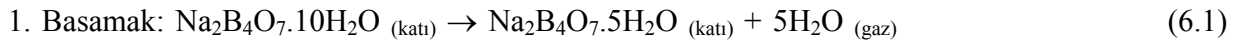
Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan boraksın kristal özellikleri 0–90° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen X-Işını analiziyle incelenmiştir. Şekil 6.5'te verilmekte olan XRD diyagramına göre boraksın %100'lük pikinin yaklaşık olarak 15.5° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir. Boraksın pik listesi Çizelge 6.2'te verilmektedir.

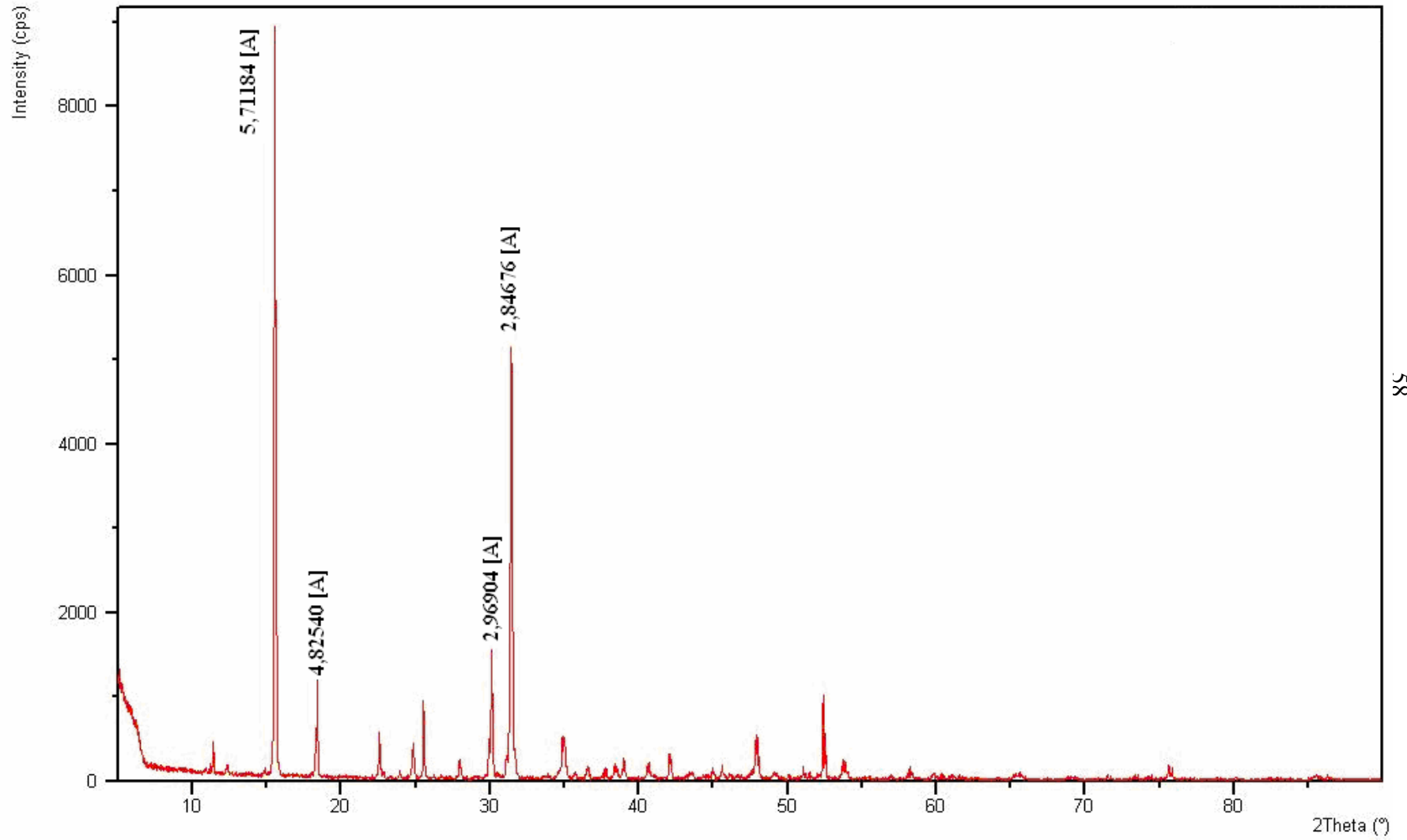
6.2.2 Boraks'ın DTA-TG grafiği

Azot atmosferi ve 10 ml/dk ısıtma hızıyla 30–800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen DTA-TG analizi boraksın kalsinasyon sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla yapılmıştır.

DTA-TG analiz sonuçlarına göre boraks dekahidratın ısıl bozunumunun beş endotermik aşamadan oluştuğu belirlenmiştir. İlk üç basamakta boraksın kalsinasyonu gerçekleşirken son iki aşamada ise susuz boraksın eridiği belirlenmiştir. Boraks 25–800°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla 48.62–107.3°C aralığında 81.41°C maksimum pik noktasıyla, 107.3–133.97°C aralığında 129.19°C maksimum pik noktasıyla ve 133.97–478.06°C aralığında 135.93°C maksimum pik noktasıyla üç endotermik pikin oluştuğu gözlenmektedir.

TG eğrisi ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak Na₂B₄O₇.10H₂O'nun kalsinasyonu aşağıdaki eşitliklerle tanımlanabilir (Pişkin, 1983).

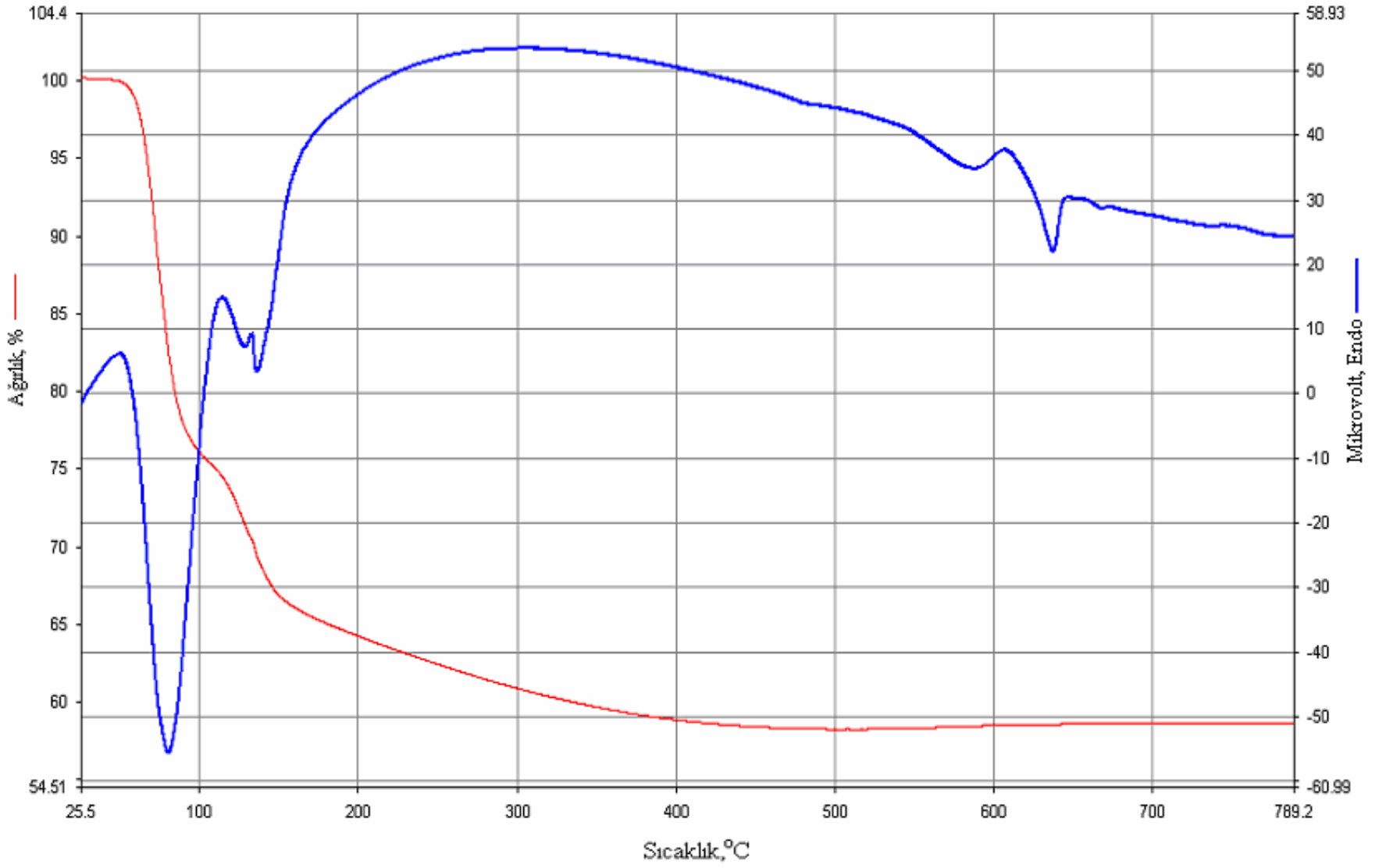




Şekil 6.5 Boraxın XRD diyagramı

Çizelge 6.2 Boraksın pik listesi

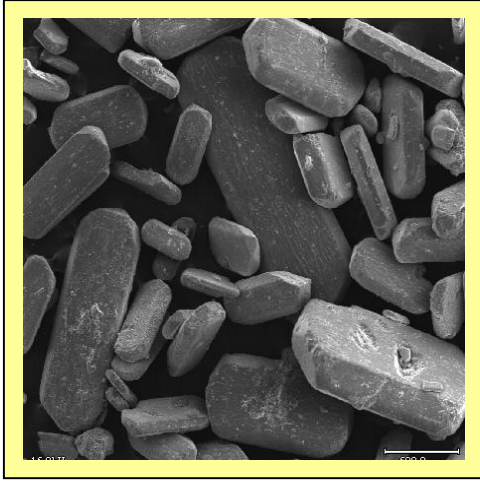
No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
d [Å]	7.75867	7.17518	5.71184	4.82540	3.93920	3.71806	3.58689	3.48933	3.33795	3.18870	2.96904	2.84676	2.64150
2θ [°]	11.4052	12.3361	15.5140	18.3867	22.5723	23.9341	24.8231	25.5286	26.7074	27.9823	30.0996	31.3985	33.9092
I [%]	3.86	0.83	100.00	11.42	4.38	0.83	4.78	10.52	0.32	2.15	17.36	59.98	0.41
No	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
d [Å]	2.57179	2.56108	2.51009	2.45491	2.38008	2.34125	2.30760	2.22102	2.14868	2.14356	2.07749	2.01541	1.98872
2θ [°]	34.8574	35.0079	35.7428	36.5742	37.7669	38.4176	39.0004	40.5862	42.0160	42.1211	43.5279	44.9406	45.5774
I [%]	4.35	5.15	0.73	1.21	0.75	1.51	1.78	1.73	3.20	3.57	0.75	1.49	1.25
No	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
d [Å]	1.94378	1.89973	1.85232	1.78738	1.74462	1.70540	1.70085	1.66012	1.61750	1.58323	1.54506	1.51674	1.42429
2θ [°]	46.6929	47.8421	49.1465	51.0575	52.4029	53.7033	53.8586	55.2914	56.8788	58.2264	59.8091	61.0433	65.4803
I [%]	0.52	5.27	0.69	1.67	11.28	2.67	2.48	0.22	0.21	1.62	0.55	0.43	0.57



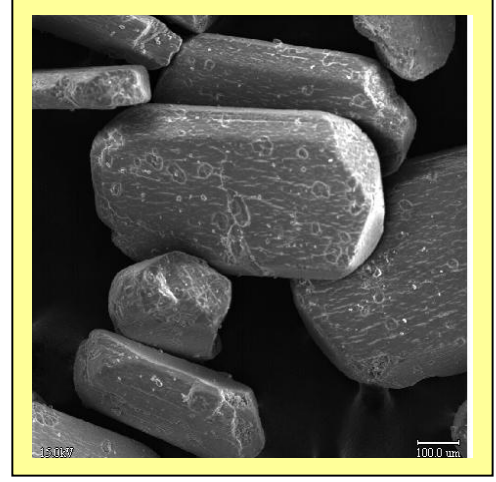
Şekil 6.6 Boraxın DTA-TG eğrisi

6.2.3 Boraks'ın SEM görüntüleri

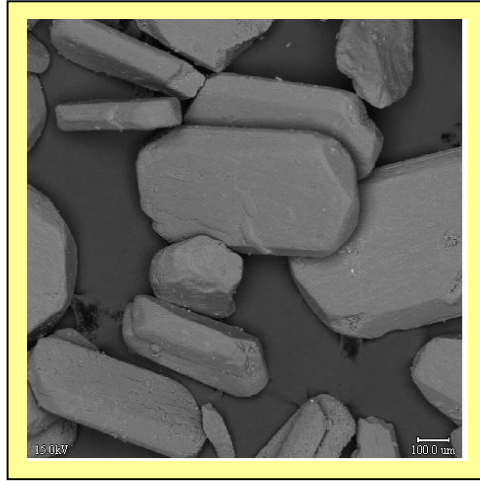
Boraks mikroyapısı 50 ve 100 büyütme oranlarında tarama elektron mikroskopunda belirlenmiştir. Şekil 6.7'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde kristal biçiminin kısa prizmatik yapıda olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

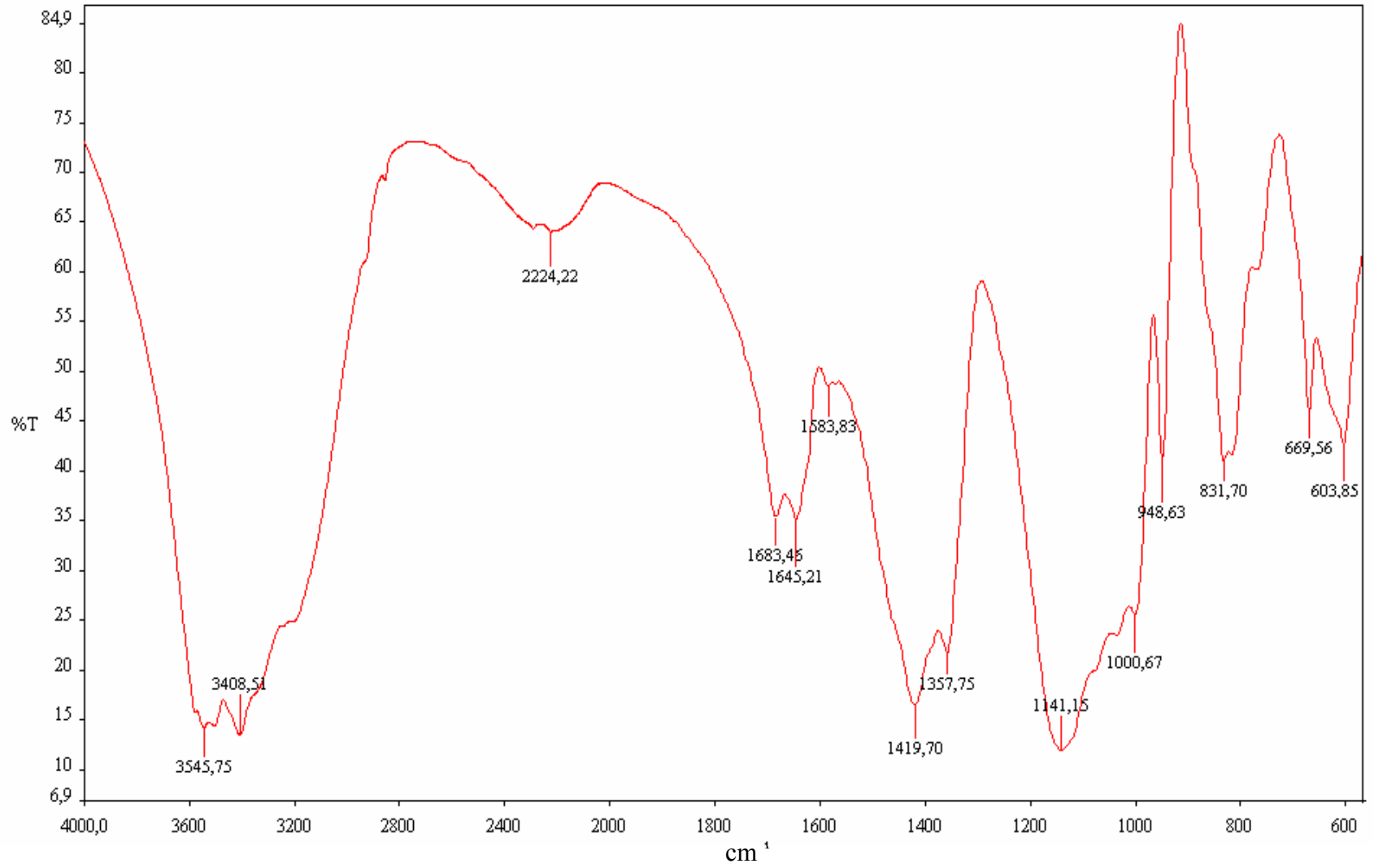
Şekil 6.7 Boraksın SEM görüntüleri (a) X35, (b) X100, (c) X100 (kompozisyon)

6.2.4 Boraks'ın FT-IR spektrumu

Boraks'ın 4000–650 cm^{-1} dalga boyları arasındaki fonksiyonel grup özellikleri FT-IR yöntemiyle incelenmiştir. FT-IR spektrumu ve kızılötesi spektrumları bulunan absorpsiyon bant bölgeleri sırasıyla Şekil 6.8'de ve Çizelge 6.3'te verilmektedir (Pişkin, 1983).

Çizelge 6.3 Boraksın kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri

Dalga Boyu (cm^{-1})	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3545.75, 3408.51	(OH ⁻¹) uzama ve serbest su bandı
1683.45, 1645.21	Serbest su bandı
1419.70	Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
1357.75, 1141.15	(OH ⁻¹) (düzlem içinde eğilme) bandı
1000.67	Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
948.63	Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı
831.70, 603.85	(OH ⁻¹) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı



Şekil 6.8 Boraxın FT-IR spektrumu

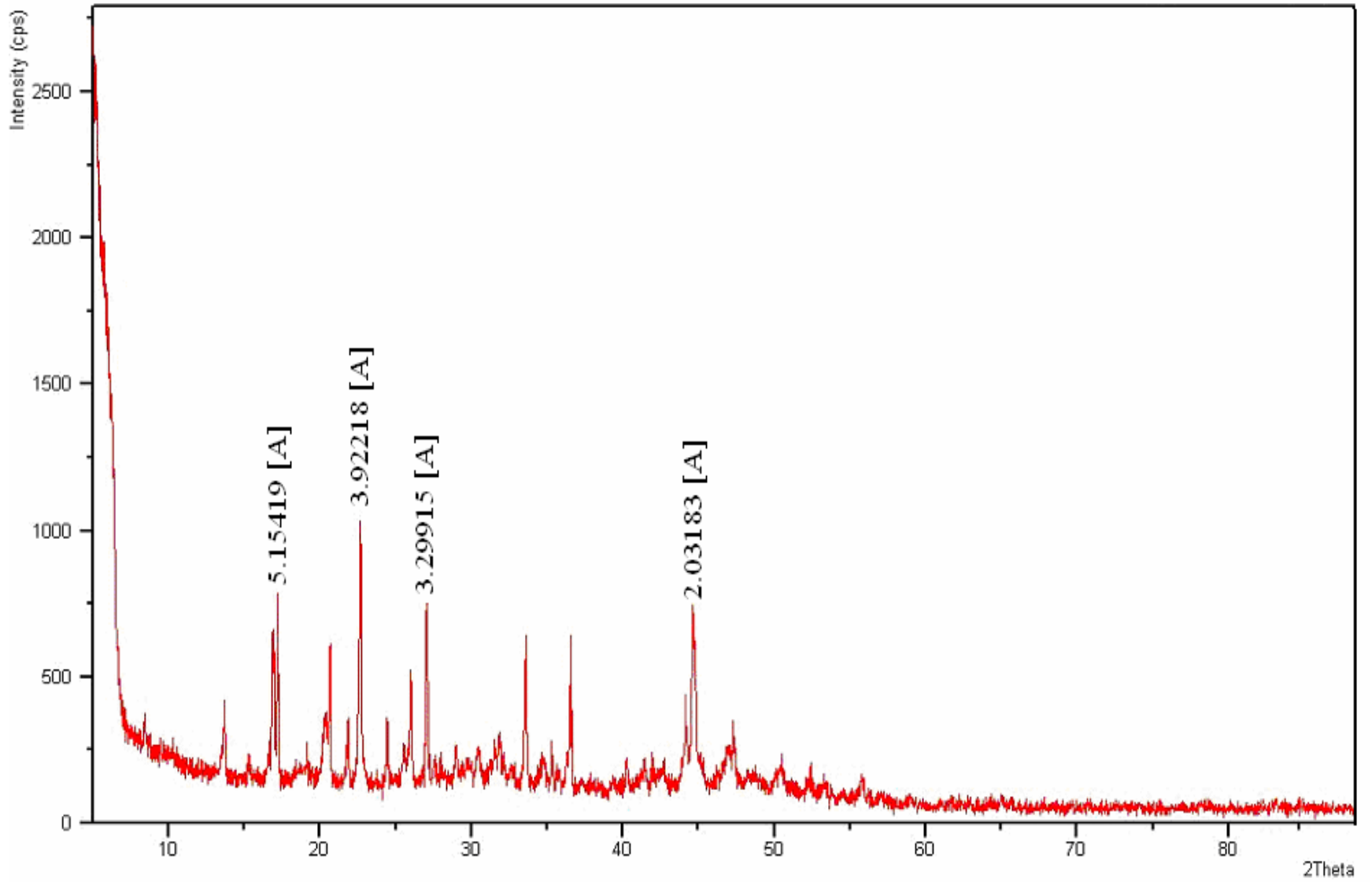
6.3 Susuz Boraks'ın Karakterizasyonu

6.3.1 Susuz Boraks'ın XRD diyagramı

Susuz boraksın kristal özellikleri 0–90° aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen X-Işını analiziyle incelenmiştir. Şekil 6.9'te verilen XRD diyagramına göre susuz boraksın %100'lük pikinin yaklaşık olarak 22.67° difraksiyon açısında olduğu görülmekte ve pik listesi Çizelge 6.4'te verilmektedir.

Çizelge 6.4 Susuz boraksın pik listesi

No	d [Å]	2θ [°]	I [%]	No	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	6.47495	13.6762	29.92	14	3.08256	28.9664	13.78
2	5.78890	15.3062	9.76	15	2.81041	31.8424	17.26
3	5.25988	16.8563	61.03	16	2.66855	33.5839	62.47
4	5.22071	16.9837	50.47	17	2.58123	34.7555	10.69
5	5.15419	17.2046	72.28	18	2.54136	35.3186	13.33
6	4.66460	19.0263	5.14	19	2.45718	36.5393	57.22
7	4.30444	20.6350	56.04	20	2.24013	40.2596	11.57
8	4.06411	21.8698	27.57	21	2.12295	42.5869	7.41
9	3.92218	22.6716	100.00	22	2.05103	44.1571	28.03
10	3.64391	24.4286	27.55	23	2.03183	44.5967	66.49
11	3.48762	25.5414	16.52	24	1.92207	47.2936	20.63
12	3.42703	26.0008	43.43	25	1.18278	50.3365	7.58
13	3.29915	27.0274	73.45	26	1.74409	52.4666	5.63



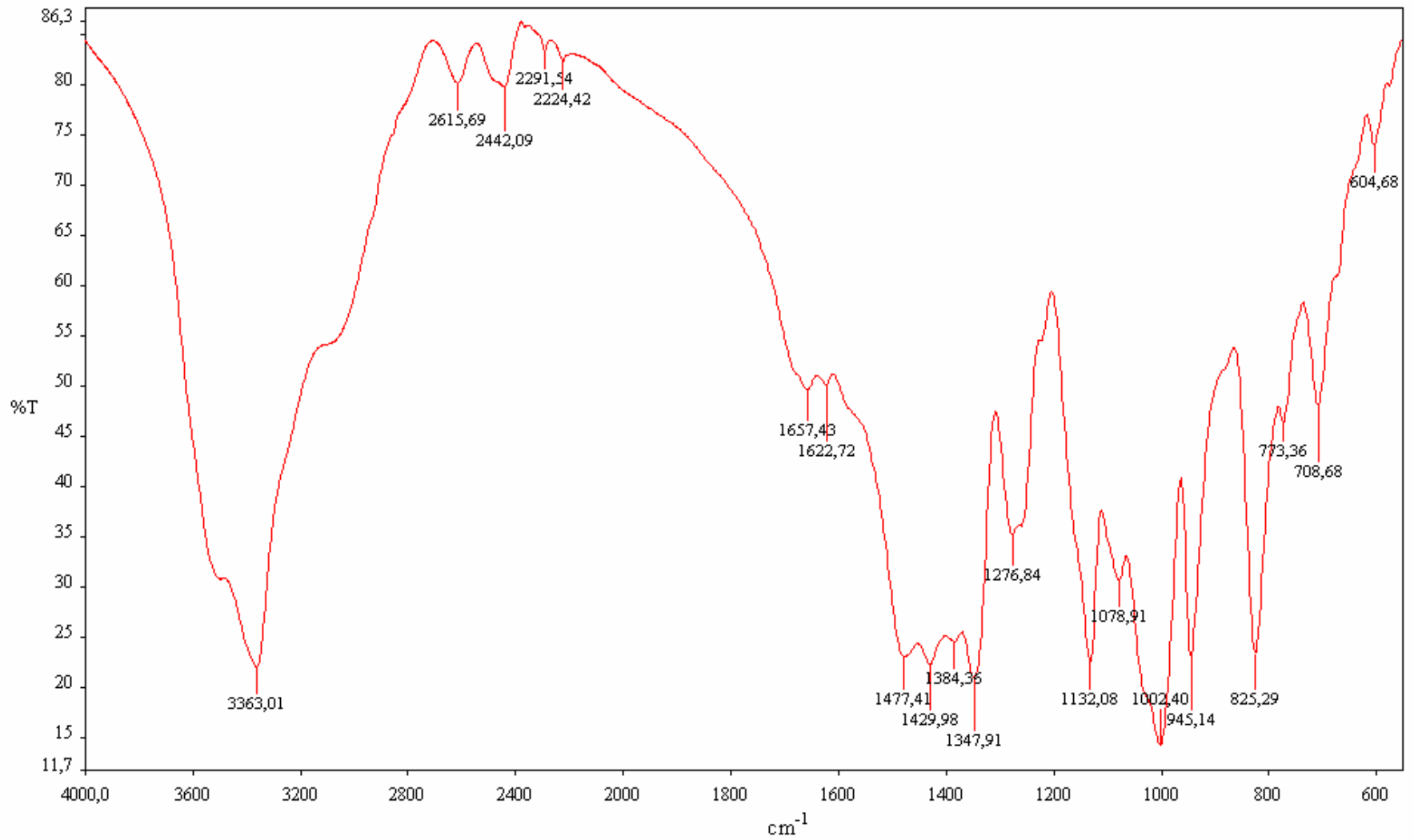
Şekil 6.9 Susuz boraksın XRD diyagramı

6.3.2 Susuz Boraks'ın FT-IR spektrumu

Kalsine edilmiş boraks dekahidratın, 4000–650 cm^{-1} bölgesindeki kimyasal bağ yapısı FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Numune uygun oranda KBr tozu ile karıştırılarak hidrolik presle sıkıştırılarak tablet haline getirilmiş ve FT-IR analizine hazırlanmıştır. FT-IR spektrumu ve kızılötesi spektrumları bulunan absorpsiyon bant bölgeleri sırasıyla Şekil 6.10 ve Çizelge 6.5'te verilmektedir (Pişkin, 1983).

Çizelge 6.5 Susuz boraksın kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri

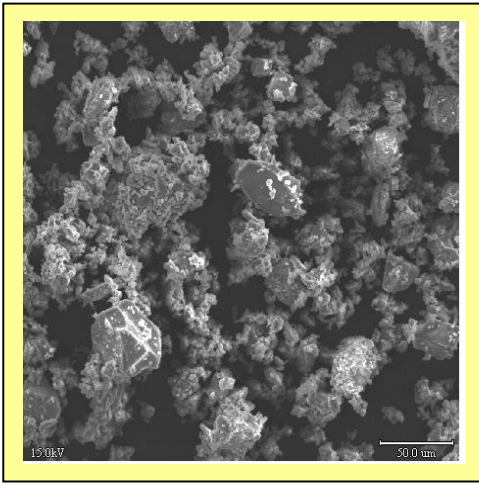
Dalga Boyu (cm^{-1})	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3363.01	(OH ⁻¹) uzama ve serbest su bandı
1657.43, 1622.72	Serbest su bandı
1477.41, 1429.98	Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
1384.36, 1347.91, 1276.84, 1132.08	(OH ⁻¹) (düzlem içinde eğilme) bandı
1078.91, 1002.40	Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
945.14	Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı
825.29, 773.36, 708.68	(OH ⁻¹) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı



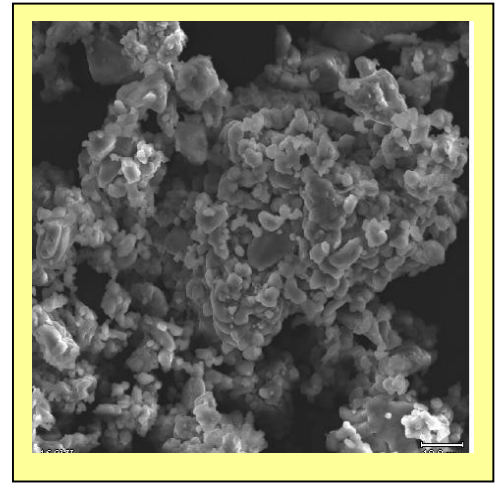
Şekil 6.10 Susuz boraksın FT-IR spektrumu

6.3.3 Susuz Boraks'ın SEM görüntüleri

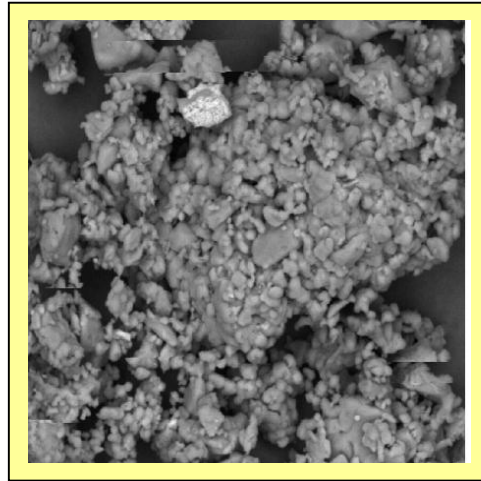
Susuz boraksın mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Numune yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek SEM analizi için hazır hale getirilmiştir. Şekil 6.7'de verilen boraks SEM görüntüleri ile susuz boraksın görüntüleri karşılaştırıldığında kalsinasyon işlemi sonrası tanecik boyutunda oldukça büyük oranda küçülme meydana geldiği sonucuna varılmıştır.



(a)



(b)

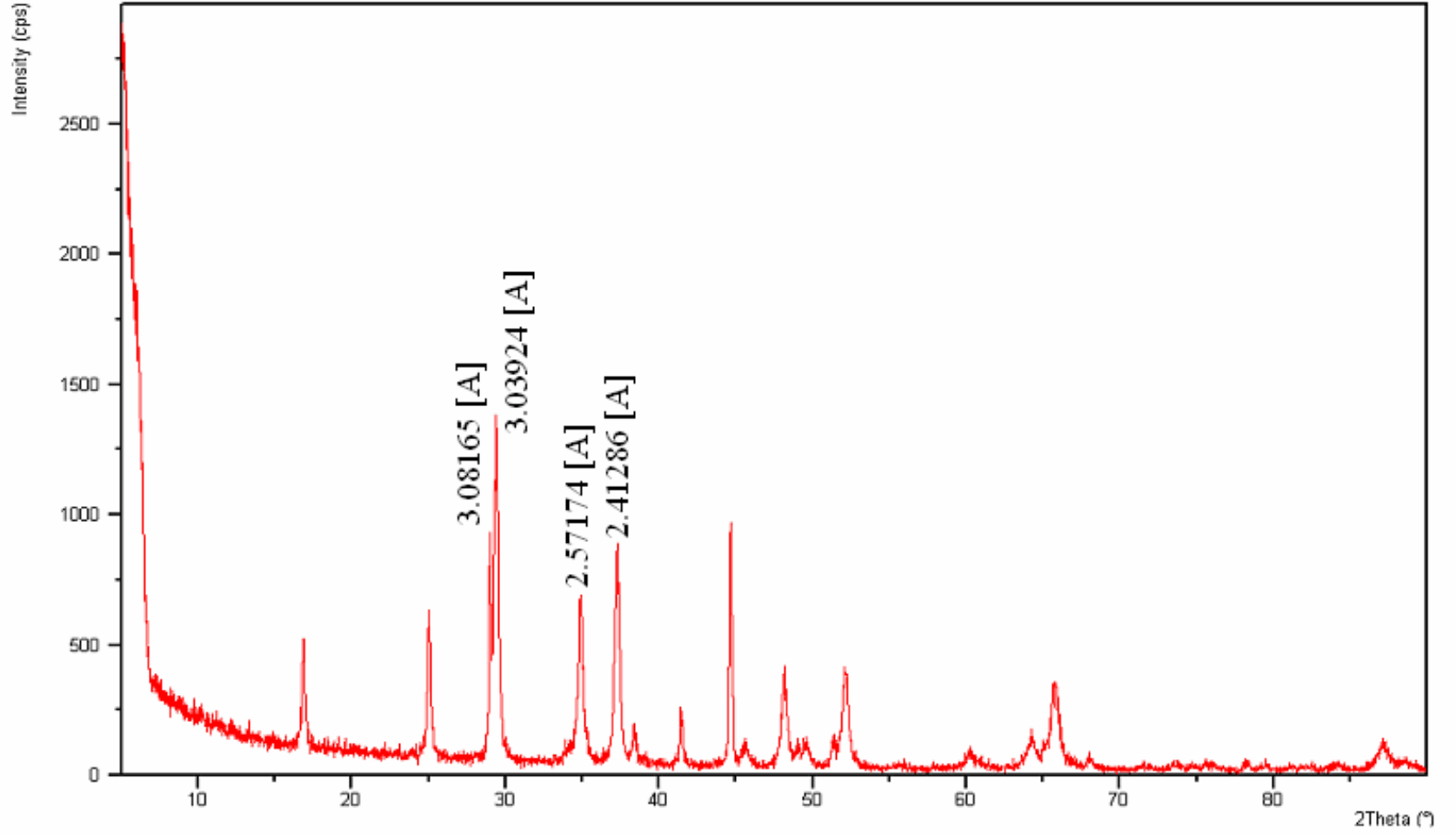


(c)

Şekil 6.11 Susuz boraksın SEM görüntüleri (a) X350, (b) X1000, (c) X1000 (kompozisyon)

Çizelge 6.6 Düşük basınç prosesi reaksiyon ürününü ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) pik değerleri

No	d [Å]	I [%]	2θ [°]	Bileşik
1	5.26230	28.3836	16.8485	Na_2SiO_3
2	3.56366	41.85	24.9875	NaBH_4, Na_2SiO_3
3	3.08165	66.98	28.9751	NaBH_4
4	3.03924	100.00	29.3885	Na_2SiO_3
5	2.57174	45.47	34.8879	Na_2SiO_3
6	2.41286	61.00	37.2669	Na_2SiO_3
7	2.17964	15.89	41.4274	NaBH_4, Na_2SiO_3
8	1.89033	26.33	48.1373	Na_2SiO_3
9	1.77857	6.51	51.3745	NaBH_4
10	1.53576	4.32	60.2637	NaBH_4, Na_2SiO_3
11	1.44876	6.80	64.2998	Na_2SiO_3
12	1.41889	22.06	65.8223	NaBH_4, Na_2SiO_3
13	1.37807	2.59	68.0334	NaBH_4
14	1.15047	1.11	84.1507	Na_2SiO_3
15	1.11725	6.67	87.1751	Na_2SiO_3



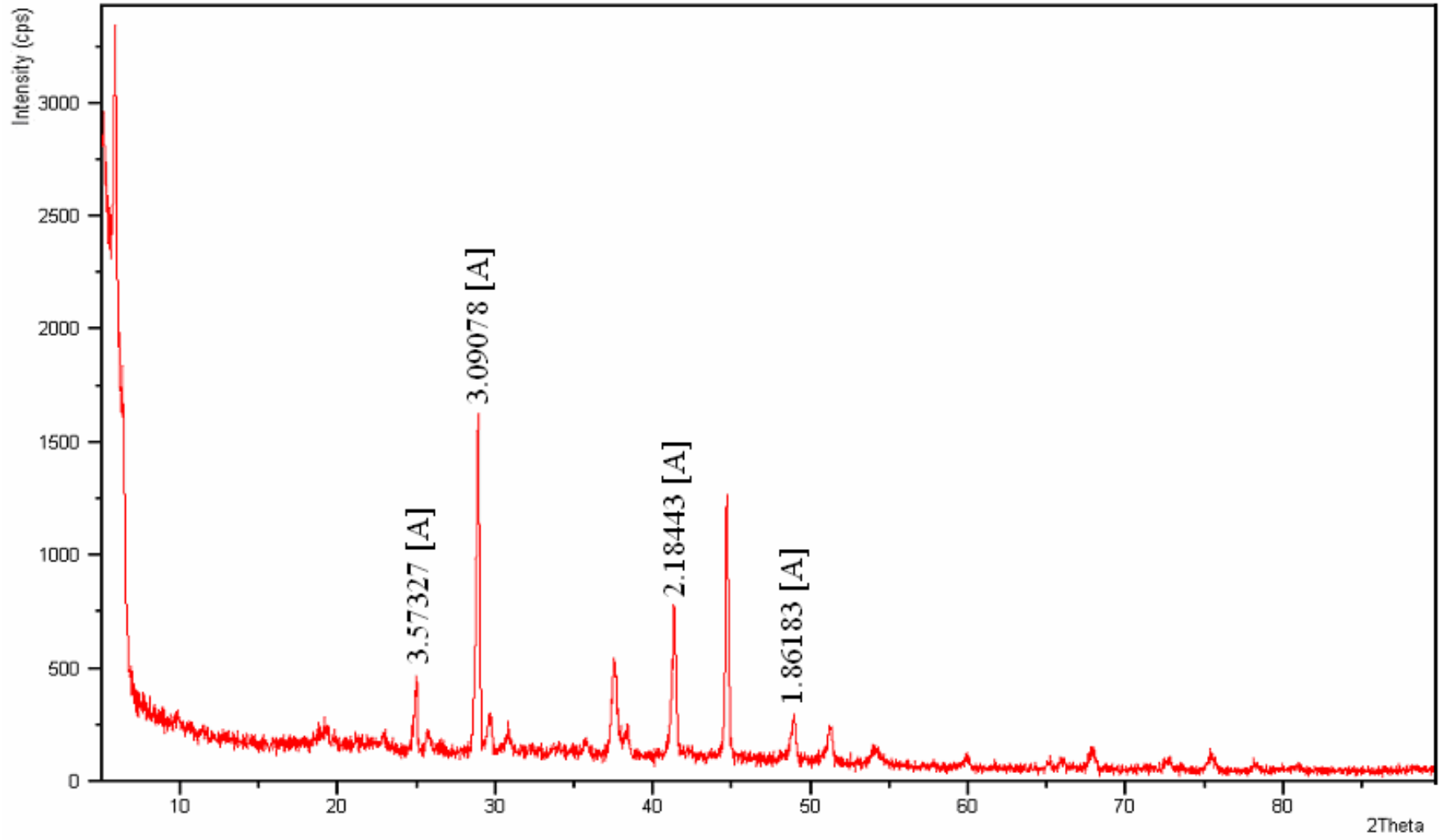
Şekil 6.13 Düşük basınç prosesi reaksiyon ürününün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı

6.4.3 Ana ürünün (NaBH₄) XRD diyagramı

Reaksiyon karışımından NaBH₄ uygun çözelti ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Elde edilen ürünün X-Işını analizi yapılmış ve kristal yapının tamamen NaBH₄'e ait olduğu belirlenmiştir. Ürüne ait XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 6.14'de ve Çizelge 6.7'de verilmektedir. Ayırma sonunda elde edilen ana ürünün rengi beyazdır ve NaBH₄'ün karakteristik kokusunu taşımaktadır. Ayırma sonunda elde edilen ana ürünün fotoğrafı Şekil 6.19 (b)'de verilmektedir.

Çizelge 6.7 Düşük basınç prosesi ana ürününü (NaBH₄) pik değerleri listesi

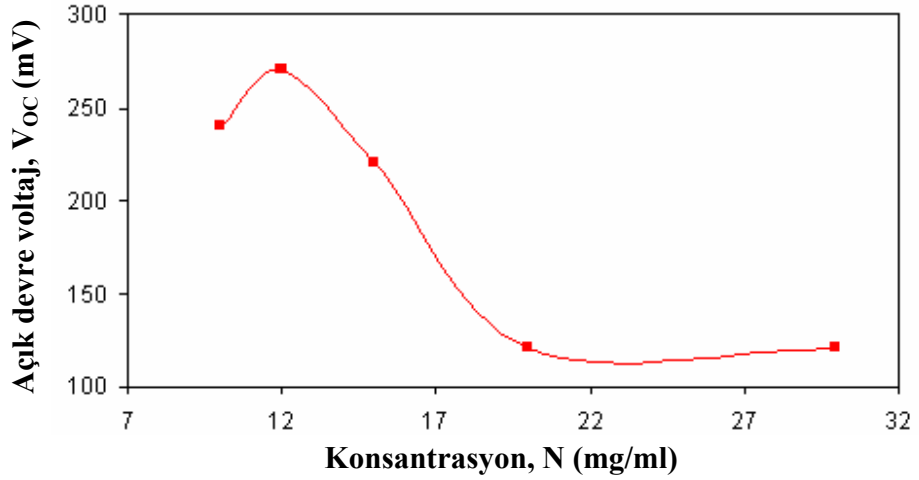
No	d [Å]	I [%]	2θ[°]	Bileşik
1	3.57327	21.35	24.9192	NaBH ₄
2	3.09078	100.00	28.8877	NaBH ₄
3	2.18443	43.16	41.3325	NaBH ₄
4	1.86183	12.58	48.9220	NaBH ₄
5	1.78411	10.56	51.2035	NaBH ₄
6	1.54295	3.16	59.9537	NaBH ₄
7	1.42282	0.68	65.6175	NaBH ₄
8	1.38102	5.72	67.8680	NaBH ₄
9	1.26059	4.63	75.4056	NaBH ₄



Şekil 6.14 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı

6.4.4 Ana ürünün (NaBH₄) hidrojen depolama kapasitesi

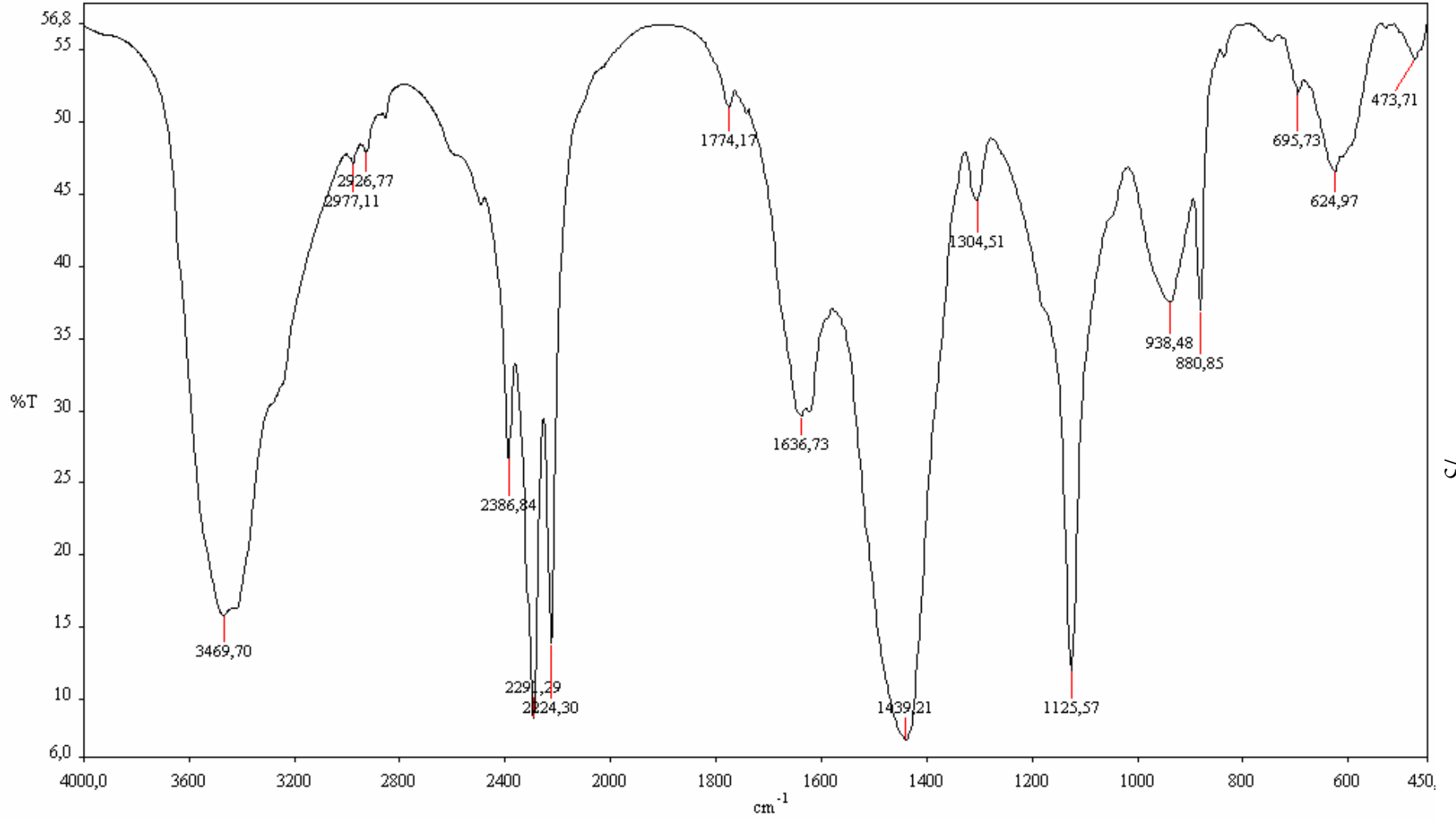
Düşük basınç prosesi ile üretilen sodyum borhidürün 30, 20, 15, 12 ve 10 mg/ml konsantrasyonlarında hazırlanan sulu çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.15 incelendiğinde düşük basınç prosesiyle üretilen NaBH₄'den elde edilebilecek maksimum hidrojen gazı 12 mg/ml konsantrasyon değerinde oluşmaktadır. Referans NaBH₄ çözeltilerinden elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, daha düşük konsantrasyonda daha yüksek açık-devre voltajının oluştuğu gözlenmektedir. Daha yüksek açık-devre voltajının oluşması Au-PS yüzeyine difüze olan hidrojen gazı miktarının daha fazla olduğunun göstergesidir. Sonuç olarak düşük basınç prosesi ile oldukça yüksek kapasiteli bir H₂ depolama ortamı olarak kullanılabilen NaBH₄ üretilmiştir.



Şekil 6.15 Düşük basınç prosesiyle üretilen NaBH₄'ün farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri

6.4.5 Ana ürünün (NaBH₄) FT-IR spektrumu

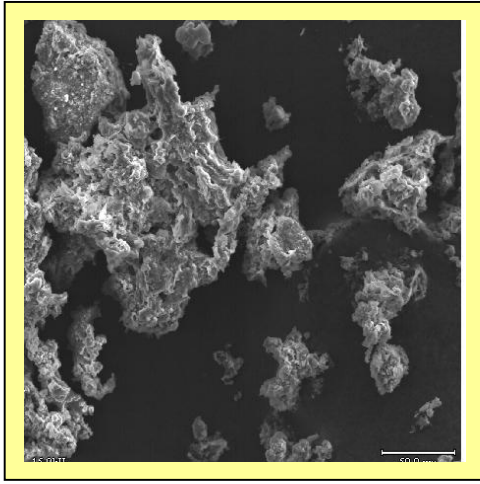
Ayırma sonrası elde edilen ana ürünün fonksiyonel grup yapısı 4000–650 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Numune uygun oranda KBr tozu ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve FT-IR analizine hazırlanmıştır. Şekil 6.16'da verilen spektruma göre 3750–2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından ve 2590-2000 cm⁻¹ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik,1992).



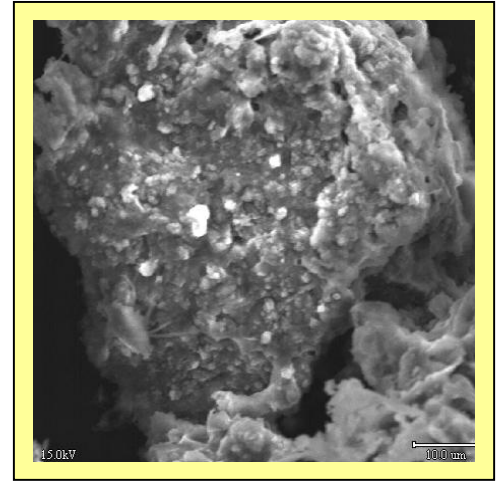
Şekil 6.16 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH₄) FT-IR spektrumu

6.4.6 Ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri

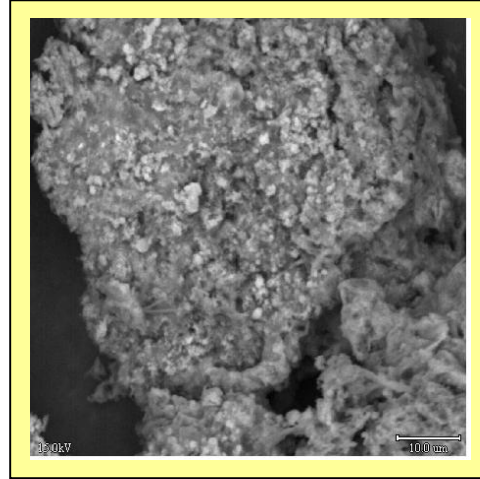
Düşük basınç prosesiyle elde ana ürün NaBH_4 kristallerinin, mikroyapıları tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. 1500 büyütmeye ait kompozisyon SEM görüntüsünde daha açık renkli bölgelerin referans yapıda olduğu gibi NaBH_4 kristallerine ait olduğu görülmektedir. Kristal yapıda aynı renkte kristallerin görülmesi ve farklı renkte kristal bölgelerinin görülmemesi ana ürünün sadece NaBH_4 'den oluştuğunun ve yan ürün içermediğinin diğer bir kanıtıdır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.17 Düşük basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri (a) X350, (b) X1500

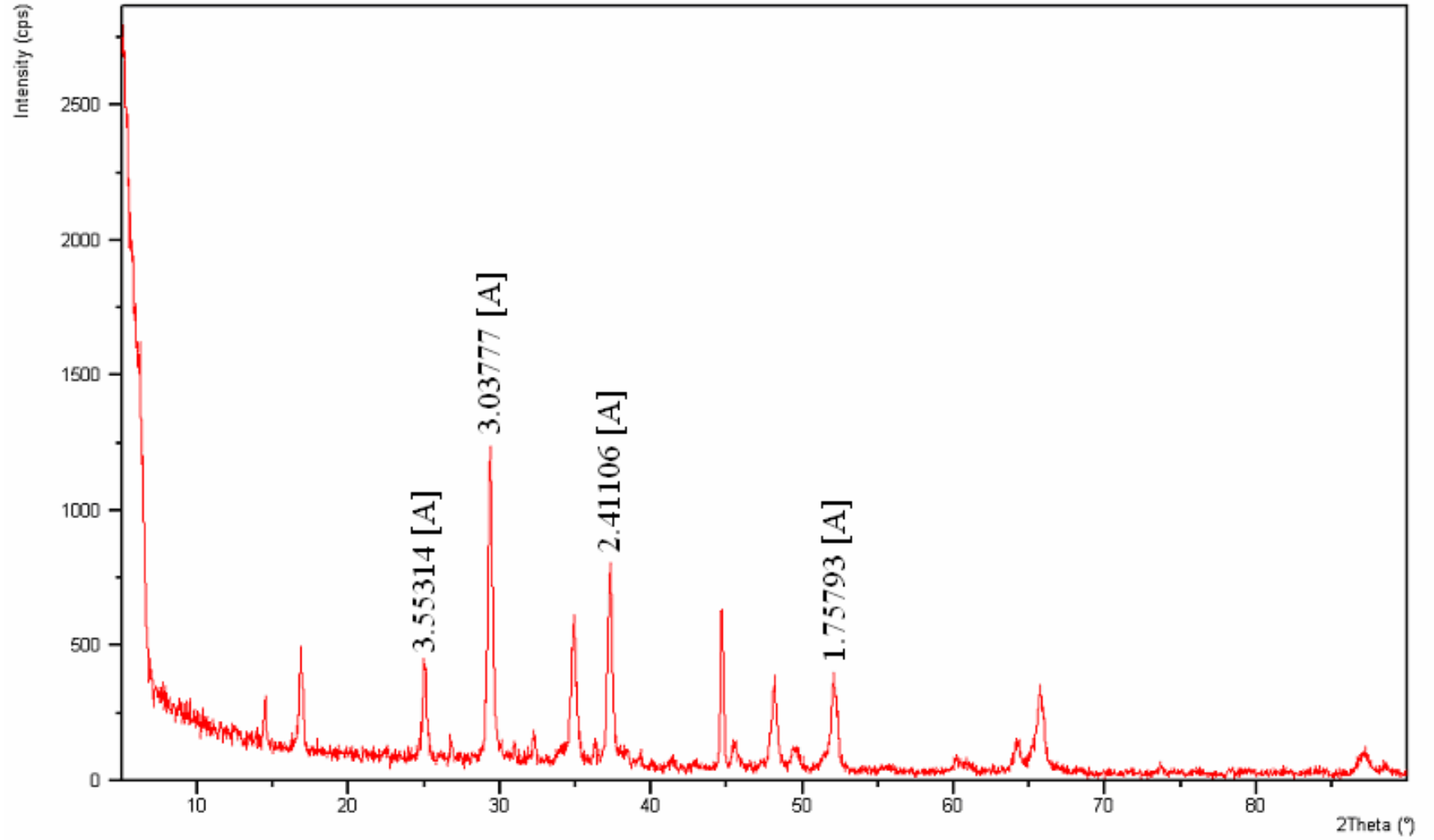
(c) X1500 (Kompozisyon)

6.4.7 Yan ürününün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı

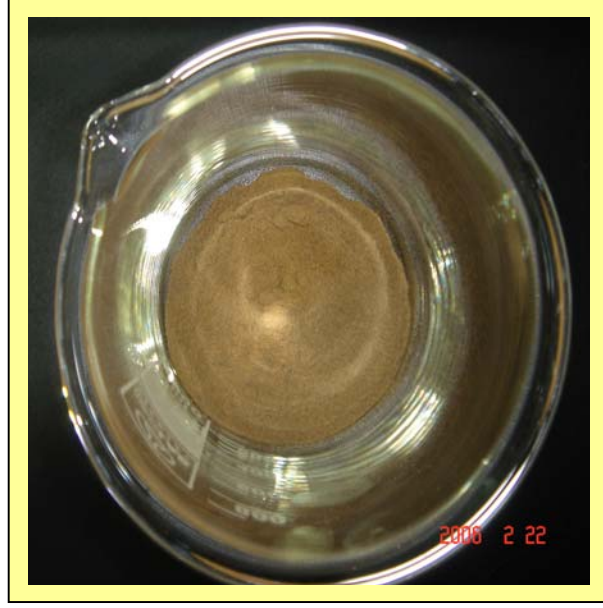
Reaksiyon karışımından sodyum borhidrür (NaBH_4)'ün ayrılmasından sonra kalan yan ürünün $0-90^\circ$ difraksiyon açısı aralığında X-Işını anazi yapılmıştır. Şekil 6.18'de verilen XRD diyagramına göre yan ürün sadece sodyum silikattan oluşmakta ve NaBH_4 içermemektedir. Ayırma sonrası elde edilen yan ürünün pik listesi ve fotoğrafları sırasıyla Çizelge 6.8, Şekil 6.19 (c)'de verilmektedir.

Çizelge 6.8 Düşük basınç prosesi yan ürününü (Na_2SiO_3) pik değerleri

No	d [Å]	I [%]	2θ [°]	Bileşik
1	5.27332	30.15	16.8130	Na_2SiO_3
2	3.55314	33.12	25.0627	Na_2SiO_3
3	3.03777	100.00	29.4030	Na_2SiO_3
4	2.56942	46.12	34.9204	Na_2SiO_3
5	2.41106	65.95	37.2956	Na_2SiO_3
6	2.18485	2.37	41.3242	Na_2SiO_3
7	1.99274	7.70	45.5201	Na_2SiO_3
8	1.89100	27.79	48.1194	Na_2SiO_3
9	1.84151	6.25	49.4980	Na_2SiO_3
10	1.75793	30.86	52.0225	Na_2SiO_3
11	1.53772	3.98	60.1790	Na_2SiO_3
12	1.45134	7.86	64.1720	Na_2SiO_3
13	1.42175	26.09	65.6734	Na_2SiO_3
14	1.11791	6.29	87.1100	Na_2SiO_3



Şekil 6.18 Düşük basınç prosesi yan ürünün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı



(a)



(b)



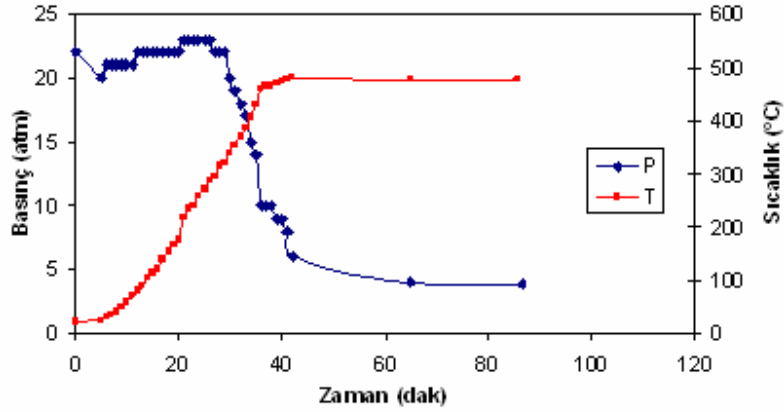
(c)

Şekil 6.19 Düşük basınç prosesi ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları (a) Reaksiyon ürünü (NaBH_4 ve Na_2SiO_3 karışımı), (b) Ana ürün (NaBH_4), (c) Yan ürün (Na_2SiO_3)

6.5 Yüksek Basınç Prosesi

6.5.1 Sıcaklık basınç grafiği

Yüksek basınç yöntemiyle gerçekleştirilen NaBH_4 üretim prosesinin, reaksiyon süresince sıcaklık ve basınç değerlerinin değişimi Şekil 6.20’de verilmektedir.

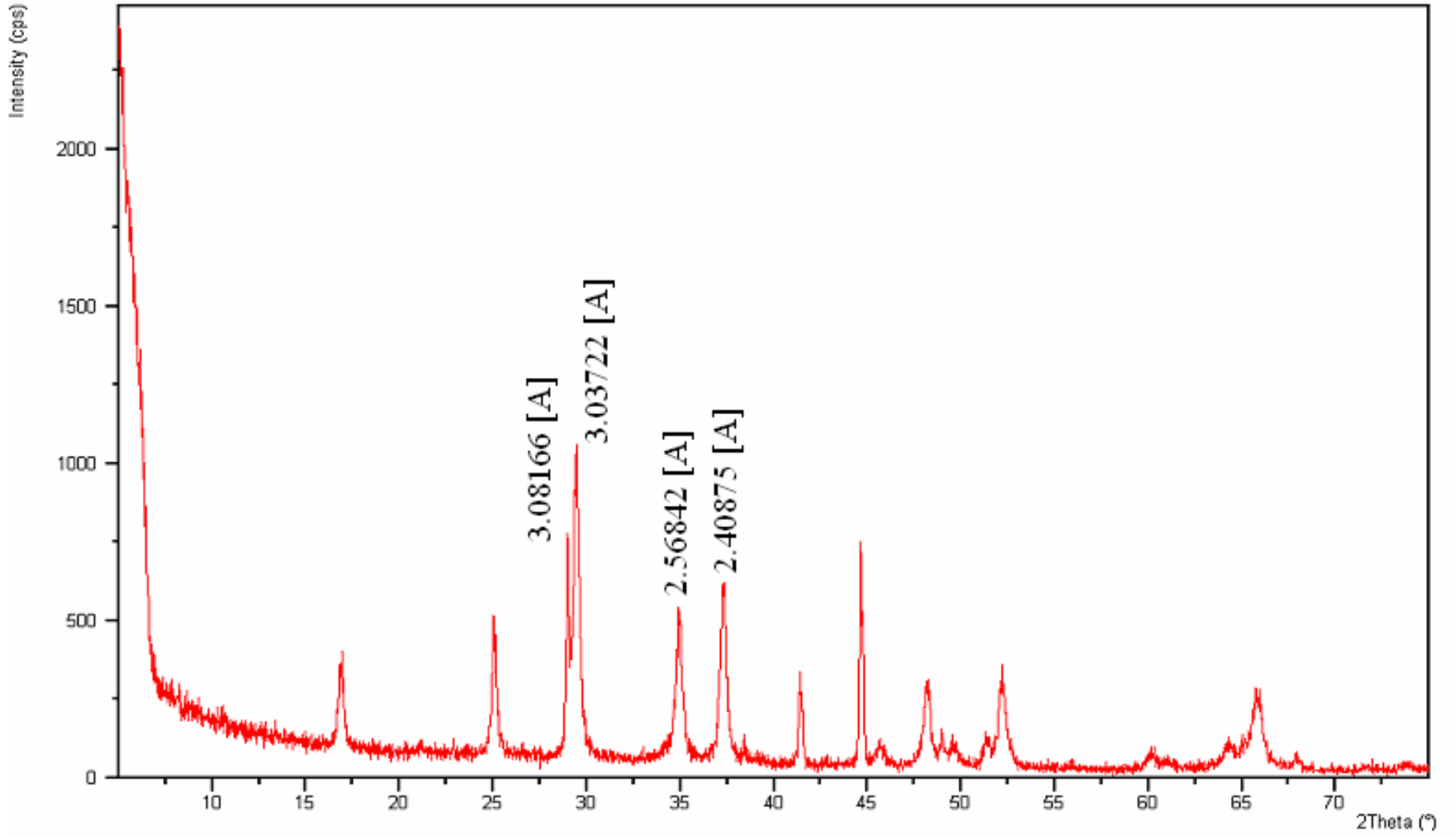


Şekil 6.20 Yüksek basınç prosesinin sıcaklık-basınç değişimi

Yüksek basınç yöntemine ait sıcaklık-basınç değişim grafiği incelendiğinde, reaksiyon başlangıcından yaklaşık 20 dakika sonra hidrojenin yapıya katılması başlamış ve iç basınçta düşüşler gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 400°C 'ye ulaştığında hidrojenin yapıya katılması hızlanmakta ve aynı zamanda gerçekleşen ekzotermik reaksiyon ile iç sıcaklık 480°C seviyelerine ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcından yaklaşık 65 dakika sonra iç basınç 4 atmosfer değerine düşmüş ve hidrojen absorpsiyonu tamamlanmıştır.

6.5.2 Reaksiyon ürününün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı

Reaksiyon tamamlandıktan sonra, hidrojen atmosferi altında soğutulan reaksiyon ürününün $0\text{--}90^{\circ}$ aralığında değişen difraksiyon açılarında X-ışını analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.21’de verilen XRD diyagramına göre reaksiyon karışımı NaBH_4 ve yan ürün Na_2SiO_3 oluşmaktadır. Reaksiyon ürününe ait pik listesi Çizelge 6.9’da verilmektedir. Reaksiyon ürününün fotoğrafı Şekil 6.27 (a) verilmektedir.



Şekil 6.21 Yüksek basınç prosesi reaksiyon ürünün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı

Çizelge 6.9 Yüksek basınç prosesi reaksiyon ürününü ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) pik değerleri

No	d [Å]	I [%]	2 θ [°]	Bileşik
1	5.24379	27.98	16.9084	Na_2SiO_3
2	3.55663	41.41	25.0377	NaBH₄ , Na_2SiO_3
3	3.08166	77.87	28.9751	NaBH₄
4	3.03722	100.00	29.4085	Na_2SiO_3
5	2.56842	48.82	34.9344	Na_2SiO_3
6	2.40875	59.71	37.3328	Na_2SiO_3
7	2.18028	30.32	41.4148	NaBH₄ , Na_2SiO_3
8	1.98296	6.11	45.7174	Na_2SiO_3
9	1.88729	26.80	48.1774	Na_2SiO_3
10	1.85889	10.12	48.9613	NaBH₄
11	1.77794	8.98	51.3484	NaBH₄ , Na_2SiO_3
12	1.75019	31.14	52.2235	Na_2SiO_3
13	1.53588	4.30	60.2032	NaBH₄ , Na_2SiO_3
14	1.44864	5.30	64.2462	Na_2SiO_3
15	1.41755	22.18	65.8310	NaBH₄ , Na_2SiO_3
16	1.37828	3.01	67.9576	NaBH₄ , Na_2SiO_3

6.5.3 Ana ürünün (NaBH₄) XRD diyagramı

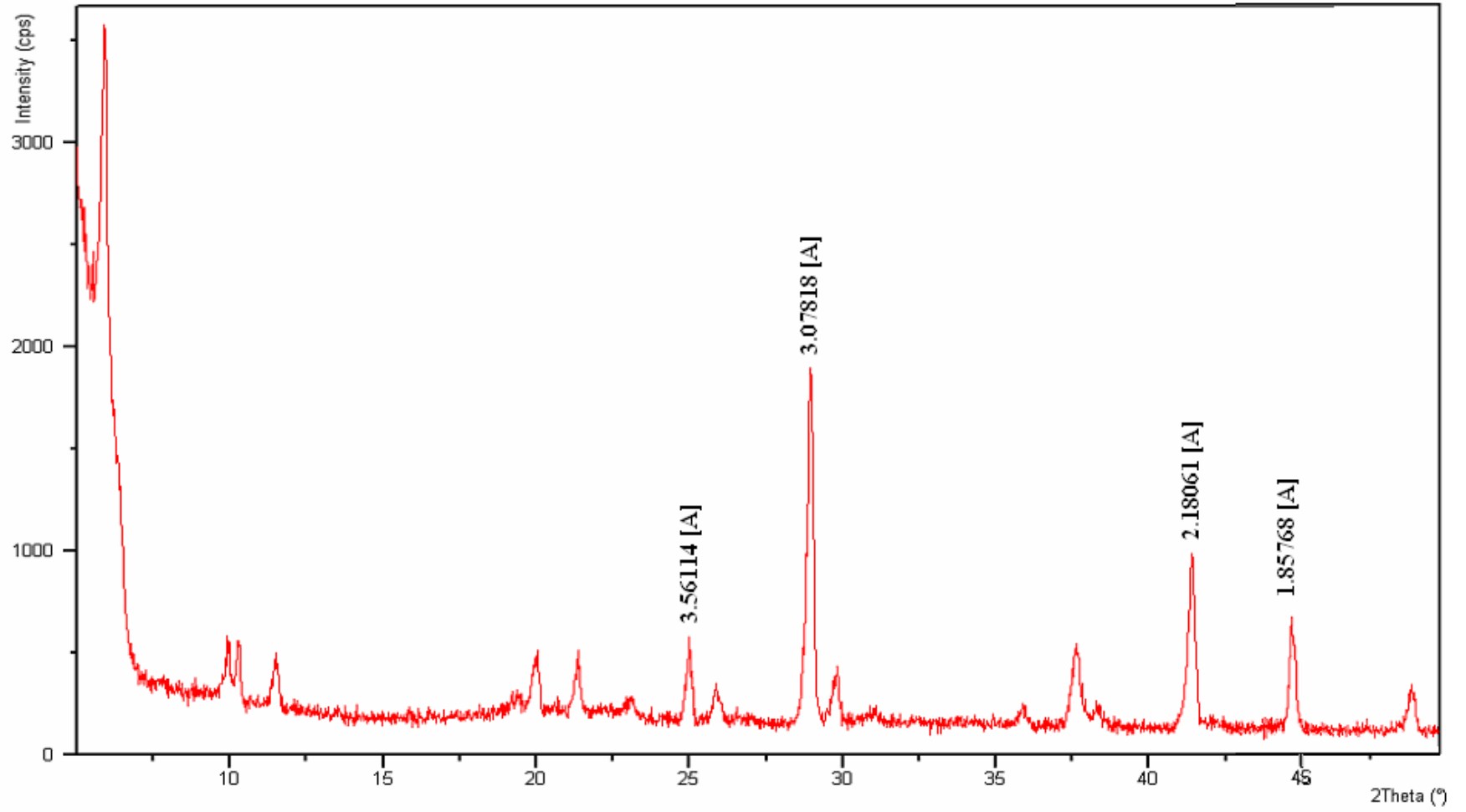
Reaksiyon karışımından NaBH₄ uygun çözelti ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Elde edilen ürünün X-Işını analizi yapılmış ve kristal yapının tamamen NaBH₄'e ait olduğu belirlenmiştir. Ürüne ait XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 6.22'de ve Çizelge 6.10'de verilmektedir. Ayırma sonunda elde edilen ana ürünün rengi beyazdır ve NaBH₄'ün karakteristik kokusunu taşımaktadır. Ayırma sonunda elde edilen ana ürünün fotoğrafı Şekil 6.27 (b)'de verilmektedir.

Çizelge 6.10 Yüksek basınç prosesi ana ürününü (NaBH₄) pik değerleri

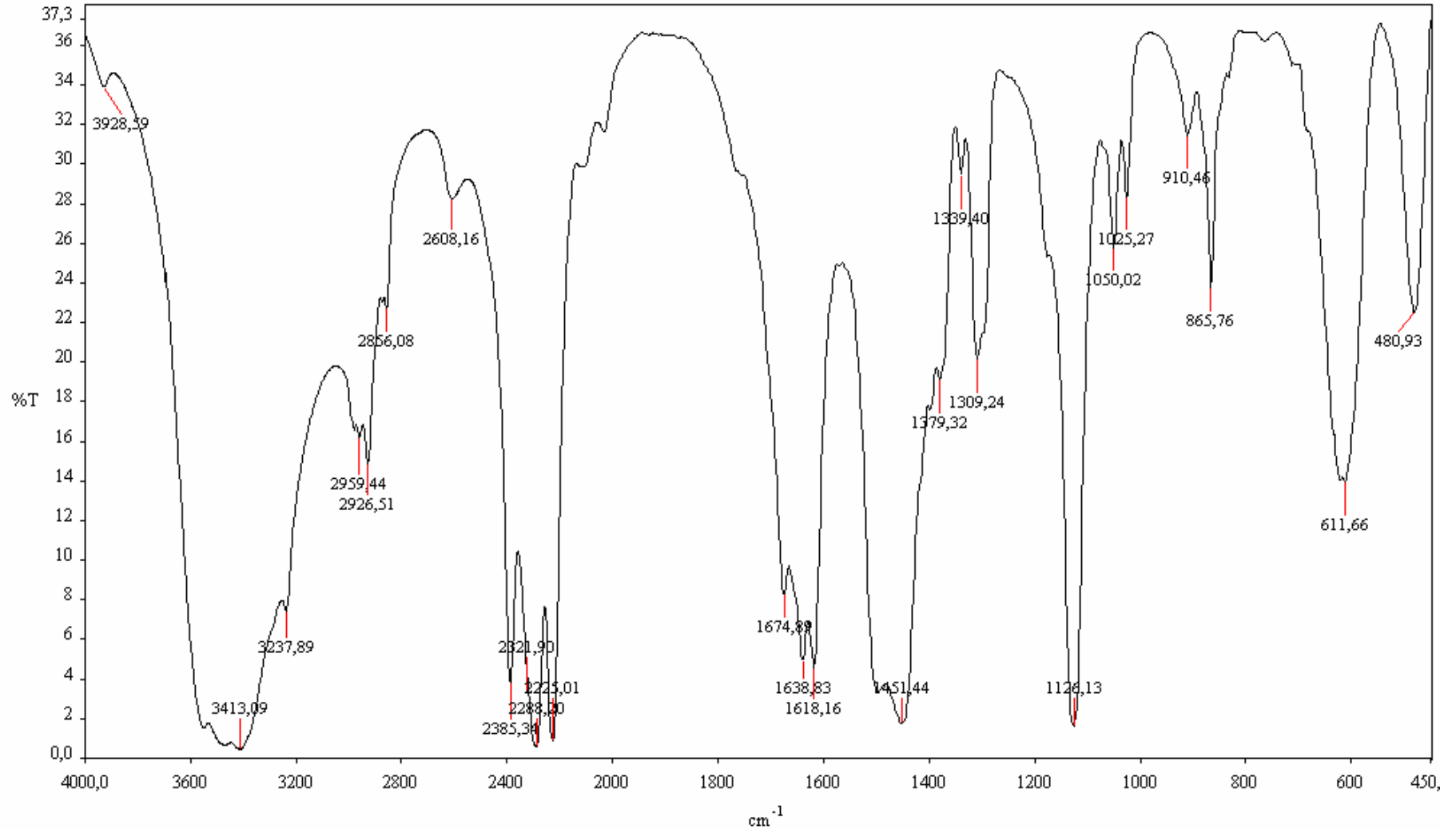
No	d [Å]	I [%]	2θ[°]	Bileşik
1	3.56114	18.42	25.0054	NaBH ₄
2	3.07818	80.91	29.0085	NaBH ₄
3	2.18061	44.41	41.4083	NaBH ₄
4	1.85768	9.41	48.9954	NaBH ₄

6.5.4 Ana ürünün (NaBH₄) FT-IR spektrumu

Yüksek basınç prosesi ana ürününün fonksiyonel grup yapısı 4000–650 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Numune uygun oranda KBr tozu ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve FT-IR analizine hazırlanmıştır. Şekil 6.23'de verilen spektruma göre 3750–2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından ve 2590-2000 cm⁻¹ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik,1992).



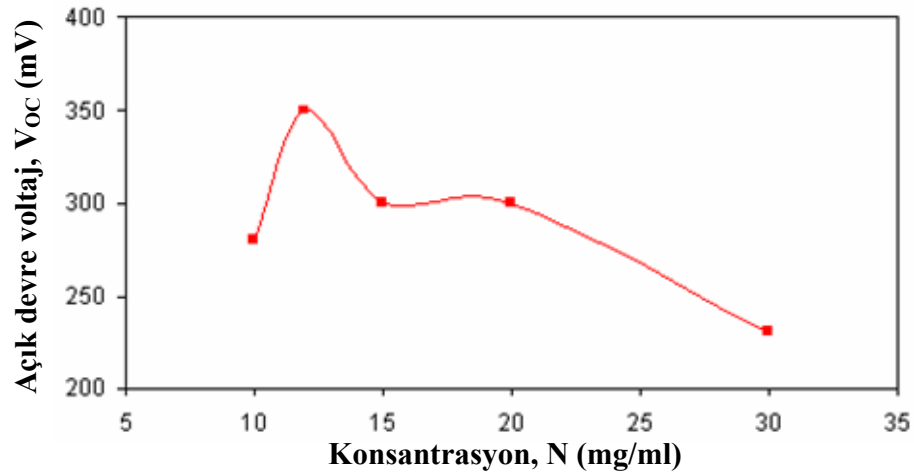
Şekil 6.22 Yüksek basınç prosesi ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı



Şekil 6.23 Yüksek basınç ana ürünün (NaBH₄) FT-IR spektrumu

6.5.5 Ana ürünün (NaBH_4) hidrojen depolama kapasitesi

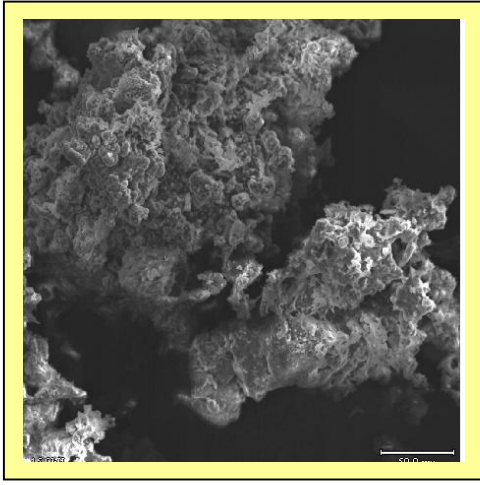
Yüksek basınç prosesi ile üretilen NaBH_4 'ün 30, 20, 15, 12 ve 10 mg/ml konsantrasyonlarında hazırlanan sulu çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.24 incelendiğinde yüksek basınç prosesiyle üretilen NaBH_4 'den elde edilebilecek maksimum hidrojen gazı 12 mg/ml konsantrasyon değerinde oluşmaktadır. Referans NaBH_4 çözeltilerinden elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, daha düşük konsantrasyonda daha yüksek açık-devre voltajının oluştuğu gözlenmektedir. Daha yüksek açık-devre voltajının oluşması Au-PS yüzeyine difüze olan hidrojen gazı miktarının daha fazla olduğunun göstergesidir. Sonuç olarak yüksek basınç prosesi ile oldukça yüksek kapasiteli bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilen NaBH_4 üretilmiştir.



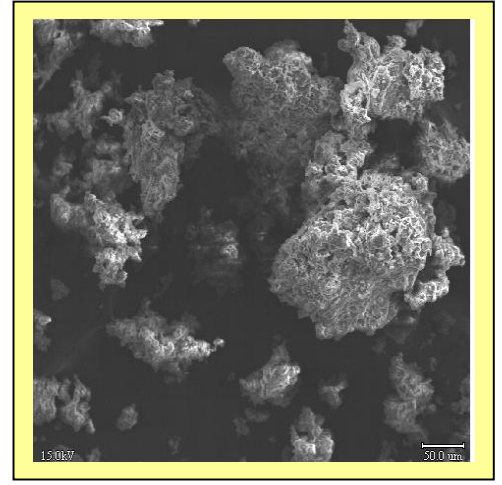
Şekil 6.24 Yüksek basınç prosesiyle üretilen NaBH_4 'ün farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin açık-devre voltaj değerleri

6.5.6 Ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri

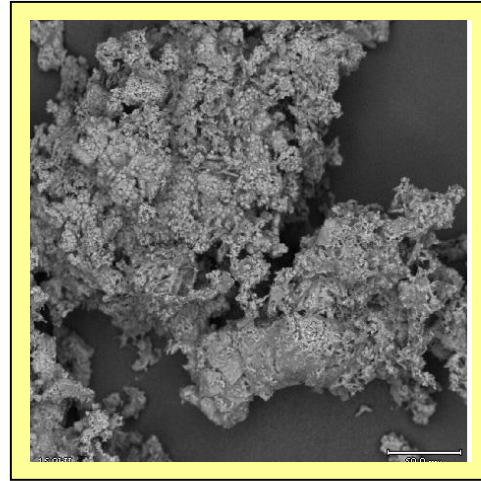
Yüksek basınç prosesiyle elde ana ürün NaBH_4 kristallerinin, mikroyapıları tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. 250 büyütmeye ait kompozisyon SEM görüntüsünde daha açık renkli bölgelerin referans yapıda olduğu gibi NaBH_4 kristallerine ait olduğu görülmektedir. Farklı renkte kristal bölgelerinin görülmemesi ana ürünün sadece NaBH_4 'den oluştuğu ve yan ürün içermediği sonucuna ulaşılabilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.25 Yüksek basınç ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri (a) X250, (b) X350

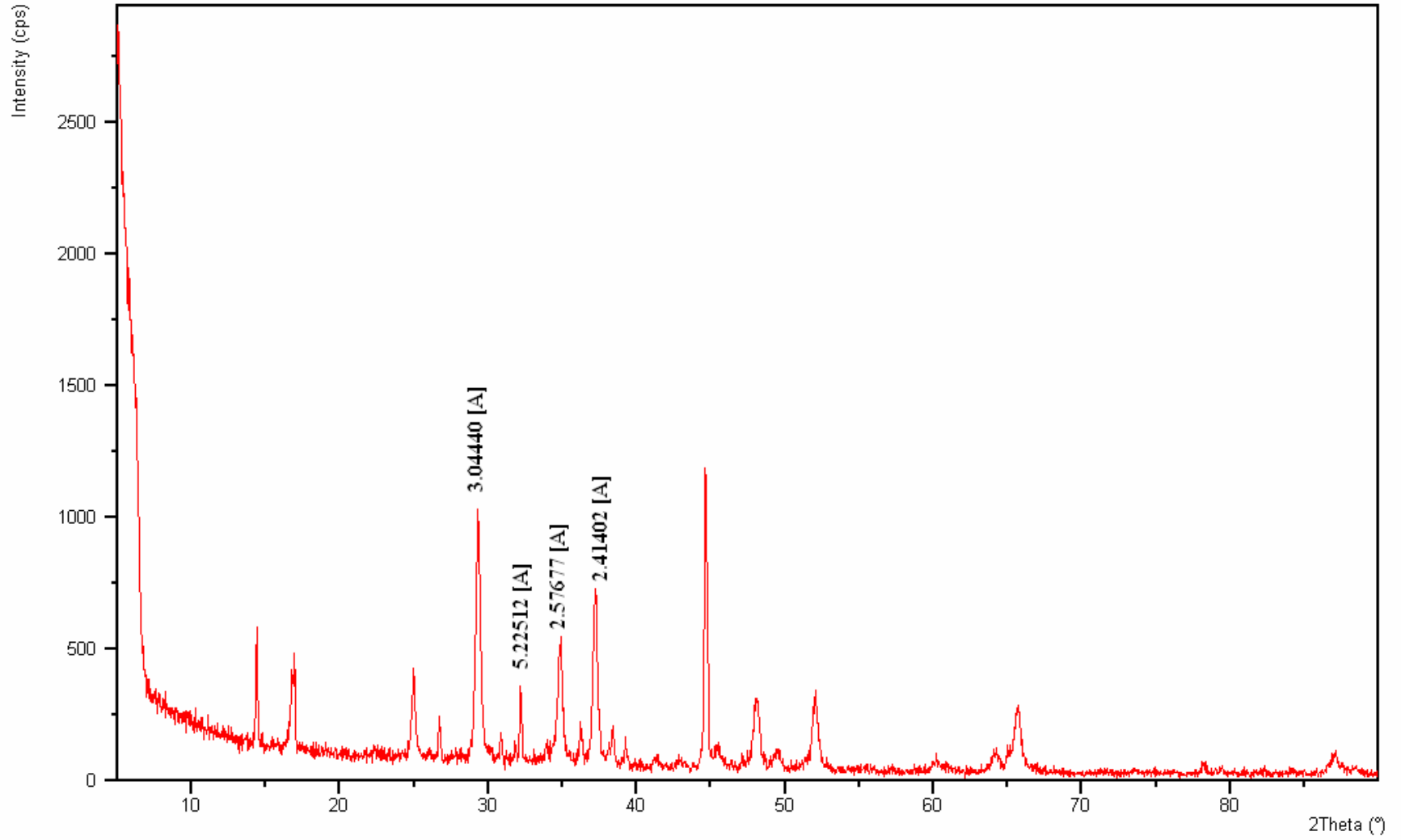
(c) X250 (kompozisyon)

6.5.7 Yan ürününün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı

Reaksiyon karışımından NaBH_4 'ün ayrılmasından sonra kalan yan ürünün $0-90^\circ$ difraksiyon açısı aralığında X-Işını anazi yapılmıştır. Şekil 6.26'te verilen XRD diyagramına göre yan ürün sadece Na_2SiO_3 oluşmakta ve NaBH_4 içermemektedir. Yan ürüne ait pik listesi ve fotoğrafları sırasıyla Çizelge 6.11, Şekil 6.27 (c)'de verilmektedir.

Çizelge 6.11 Yüksek basınç yan ürününü (Na_2SiO_3) pik değerleri

No	d [Å]	I [%]	2 θ [°]	Bileşik
1	5.22512	31.13	16.9693	Na_2SiO_3
2	3.56514	28.88	24.9769	Na_2SiO_3
3	3.04440	74.57	29.3376	Na_2SiO_3
4	2.57677	36.90	34.8176	Na_2SiO_3
5	2.41402	56.67	37.2483	Na_2SiO_3
6	2.29247	6.25	39.3021	Na_2SiO_3
7	2.18408	3.31	41.3393	Na_2SiO_3
8	1.99291	5.58	45.5159	Na_2SiO_3
9	1.89163	22.45	48.1023	Na_2SiO_3
10	1.84071	5.34	49.5209	Na_2SiO_3
11	1.75662	25.85	52.0642	Na_2SiO_3
12	1.53723	2.54	60.1999	Na_2SiO_3
13	1.45119	5.17	64.1719	Na_2SiO_3
14	1.42223	19.40	65.6485	Na_2SiO_3
15	1.11879	5.90	87.0252	Na_2SiO_3



Şekil 6.26 Yüksek basınç yan ürünün (Na_2SiO_3) XRD diyagramı



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.27 Yüksek basınç prosesi ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları (a) Reaksiyon ürünü (NaBH_4 ve Na_2SiO_3 karışımı), (b) Ana ürün (NaBH_4), (c) Yan ürün (Na_2SiO_3)

6.6 Borsilikat Camların Karakterizasyonu

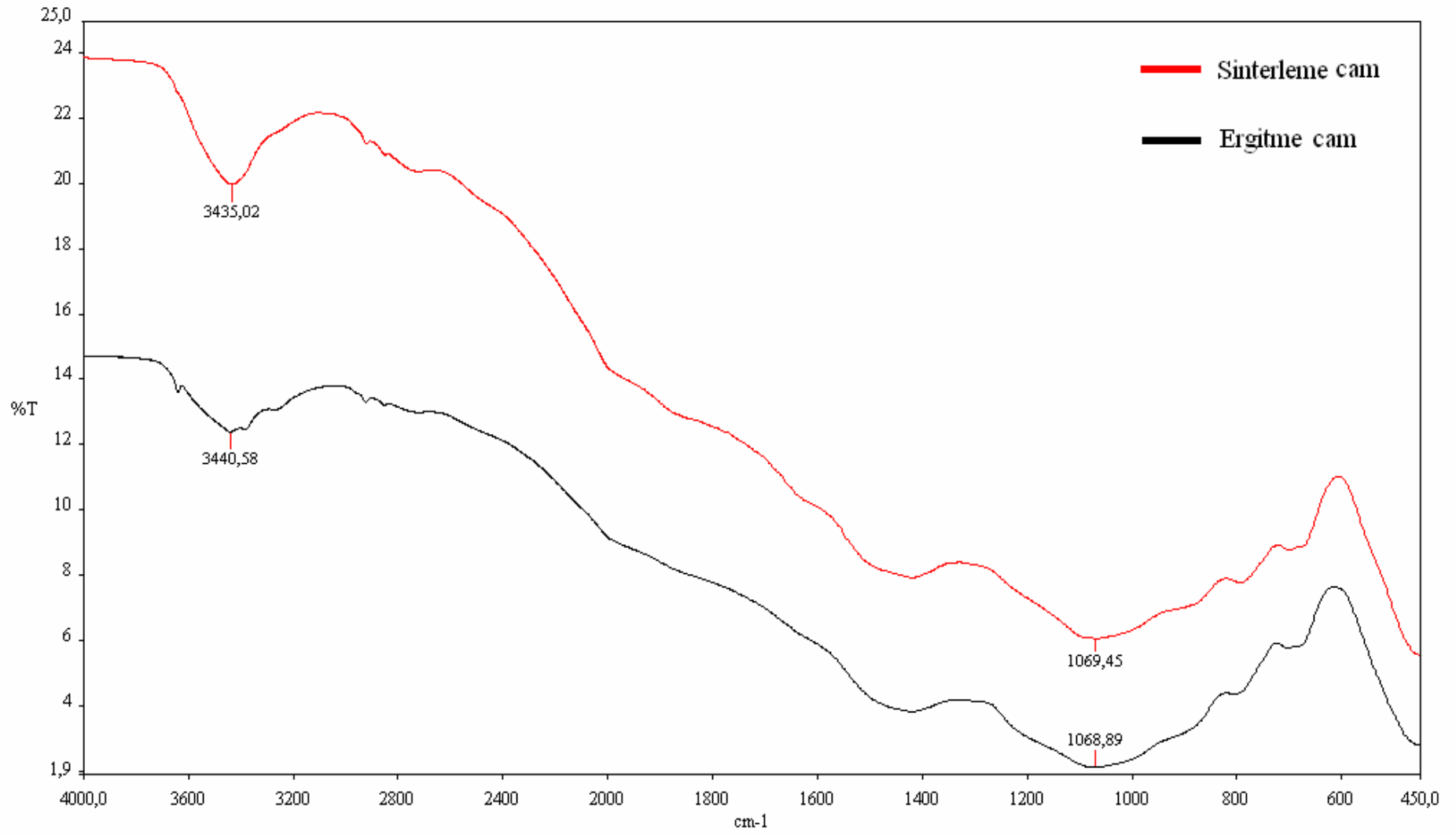
Yüksek basınç ve düşük basınç proseslerinin ilk aşamasını oluşturan borsilikat camı eldesi ergitme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen deneysel çalışmalarda borsilikat cam eldesi için sinterleme yöntemi önerilmektedir. Ancak bu çalışma kapsamında daha kısa süreli ergitme yöntemi olarak adlandırdığımız borsilikat cam üretimi metodu geliştirilmiştir. Camların karakterizasyonu FT-IR, XRF ve SEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. İki yöntem sonucunda elde edilen camların özellikleri incelenmiş ve aynı yapıda oldukları görülmüştür. Bundan dolayı, ergitme cam NaBH_4 üretim verimini etkilememektedir. Sonuç olarak borsilikat camının daha kısa süreli ve dolayısıyla daha ekonomik eldesi için sinterleme yöntemi yerine ergitme yöntemi tercih edilmelidir.

6.6.1 Borsilikat camların FT-IR spektrumu

İki farklı yöntemle elde edilen camların fonksiyonel bağ yapısı $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Numune uygun oranda KBr tozu ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve FT-IR analizine hazırlanmıştır. Şekil 6.28 incelendiğinde sinter ve ergitme camlara ait aynı fonksiyonel grupların absorpsiyon bantlarının aynı dalga boylarında olduğu görülmektedir. 3440.58 cm^{-1} değerindeki absorpsiyon bandı O-H bağından kaynaklanan titreşim gerilmelerinden oluşmaktadır (Pişkin,1983). SiO_2 ve B_2O_3 titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandı ise 1068.89 cm^{-1} dalga boyu değerinde meydana gelmektedir (Egili, 2003).

6.6.2 Borsilikat camların XRF sonuçları

İki farklı yöntemle üretilen camların iz element içerikleri X-Işını Floresans tekniği ile incelenmiştir. Çizelge 6.12'de verilen sinter ve ergitme cam örneklerine ait XRF sonuçları incelendiğinde camların element içeriklerinin aynı olduğu belirlenmiştir.



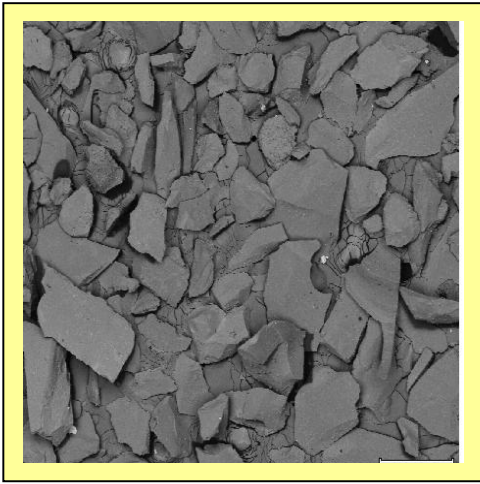
Şekil 6.28 Sinter ve ergitme camların FT-IR spektrumu

Çizelge 6.12 Sinter ve ergitme camın XRF sonuçları

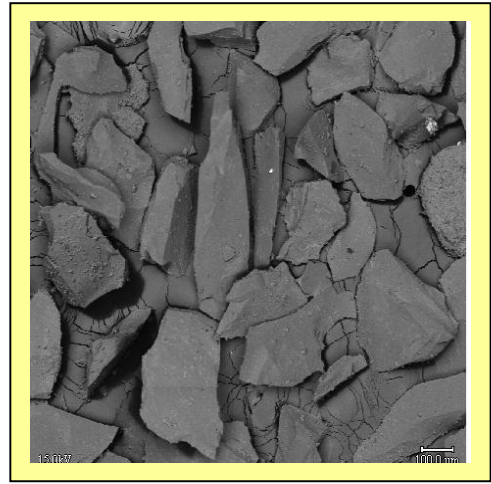
Sinter cam				Ergitme cam			
Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
Ti	< 0.051	In	< 0.030	Ti	< 0.040	In	< 0.030
V	< 0.035	Sn	< 0.050	V	< 0.035	Sn	< 0.050
Cr	< 0.030	Sb	< 0.050	Cr	< 0.300	Sb	< 0.050
Mn	< 0.025	W	< 0.025	Mn	< 0.025	W	< 0.025
Fe	0.0544	Ga	< 0.010	Fe	0.0608	Ga	< 0.010
Co	< 0.020	Zr	0.01321	Co	< 0.020	Zr	0.08068
Ni	< 0.015	Nb	0.1892	Ni	< 0.015	Nb	0.2992
Cu	< 0.010	Au	< 0.020	Cu	< 0.010	Au	< 0.020
Mo	0.04030	Pb	< 0.020	Mo	0.3816	Pb	< 0.020
Pd	< 0.0020	Rh	< 0.0020	Pd	< 0.0473	Rh	< 0.0020
Ag	0.0451	Zn	0.04452	Ag	0.0362	Zn	0.010
Cd	< 0.050	Pt	< 0.020	Cd	< 0.050	Pt	< 0.020

6.6.3 Borsilikat camların SEM görüntüleri

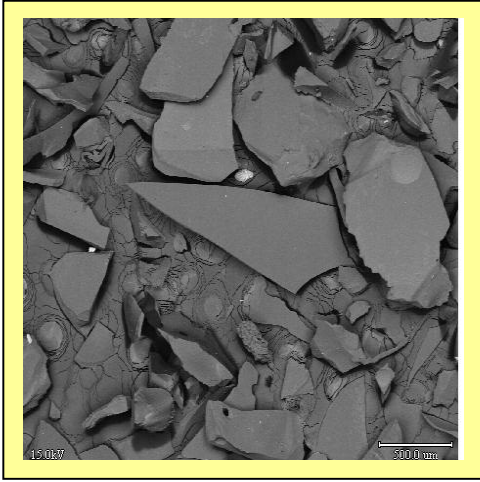
Sinter ve ergitme camların mikro yapıları taramalı elektron mikroskobuyla incelenmiştir. Cam krsitalleri Au ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra yapışkan bant ile cihaz kabına sabitlenerek analiz için hazır hale getirilmişlerdir. SEM görüntüleri incelendiğinde aynı büyüklükteki ve biçimlerdeki cam kristalleri dikkat çekmektedir.



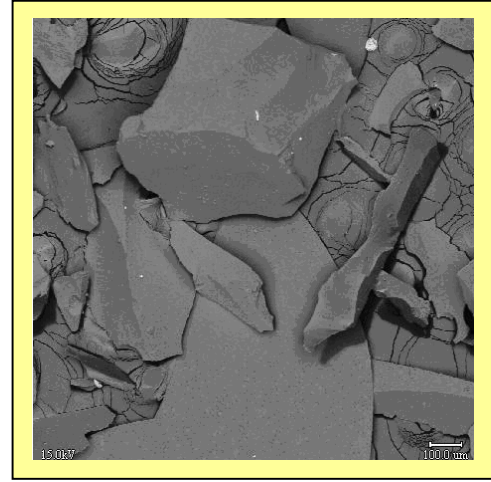
(a)



(b)



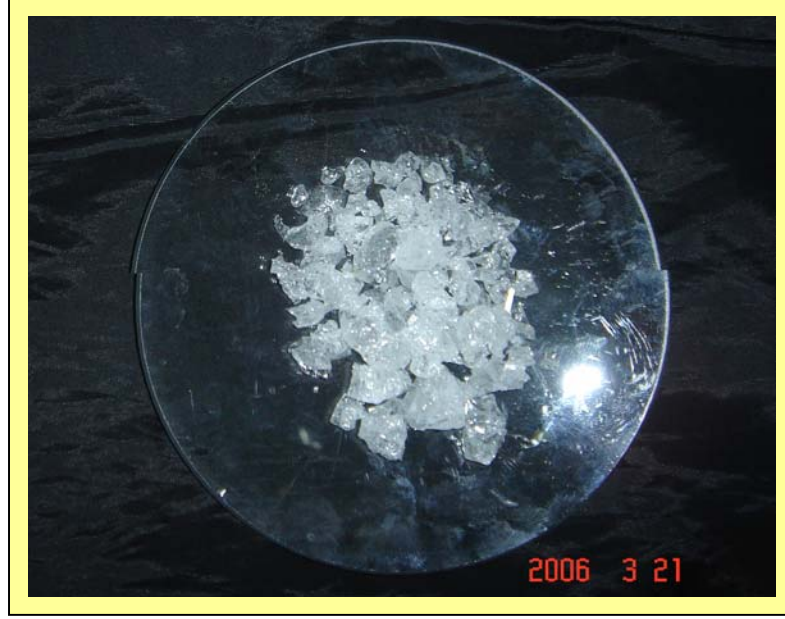
(c)



(d)

Şekil 6.29 Sinter ve ergitme camların SEM görüntüleri (a) Sinter cam (X35),

(b) Sinter cam (X75) , (c) Ergitme cam (X75), (d) Ergirme cam (X100)



(a)



(b)

Şekil 6.30 Borosilikat camların görüntüleri (a) Ergitme cam, (b) Sinter cam

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dünyadaki fosil kökenli yakıt rezervlerinin giderek azalması ve bu tür kaynakların kullanımıyla oluşan hava ve çevre kirliliği nedeniyle, son yıllarda enerji üretimi alanındaki araştırmalar, yenilenebilir ve temiz enerji üreten kaynaklar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Dünyada en çok bulunan element olan hidrojen enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahiptir ancak verimli bir şekilde depolanması sorunlar oluşturmaktadır. Özellikle, mobil uygulamalarda, kullanılan hidrojen taşıyıcının hafifliği ve güvenliği oldukça önemli parametrelerdir. NaBH_4 'ün benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay kontrol edilebilir bir reaksiyon ile hidrojenini verebilmesi gibi özellikleri nedeniyle, yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, ana hammadde olarak boraksın kullanıldığı düşük ve yüksek basınç yöntemleri olarak isimlendirilen farklı iki yöntemle sodyum borhidrür 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.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, borsilikat camın elde edilmesinde sinterleme yöntemi yerine ergitme yöntemi kullanılmıştır. Seger formülünde belirtilen oranlara uygun olarak hazırlanan susuz boraks ve kuvarz tozu karışımı yüksek sıcaklık fırınında 1300°C ' de ergiyik hale getirilerek borsilikat cam elde edilmiştir. Ergitme yöntemiyle elde edilen camların özellikleri incelenmiş ve sinter cam ile aynı yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca, ergitme yönteminde elde edilen cam ürün şoklama nedeniyle ilk yöntemde elde edilen cam üründen daha kırılğan bir yapıya sahip olduğundan öğütme aşamasında kolaylık sağlanmaktadır. Bundan dolayı ergitme yöntemi ile dikkate değer ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. NaBH_4 'ün pilot ölçekli üretiminin ilk aşamasında, sinterleme yöntemi yerine ergitme yönteminin uygulanması önerilmektedir.

Düşük basınç yönteminde ergitme yöntemiyle elde edilen borsilikat camı metalik sodyum ile yüksek sıcaklık ve düşük hidrojen atmosferi altında NaBH_4 'e dönüştürülmüştür. Reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi incelenmiş ve hidrojen absorpsiyonunun 4 saat boyunca devam ettiği belirlenmiştir. Reaksiyon bitiminde elde edilen ürünün XRD analizi sonucunda ana ürün

NaBH₄ ve yan ürün Na₂SiO₃ oluştuğu saptanmıştır. **NaBH₄** uygun çözücü ile karışımdan ayrılarak saf olarak elde edilmiştir. Ana ürünün karakterizasyonu XRD, FT-IR ve SEM teknikleriyle yapılmış ve sadece **NaBH₄** içerdiği, yan ürün içermediği belirlenmiştir.

Düşük basınç prosesiyle **NaBH₄** üretim verimi, teorik ve deneysel sonuçlar dikkate alınarak % 96–97 olarak hesaplanmıştır.

Düşük basınç prosesi ile üretilen ana ürünün (**NaBH₄**) hidrojen depolama kapasitesi açık-devre voltaj değerleri ölçülerek belirlenmiş ve maksimum hidrojen gazının 12 mg/ml konsantrasyonda elde edilebileceği bulunmuştur. Ayrıca, 12 mg/ml konsantrasyon değerinde Au-PS yüzeyine hidrojen gazının difüzyonu sonucunda oluşan açık-devre voltaj değeri 270 mV olarak ölçülmüştür. Bununla beraber, referans **NaBH₄**'den üretilecek maksimum hidrojen gazı 15mg/ml konsantrasyon değerinde elde edilmekte ve 210 mV açık-devre voltaj değeri oluşmaktadır. Böylece, geliştirilen düşük basınç prosesiyle oldukça verimli bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir **NaBH₄** üretilmiştir.

Yüksek basınç yönteminde ergitme yöntemiyle elde edilen borsilikat camı metalik sodyum ile yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen atmosferleri altında **NaBH₄**'e dönüştürülmüştür. Reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi incelenmiş ve **NaBH₄** üretiminin yaklaşık 70 dakika sonunda tamamlandığı görülmüştür. Reaksiyon bitiminde elde edilen ürünün, XRD analizi sonucunda ana ürün sodyum borhidrür ve yan sodyum silikattan oluştuğu belirlenmiştir. **NaBH₄** uygun çözücü ile karışımdan ayrılarak saf olarak elde edilmiştir. Ana ürünün sadece **NaBH₄** içerdiği ve yan ürün içermediği XRD, FT-IR ve SEM teknikleriyle belirlenmiştir.

Yüksek basınç prosesiyle **NaBH₄** üretim verimi, teorik ve deneysel sonuçlar dikkate alınarak % 96–97 olarak hesaplanmıştır.

Yüksek basınç ana ürününün (**NaBH₄**) hidrojen depolama kapasitesi açık-devre voltaj değerleri ölçülerek belirlenmiş ve maksimum hidrojen gazının 12 mg/ml konsantrasyonda elde edilebileceği bulunmuştur. 12 mg/ml konsantrasyon değerinde ölçülen açık-devre voltaj değeri 350 mV'tur. Geliştirilen yüksek basınç prosesiyle oldukça verimli bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir **NaBH₄** üretilmiştir.

Sonuç olarak, geliştirdiğimiz iki farklı yöntemle, % 96-97 gibi yüksek bir verim değeriyle susuz boraks (Na₂B₄O₇)' tan hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir **NaBH₄** üretilmiştir.

KAYNAKLAR

- 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.
- Amendola, S. C . , Kelly, M.T. ve Wu Y. , (2003), "Process of Synthesizing Borohydride Compounds", United State Patent No: 6,524,542.
- Amendola, S. C. ve Kelly, M.T. , (2002), "Compositions and Processes for Synthesizing Borohydride Compounds", United State Patent No: 6,433,129.
- 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.
- Ashby, E. C. , Foster, W. E. , (1962), "A New Convenient Route to the Amine-Boranes", *Journal of American Chemical Society*, 84: 3407–3409.
- Baykara, S.Z., (2002) "Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen", 1. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara.
- Baykara, Z.S. ve Figen, H.E., (2003), "Seyir halinde hidrojen üretimi", II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 99-105.
- Bilici, M. S.Ü., (2004), "Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir, 119-125.
- Brown, H. C. ve Ichikawa, K., (1961), " The Influence of Solvent and Metal Ion on the Rate of Reaction of Alkali Metal Borohydrides with Acetone", *Journal of American Chemical Society*, 83: 4372-4374
- Brown, H. C., Mead E. J. ve Rao B. C. S., (1955), "A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions", *Journal of American Chemical Society*, 77: 6209-6213.
- Cooper, H.B.H. , (1973), "Elektrolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:3,734,842.
- Dinçer, İ., (2002),"Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:265-285.
- DPT, (2001), "Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı. Ediz. N. ve Özday H., (2001), "Bor Mineralleri ve Ekonomisi" , D.P.Ü. FBE Dergisi, 2, Kütahya.
- Dzhafarov, T.D., Oruc, C. ve Aydın, S., (2004), "Humuditiy-Voltaic Characteristics of Au-Porous Silicon Interface", *Juornal of Physics D: Applied Phsics*, 37: 404-408.
- Egili, K., (2003), "Infrareg Studies of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses", *Physica B*, 325:340-348.
- Fakioğlu, E., Yurüm,Y. ve Veziroğlu, T.N., (2004), "A Eewiew of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Copmounds", *International Journal of Hydrogen Energy*,29:1371-1376.
- Gorring, D., Schabacher, W. ve Schubert, F., (1964), "Process for production of Boranates", United State Patent No:3,140,150.
- Habashi, F., (1986), " Boron", *Handbook of Extractive Metallurgy*, 2: 1985-2026.

- Hale, C.H. ve Sharifian, H., (1990), "Production of Metal Borohydrides and Organic Onium Borohydrides", United States Patent No:4,931,154.
- Helvacı, C., (2004), "Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası", 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- Horn, E. M., John, K., Lang, K. ve Schubert, F., (1970), "Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:3,505,035.
- Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003), "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları", BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5:59-72.
- Kaufman, C.M. ve Sen, B., (1985), "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: effects of acids and Transition Metals and Their Salts", Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2:307-313.
- Kılıç, A.M., (2004), "Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, 31-41.
- 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.
- Kocakuşak, S., Kalafatoğlu E., Yalaz, N., (1986), "Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması", Tübitak-MAM Rapor No:86/03, Kocaeli.
- Kojima, Y. ve Haga, T., (2003), "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 28:989-993.
- 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.
- Levy, A., Brown, J.B. ve Lynos, C.J., (1960), "Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride", A Practical Controlled Sources of Hydrogen, 52:211.
- 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.
- Li, Z.P., Morazaki, N., Liu, B.H. ve Suda, S., (2003b), "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrate Borax Through Ball Milling at Room Temperature", Journal of Alloys and Compounds, 349:232-236.
- Machalov, K. N., Khain, V.S. ve Gil'manshin, G.G., (1965), Kontika I Kataliz, Chem Abst., 6: 541.
- Mat, M.D., (2003), "Hidrojen Depolama Teknikleri", II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 123-155.
- Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005), "The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleaner Planet", International Journal of Hydrogen Energy, 30:795-802.
- Noyan, Ö.F., (2003), "Hidrojenin Özellikleri", II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 41-55.

- Ogden, J.M., Kreutz, T.G. ve Steinbugler, M.M., (2000), "Fuels for Fuel Cell Vehicle", Fuel Cell Bulletin, 16:5-13.
- Ortega, J.V., Wu, Y., Amendola, S. C. ve Kelly, M.T. , (2003), "Process of Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds", United State Patent No: 6,586,563.
- Othmer, K. , (1978), "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons. , New York.
- Paul, R., Busisson, P. ve Josph, N. , (1952), "Catalytic Activity of Nicel Borides", Industrial and Engineering Chemistry, 44: 1006-1100.
- Pişkin, S., (1983), "Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Poirer, E., Chahina, R. ve Bose, T.K., (2001), "Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures", International Journal of Hydrogen Energy, 26:831-835.
- Prokopcikas, A. ve Salkauskiene, J., (1970), Fiz. Khim, Chem. Abst., 44: 2971.
- Schaller, K.V. ve Gruber, C., (2000), "Fuel Cell Drive and High Dynamic Energy Storage Systems-Opportunities for the Future City Bus", Fuel Cell Bulletin, 27:9-13.
- Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1940), "Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride", Journal of American Chemical Society, 62: 3429-3435.
- Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1950), "Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:2,534,533.
- Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1953), "Uranium(IV) Borohydride", Journal of American Chemical Society, 75: 219-221.
- 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.
- 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.
- Schlesinger, H. I., Sanderson, R. T. ve Burg, A. B. , (1940), "Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride", Journal of American Chemical Society, 62: 3421-3425.
- Schlenger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbert, J.R., Hoekstra, H.R. ve Hyde, E.K., (1953), "Sodium borohydride, Its Hydrolysis and Its use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", Journal of American Chemical Society, 75:215-219
- Schubert, F. , Lang, K. , Schabacher, W. ve Bürger, A. , (1963), "Method for Preparing Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:3,077,376.
- Sharke, P., (2002), "Better Storage Through Chemistry", The American Society of Mechanical Engineers.
- Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2005), "Towards a Hydrogen Economy", The Electricity Journal, 18:62-76.

Veziroğlu T.N. ve Bockris, J.O.M., (1991) "Solar Hydorgen Energy: The Power to Save the Earth", McDonalt Group, Optima, England.

Veziroğlu T.N., (2003) "Hidrojen Enerji Sistemi, Türkiye ve Dnya", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara,1-24.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://en.wikipedia.org>

[2] www.webelements.com

[3] www.etimaden.gov.tr

[4] [http:// bor.balikesir.edu.tr](http://bor.balikesir.edu.tr)

[5] <http://webmineral.com>

[6] [www. mindat.org](http://www.mindat.org)

[7] www.mine-engineer.com

[8] www.powerball.com

[9] www.milleniumcell.com

[10] www.rohmhanns.com

[11] www.sigmaaldrich.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	28.07.1980	
Doğum yeri	Bulgaristan	
Lise	1995-1999	Şehremini Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	1999-2003	Ankara Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2005-Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Araştırma Görevlisi