

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BOR HİDRÜR YAKIT PİLİ ATIĞININ GERİ
KAZANIMI**

Kimya Mühendisi Ayşe ÖZTÜRK

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ ve GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Hidrojenin Tarihçesi	4
2.2 Hidrojenin Özellikleri	5
2.3 Hidrojen Enerji Sistemi	6
2.3.1 Hidrojen Üretimi.....	7
2.3.1.1 Termokimyasal Yöntemler ile Hidrojen Üretimi	8
2.3.1.2 Elektroliz ile Hidrojen Üretimi	9
2.3.1.3 Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi	10
2.3.1.4 Foto-Elektrokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi.....	10
2.3.1.5 Foto-Biyolojik Yöntem ile Hidrojen Üretimi	10
2.3.2 Hidrojenin Depolanması.....	11
2.3.2.1 Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması	11
2.3.2.2 Hidrojenin Kriyojenik Sıvı Olarak Depolanması	12
2.3.2.3 Hidrojenin Metal Hidrit Sistemi ile Depolanması	12
2.3.2.4 Hidrojenin Karbon Adsorpsiyonu ile Depolanması	13
2.3.2.5 Hidrojenin Cam Mikrokürelerde Depolanması	13
2.3.2.6 Hidrojenin Nano Tüplerde Depolanması.....	14
3. BORLU YAKIT SİSTEMLERİ	15
3.1 Bor Mineralleri	15
3.2 Bor Bileşikleri.....	16
3.2.1 Ticari Bor Bileşikleri	17
3.2.2 Özellikli Bor Bileşikleri.....	17
3.3 Bor Temelli Hidrojen Depolama Yöntemleri	18
3.3.1 NaBH ₄ 'ün Hidrojen Depolama Ortamı Olarak Kullanımı	19
3.3.2 NaBH ₄ 'ün Yakıt Pillerinde Kullanımı.....	23

4.	SODYUM BORHİDRÜR'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ	26
4.1	Sodyum Borhidrür'ün Tarihi	26
4.1.1	Hazırlık Dönemi	26
4.1.2	NaBH ₄ 'ün Tarihinin Dönemleri	27
4.1.3	Enerji/Hidrojen Taşıyıcı Olarak NaBH ₄	27
4.1.4	Birinci Dönem (1942 – 1965).....	28
4.1.4.1	NaBH ₄ 'ün Keşfi.....	28
4.1.4.2	Hidrojen Üretici Olarak NaBH ₄	28
4.1.4.3	İndirgen Madde Olarak NaBH ₄	29
4.1.4.4	NaBH ₄ 'ün Özellikleri	30
4.1.4.5	Enerji Taşıyıcı Olarak NaBH ₄	30
4.1.5	İkinci Dönem (1966 – 1998).....	31
4.1.6	Üçüncü Dönem (1999 – ...)	32
4.1.6.1	Hidrojen Taşıyıcı Olarak NaBH ₄	32
4.1.6.2	Enerji Taşıyıcı Olarak NaBH ₄	33
4.1.6.3	NaBH ₄ Maliyeti	34
4.2	NaBH ₄ 'ün Genel Özellikleri.....	35
4.2.1	NaBH ₄ 'ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	35
4.2.2	NaBH ₄ 'ün Çözünürlüğü.....	35
4.2.3	NaBH ₄ 'ün Kararlılığı.....	36
4.3	NaBH ₄ 'ün Üretim Yöntemleri.....	38
4.3.1	Schlesinger Prosesi ile NaBH ₄ Üretimi	38
4.3.2	Bayer Prosesi ile NaBH ₄ Üretimi	39
4.3.3	Çeşitli Bileşiklerden NaBH ₄ üretimi	39
4.3.3.1	Diborandan NaBH ₄ Üretimi	39
4.3.3.2	Borhalojenürlerden NaBH ₄ Üretimi	40
4.3.3.3	Alkoks Bor Bileşiklerinden ve Bor Trimetil Esterlerden NaBH ₄ Üretimi	41
4.3.3.4	Bor Oksitten NaBH ₄ Üretimi.....	42
4.3.4	Bor Minerallerinden NaBH ₄ Üretimi.....	42
4.3.5	Mekanik –Kimyasal Yöntemle NaBH ₄ Üretimi	43
4.3.6	Elektrokimyasal Yöntemle NaBH ₄ Üretimi	44
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1	Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler	45
5.1.1	Susuz Boraks (Na ₂ B ₄ O ₇).....	45
5.1.2	Sodyum Hidroksit (NaOH).....	45
5.1.3	Sodyum Metaborat Tetrahidrat (NaBO ₂ .4H ₂ O)	46
5.1.4	Sodyum Borhidrür (NaBH ₄)	46
5.2	Karakterizasyon	47
5.2.1	X-Işını Difraktometre Cihazı (XRD).....	47
5.2.2	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre Cihazı (FT-IR).....	47
5.2.3	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)	48
5.2.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	49
5.3	DeneySEL Yöntem ve Sistem.....	49
5.3.1	Hidrotermal Sentez Yöntemi	50
5.3.2	Katı Hal Sentez Yöntemi	51

6.	DENEYSEL SONUÇLAR	54
6.1	NaBH ₄ Yakıt Pili Atığının Karakterizasyon Sonuçları	54
6.2	Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları	57
6.2.1	Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları	57
6.2.2	Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları	62
6.2.3	Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin DTA-TG /DTG Analiz Sonuçları	64
6.2.4	Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları	69
6.2.5	Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları	73
6.2.6	Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin ve Kuru Ürünlerinin SEM Görüntüleri	75
6.3	Katı Hal Sentez Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları ..	83
6.3.1	Katı Hal Sentez Yöntemi Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları	83
6.3.2	Katı Hal Sentez Yöntemi Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları	89
6.3.3	Katı Hal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri	91
7.	SONUÇ ve ÖNERİLER	96
	KAYNAKLAR	98
	ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGE LİSTESİ

M	Metal ya da alaşım
K	Kelvin
V	Volt
$t_{1/2}$	Yarılanma zamanı
2θ	Difraksiyon açısı
Å	Angström

KISALTMA LİSTESİ

BMİDÇS	Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
UNIDO-ICHET	Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi
THEME	Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı
IHEA	Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği
IEA-HIA	Uluslararası Enerji Ajansı
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DBYP	Direkt Borhidrür Yakıt Pili
PEMYP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
MEA	Membran Elektrod Düzenegi
MERIT	Materials and Energy Research Institute
XRD	X-ışını Difraktometresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
DTA-TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetri
HP	Hidrotermal Sentez Reaksiyon Ürünü
DP	Hidrotermal Sentez Kuru Ürünü
P	Katı Hal Sentez Ürünü
SF	Spent Fuel
SBH	Sodyum Borhidrür
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICDD	International Centre for Diffraction Data
PDF	Powder Diffraction File
SEM	Scanning Electron Microscope

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hidrojen enerji sistemi	7
Şekil 2.2 Hidrojen üretim kaynakları	8
Şekil 2.3 Elektroliz ünitesi	9
Şekil 3.1 NaBH ₄ yolu ile H ₂ depolama sistemi enerji döngüsü.....	21
Şekil 3.2 NaBH ₄ yolu ile H ₂ depolama sisteminin araçlarda kullanım şeması	22
Şekil 3.3 NaBH ₄ 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi ve yakıt pilinde kullanımı	24
Şekil 3.4 Direkt borhidrür yakıt pili	25
Şekil 4.1 NaBH ₄ 'ün geçmişinin dönemleri	26
Şekil 4.2 MERIT firmasının DBYP prototipi.....	34
Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklardaki NaBH ₄ 'ün sudaki çözünürlüğü.....	36
Şekil 5.1 XRD cihazı.....	47
Şekil 5.2 FT-IR cihazı	48
Şekil 5.3 DTA/TG cihazı.....	48
Şekil 5.4 SEM cihazı	49
Şekil 5.5 Hidrotermal sentez yöntemi deney sistemi	51
Şekil 5.6 Katı hal sentez yöntemi deney sistemi	52
Şekil 6.1 SF _{SBH} (çözelti NaBH ₄ yakıt pili atıkları) FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 6.2 SBH _{SF} (heterojen ve katı NaBH ₄ yakıt pili atıkları) FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 6.3 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (1) XRD paternleri.....	58
Şekil 6.4 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (2) XRD paternleri.....	60
Şekil 6.5 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (3) XRD paternleri.....	61
Şekil 6.6 Hidrotermal sentez sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin kimyasal bağ yapıları	62
Şekil 6.7 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} FT-IR spektrumları	63
Şekil 6.8 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (1) termal analiz sonuçları	66
Şekil 6.9 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (2) termal analiz sonuçları	67
Şekil 6.10 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF _{SBH} (3) termal analiz sonuçları	68
Şekil 6.11 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF _{SBH} (1) XRD paternleri.....	70
Şekil 6.12 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF _{SBH} (2) XRD paternleri.....	71
Şekil 6.13 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF _{SBH} (3) XRD paternleri.....	72
Şekil 6.14 Susuz sodyum metaborat molekül yapısı	73

Şekil 6.15 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF _{SBH} FT-IR spektrumları	74
Şekil 6.16 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.17 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.18 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	76
Şekil 6.19 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	76
Şekil 6.20 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	76
Şekil 6.21 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF _{SBH} (1) SEM görüntüleri.....	77
Şekil 6.22 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı	77
Şekil 6.23 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.24 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.25 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.26 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	79
Şekil 6.27 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	79
Şekil 6.28 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF _{SBH} (2) SEM görüntüleri.....	79
Şekil 6.29 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı	80
Şekil 6.30 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	80
Şekil 6.31 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.32 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.33 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.34 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.35 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF _{SBH} (3) SEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.36 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı	83
Şekil 6.37 Katı hal sentez yöntemi P-SBH _{SF} (1) XRD paternleri	85
Şekil 6.38 Katı hal sentez yöntemi P-SBH _{SF} (2) XRD paternleri	87
Şekil 6.39 Katı hal sentez yöntemi P-SBH _{SF} (3) XRD paternleri	88
Şekil 6.40 NaBO ₂ bağ yapısı	89
Şekil 6.41 Katı hal sentez yöntemi P-SBH _{SF} FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 6.42 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH _{SF} (1) SEM görüntüleri	91
Şekil 6.43 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH _{SF} (1) SEM görüntüleri	91
Şekil 6.44 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH _{SF} (1) SEM görüntüleri	92
Şekil 6.45 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH _{SF} (2) SEM görüntüleri	92
Şekil 6.46 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH _{SF} (2) SEM görüntüleri	92
Şekil 6.47 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH _{SF} (2) SEM görüntüleri	93
Şekil 6.48 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH _{SF} (3) SEM görüntüleri	93

Şekil 6.49 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH _{SF} (3) SEM görüntüleri	93
Şekil 6.50 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH _{SF} (3) SEM görüntüleri	94
Şekil 6.51 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı	95

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Hidrojenin tarihsel gelişimi	4
Çizelge 2.2 Hidrojenin bazı özellikleri	6
Çizelge 3.1 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri	16
Çizelge 3.2 Ticari bor bileşikleri	17
Çizelge 3.3 Özellikli bor bileşikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları	18
Çizelge 4.1 NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri	35
Çizelge 4.2 NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri	36
Çizelge 4.3 24°C 'de NaBH_4 çözeltisinin pH değerleri	37
Çizelge 4.4 NaBH_4 'ün hidroliz hızının pH ile ilişkisi	37
Çizelge 5.1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın bileşimi ve özellikleri	45
Çizelge 5.2 NaOH 'in bileşimi ve özellikleri	45
Çizelge 5.3 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' ın özellikleri	46
Çizelge 5.4 NaBH_4 'ün bileşimi ve özellikleri	46
Çizelge 5.5 XRD analiz parametreleri	47
Çizelge 5.6 FT-IR analiz parametreleri	47
Çizelge 5.7 DTA/TG analiz parametreleri	48
Çizelge 5.8 Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan NaBH_4 yakıt pili atık çözeltilerinin konsantrasyonları	50
Çizelge 5.9 Katı hal sentez yöntemi NaBH_4 yakıt pili atık çözeltilerinin konsantrasyonları	52
Çizelge 6.1 Çözeltilere ait kızılötesi bant bölgeleri ve dalga sayısı aralıkları	54
Çizelge 6.2 Deneysel Set-1 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları	57
Çizelge 6.3 Deneysel Set-2 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları	59
Çizelge 6.4 Deneysel Set-3 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları	59
Çizelge 6.5 Hidrotermal sentez yöntemi ürünleri karakteristik kızılötesi bant bölgeleri	62
Çizelge 6.6 Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin	64
Çizelge 6.7 Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin	65
Çizelge 6.8 Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin XRD analiz sonuçları	69
Çizelge 6.9 Katı hal sentez yöntemi deneysel Set-1 XRD analiz sonuçları	84
Çizelge 6.10 Katı hal sentez yöntemi deneysel Set-2 XRD analiz sonuçları	86
Çizelge 6.11 Katı hal sentez yöntemi deneysel Set-3 XRD analiz sonuçları	86

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, hidrojen yakıt taşıyıcısı olarak kullanılan sodyum borhidrür'ün (NaBH_4) hidrolizi sonucunda elde edilen NaBH_4 yakıt pili atığının geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca; çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren, yardımlarını ve zamanını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e,

Tez ve deneysel çalışmalarımın her aşamasına yardımlarından ve desteklerinden dolayı hocalarım Yrd. Doç. Emek Moröydor Derun, Yrd. Doç. Nurcan Tuğrul, Arş. Gör. Aysel Kantürk Figen, Arş. Gör. Müge Sarı Yılmaz, Arş. Gör. Özgül Dere Özdemir, Arş. Gör. A. Seyhun Kıpçak, Arş. Gör. H. Eren Figen, Teknisyen Cem Çakmak ve Tekniker Nükhet Taşçı'ya,

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim ekipmanlar için, Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. Ar-Ge laboratuvarı şefi Fehmi Kula'ya,

Tüm hayatım boyunca sevgilerini ve anlayışlarını benden esirgemeyen aileme, destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiren arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

ÖZET

Günümüzde dünya enerji talebinin büyük bir kısmı hidrokarbon içerikli fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların enerjiye dönüştürülmeleri sonrasında çevre kirliliği, sera etkisi, asit yağmurları gibi ekolojik dengeyi bozan ve insan sağlığına zarar veren etkiler oluşmaktadır. Bu nedenle fosil yakıtların yerini alabilecek, yenilenebilir ve alternatif enerji taşıyıcı/kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrojenin, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahip olmasına rağmen kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. Geleneksel depolama tekniklerinin pratik uygulamadaki kullanım alanları sınırlı olduğundan, özellikle bor kaynaklı sistemler dikkat çekmektedir. Bu noktada, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan borhidrürler hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanmaktadır. Sodyum borhidrür'ün (NaBH_4) hidrolizi ile depolanan hidrojen serbest hale geçerken ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO_2) oluşmaktadır. NaBH_4 yakıtı, gereken yer ve zamanda kullanılabilmesi için dengeleyici ajan olan sodyum hidroksit (NaOH) içermektedir. Bundan dolayı NaBH_4 yakıtının kullanılmasından sonra oluşan atık hem yan ürün NaBO_2 'ı hemde NaOH içermektedir. Atığın NaOH içeriğinden dolayı geri kazanım çalışmalarında sorunlar mevcuttur. NaBH_4 temelli hidrojen depolama sisteminin daha verimli ve az maliyetli hale gelebilmesi için atığın geri kazanım çalışmalarındaki mevcut sorunlar giderilmelidir.

Bu tez çalışmasında, farklı konsantrasyonlardaki NaBH_4 yakıt pili atıklarının geri kazanım çalışmaları incelenmiş olup, hidrotermal ve katı hal sentez yöntemi olarak adlandırılan iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Şimdiye kadar literatürde yer almayan ve ilk kez uygulanan bu iki yöntem ile NaBH_4 yakıt pili atığının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen enerjisi, sodyum borhidrür (NaBH_4), alkali atık, geri kazanım, hidrotermal, katı hal.

ABSTRACT

Nowadays, the large part of energy demand is provided by fossil fuels which involve hydrocarbons. When fossil fuels are converted to energy they cause problems, which disturb ecological balance and which are harmful for human health, such as environmental pollution, greenhouse effect, acid rains. Therefore, renewable and alternative energy carriers/sources are needed.

Despite its highest energy content per unit weight among all other fuels, hydrogen has problems with its storage in practical applications. Because traditional techniques of storage has limited area of usage in practical applications, systems with boron sources began to attract attention. At this point, borohydrides with high capacities of hydrogen storage gain importance as hydrogen storage mediums. While stored hydrogen is released by the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4), sodium metaborate (NaBO_2) is formed as a byproduct. For utilization of hydrogen-on-demand systems, the fuel needs to contain sodium hydroxide (NaOH) as a stabilizer agent. For this reason, the by-product formed after using NaBH_4 as a fuel contains both NaBO_2 and NaOH . NaOH content of the spent fuel cause problems in recovery processes. For NaBH_4 based hydrogen storage systems to become more efficient and more cost effective, problems with the recovery processes needs to be solved.

In this study, NaBH_4 spent fuels with different concentrations are investigated and two different methods, which are called hydrothermal and solid state synthesis, are developed. Recovery processes of NaBH_4 spent fuel is carried out by these two methods, which are not previously reported in the literature and which are applied for the first time.

Key words: Hydrogen energy, sodium borohydride (NaBH_4), alkali spent fuel, recovery, hydrothermal, solid state.

1. GİRİŞ

Enerji, insana yönelik tüm faaliyetlerin ve üretim basamaklarının gerçekleşmesi için gerekli temel kaynaktır. İnsanlığın gelişimi ile birlikte enerji ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Endüstrileşme ve teknolojinin gelişim sürecinin ilerleyen dönemlerinde, fosil yakıtların doğada oluşum sürecinden çok daha kısa bir sürede, hızla kullanımının enerji kaynaklarının tükenmesine neden olduğu ve bu aşırı kullanımın dünya dengesine zarar verdiği farkedilmeye başlanmıştır. Bu gelişme insanlığın, gelecekte oluşacak enerji ihtiyacını nasıl karşılanacağı üzerine düşünmeye başlamasına ve fosil yakıtlara alternatif olabilecek yeni enerji kaynakları arayışına girmesine neden olmuştur (Cowenden, 2001).

Yeni yüzyılın enerjisi olarak adlandırılan hidrojen enerjisi, bu arayışların en önemli sonucudur. Hidrojenin, gelecekte dikkate alınması gereken en önemli ve kayda değer bir enerji taşıyıcısı olmasının nedeni; kullanıldığı teknolojilerde verimi yükseltmesi ve kirletici etkisinin çok az olmasıdır. Bununla birlikte, hidrojenin depolanabilmesi ve ihtiyaç duyulduğunda istenilen yerde tekrar enerjiye dönüştürülebilmesi bu yakıtın diğer bir avantajıdır (Midilli, 2004).

Bu şartlar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en uygun enerji kaynağı hidrojen enerjisi olduğu, tüm dünya tarafından kabul edilmektedir [1].

Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır (Bıyıkoglu, 2003).

Yakıt pilleri, düşük sistem ağırlıklarının ve taşınabilirliğin önemli olduğu ulaşım ve kişisel elektronik uygulamaları için gerekli temiz enerjiyi sağlamak için kullanılan ilgi çekici alternatif güç kaynaklarıdır (Amendola, 2000). Kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirirler. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, bir çok sektörde geniş kullanım alanı bulmuşlardır (Bıyıkoglu, 2003).

Yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin birçok yöntemle üretilerek sisteme beslenmesi mümkündür. Sodyum bor hidrür'ün (NaBH_4) katalitik hidrolizi ile hidrojen üretimi; tepkimenin çok hızlı gelişmesi, 1 mol NaBH_4 başına 4 mol H_2 üretilmesi, hidrojenin

doğrudan saf olarak elde edilmesi, diğer kimyasal yöntemlere göre daha güvenli ve verimli olması, zararsız tepkime yan ürünü sodyum metaborat'tan (NaBO_2) tekrar NaBH_4 üretilmesi, katalizör aracılığıyla gerçekleşen tepkimenin kolay kontrol edilebilir olması gibi nedenlerle öne çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında şimdiye kadar literatürde yer almayan ve ilk kez uygulanan iki yöntem ile NaBH_4 yakıt pili atığının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Farklı fiziksel haldeki NaBH_4 yakıt pili atıklarının geri kazanım çalışmalarında; çözelti halindeki atıklar için hidrotermal sentez yöntemi, heterojen ve katı haldeki atıklar için ise katı hal sentez yöntemi geliştirilmiştir. Alkali NaBH_4 yakıt pili atıklarının geri kazanımına, atık konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi amacıyla, ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve NaBH_4 yakıt pili atıklarının geri kazanım prosesleri ile konsantrasyonlarından bağımsız bir şekilde NaBO_2 'a dönüştürülebileceği ispatlanmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ ve GENEL ÖZELLİKLERİ

Dünya nüfusunun giderek artıyor olmasına paralel olarak dünyanın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlar çevre kirliliği ve küresel ısınmadır. Bu sorunların ana sebebi, endüstriyel gelişme ve teknolojik ilerlemelere bağlı olarak çok hızlı şekilde artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla fosil yakıtların yüksek miktarlarda kullanılmasıdır. Çevre kirliliği ve küresel ısınmaya sebep olmasına ek olarak fosil yakıtların miktar olarak sınırlı olması da insanlığın geleceği için risk teşkil etmektedir (Güldal, 2006).

Tüm bu problemlere neden olan fosil yakıt kullanımının azaltılması ya da minimuma indirilmesi ve neticede fosil yakıtlardan tamamen vazgeçilmesi gerekliliği ön plana çıkmaktadır. Bu noktada bir yakıt tipinden vazgeçmek, başka bir yakıt tipiyle mümkün olacaktır (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Günümüzde, küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda mücadeleyi sağlamaya yönelik uluslararası tek çerçeve Kyoto Protokolü'dür. Kyoto Protokolü, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne (BMİDÇS) bir ek niteliğindeki uluslararası bir çevre anlaşmasıdır. 11 Aralık 1997, Kyoto, Japonya'da imzalanmış ve 16 Şubat 2005'te yürürlüğe girmiştir. Yürürlüğe giriş şartları, BMİDÇS Ek 1 ülkelerinden en az 55 ülkenin katılımı ve bu ülkelerin karbondioksit (CO₂) salınımlarının toplam CO₂ salınımının %55'ini oluşturmasıdır. 187 ülke ve diğer devlete bağlı örgütler (Kasım 2009) katılımcıdır.

Bu protokolü imzalayan ülkeler, karbon dioksit ve sera etkisine neden olan diğer beş gazın salınımını azaltmaya veya bunu yapamıyorlarsa salınım ticareti yoluyla haklarını arttırmaya söz vermişlerdir. Protokol, ülkelerin atmosfere saldıkları karbon miktarını 1990 yılındaki düzeylere düşürmelerini gerekli kılmaktadır. 1997'de imzalanan protokol, 2005'te yürürlüğe girebilmiştir. Çünkü protokolün yürürlüğe girebilmesi için, onaylayan ülkelerin 1990'daki emisyonlarının (atmosfere saldıkları karbon miktarının) yeryüzündeki toplam emisyonun %55'ini bulması gerekmektedir ve bu orana ancak 8 yılın sonunda Rusya'nın katılımıyla ulaşılabilmektedir [2].

Bilim adamlarının ve araştırmacıların uygulamaya koyduğu alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının arasında, fosil yakıtlara ilerde tek başına alternatif olabilecek enerji hidrojen enerjisidir. Çünkü hidrojen, diğer tüm alternatif enerjilerden elde edilerek bu enerjinin depolanmasını, taşınmasını ve istenilen türden bir enerjiye çevrilmesini sağlar (Sarıtaş, 2004).

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere "enerji taşıyıcısı" da denir. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı

olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır (İzgi, 2006).

Türkiye, hidrojen enerjisine geçişte, Mayıs 2004'te İstanbul'da kurulan Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (UNIDO-ICHET) ile tarihi bir misyon üstlenmiştir. Dünyada tek olan “Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (UNIDO-ICHET)’nin kurulması ile ilgili olarak Enerji Bakanlığı ve UNIDO teşkilatı arasındaki anlaşma 21 Ekim 2003'te Viyana'da imzalanmıştır. ICHET, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu başkanlığında Mayıs 2004'te faaliyete geçmiştir. UNIDO-ICHET'in çalışmaları, hidrojen enerjilerinin geliştirilmesi, benimsenmesi ve kullanımının yaygınlaştırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu teknolojilerin uygulanabilirliği ve yaygın olarak kullanılmasını sağlamak üzere UNIDO-ICHET, dünyanın hemen her kıtasında özellikle gelişmekte olan ülkelerde pilot projeler geliştirmektedir. Ayrıca, UNIDO-ICHET, yine Türkiye'de organize ettiği çeşitli demonstrasyon projeleriyle hidrojen enerjisi konusunda Türkiye'yi lider ülke konumuna taşımak için, çeşitli sanayi kuruluşları ile birçok demonstrasyon projesini hayata geçirmektedir [3].

2.1 Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye en uygun elementtir ve doğada birleşik halinde çok yaygındır. Yaşam için oksijen kadar önemli olan hidrojenin tarihçesini sunmak gelecekte yapılacak çalışmalara zemin oluşturması bakımından yararlı olacaktır. Hidrojenin tarihsel gelişimi Çizelge 2.1 'de kronolojik olarak sunulmuştur.

Çizelge 2.1 Hidrojenin tarihsel gelişimi (Şenaktaş, 2005)

Tarih	Bilim Adamı	
16. yy.	Paracelsus	Hidrojen gazının tabiatı ortaya çıkarılmıştır
16. yy.	Van Helmot	Hidrojen havanın özel bir türü olarak tanımlanmıştır
1671	Robert Boyle	Demir tozu + seyreltik asit reaksiyonunda hidrojene rastlanmıştır
1766	Henry Cavandish	Hidrojen gazının özellikleri tanımlanmıştır
1783	Lavoisier	Hidrojen gazının adı verilmiştir
1820	Anonim	Hidrojenin yenilenebilir enerji olarak kullanılması fikri doğmuştur
1911	Carl Bosh	Hidrojen gübre üretiminde kullanılmıştır
1970	Enstitüler	Hidrojen enerji taşıyıcısı olarak düşünülmüştür
1974	T. Nejat Veziroğlu	Çağdaş boyutta hidrojen enerjisi kullanılmaya başlanmış ve ilk defa bilimsel arenada tartışılmıştır

1766 yılında bir İngiliz kimya ve fizikçisi olan Henry Cavandish, tam olarak hidrojenin özelliklerini tanımlamış fakat bu gazın asitlerden çok metallere elde edilebildiğini düşünmüştür. Bu bilim adamı ayrıca suyun hidrojen ve oksijenden meydana geldiğini tanımlamıştır. 1783 yılında; A.L. Lavoisier, ilk olarak bu gaza hidrojen ismini vermiştir.

1839 yılında, William Rober Grove, hidrojenle elektrik enerjisini üretebilmek için yakıt pilini keşfetmiştir. Bu keşif hidrojen gazının gerekliliğini daha da arttırmıştır. 1820'lerde; hidrojenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması ile ilgili düşünceler ortaya atılmış ve yakıt olarak kullanılması fikri hayata geçirilmeye çalışılmıştır. Fakat hidrojenin yenilenebilir enerji kaynağı olması fikri, yaklaşık 150 yıl süresince çok fazla önem arz etmemiş, sadece düşüncede kalmıştır. 1970'lerde; hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakılmaya başlanmış ve bu tarihten sonra ciddi bir şekilde hidrojen ile ilgili tartışmalar hız kazanmıştır. 1974 yılında; hidrojenin önemini dünyaya ilk defa ciddi olarak duyulması Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü'nde enstitü müdürü Türk bilim adamı T. Nejat Veziroğlu' nun başkanlığında düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME)" ile gerçekleşmiştir. Hidrojen enerji sisteminin yanı sıra birbirleriyle bağlantılı biçimde enerji ve çevre sorunlarının tartışıldığı bu uluslararası forumda, Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulması kararlaştırılmıştır. Bu atılımlar, hidrojen enerjisinin kullanımına başlangıç oluşturması bakımından önemli gelişmeleri oluşturmuştur.

1974'de; bilinen hidrojen enerjisi, hidrojen ekonomisi ve hidrojen enerji sistemi, 1998'de; iyi bilinen ve artık benimsenen kavramlar olarak literatürdeki yerini almıştır (Şenaktaş, 2005).

2.2 Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen periyodik tablonun ilk elementidir, çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron vardır. Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye uyumlu olan bir elementtir. Hidrojen, bu olumlu özelliklerinin aksine dünyada gaz halinde bulunmaz, her zaman diğer elementlerle bileşik yapar. Suyun % 11.2'sini hidrojen oluşturur. Kömür ve ham petrolün içinde, karbonla birleşmiş halde bulunur. Bunun yanında, kil ve minerallerde genelde oksijenle birleşmiş halde önemli ölçüde hidrojen bulunur. Bütün nebati ve hayvani maddelerin içinde karbon, kükürt, azot ve oksijenle bileşik halde bulunur (Sarıtaş, 2004).

Renksiz ve kokusuz bir gaz olan hidrojen 2.016 g olan molekül ağırlığı ile en hafif maddedir. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür. Hidrojen atmosferik basınçta ve 20.3 K' nin altındaki sıcaklıklarda sıvı halde bulunur.

Isıl değeri 141.9 MJ/kg olan hidrojen gazı birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıttır ve ısı değeri benzininkinden üç kat fazladır. Hidrojenin bazı özellikleri birim ve değerleriyle aşağıdaki çizelgede (Çizelge 2.2) verilmiştir.

Çizelge 2.2 Hidrojenin bazı özellikleri (Barbir, 2003)

Özellik	Birim	Değer
Moleküler ağırlık	a.k.b	2.016
Yoğunluk	kg/m ³	0.0838
Yüksek ısı değeri	MJ/kg MJ/m ³	141.9 11.89
Düşük ısı değeri	MJ/kg MJ/m ³	119.9 10.05
Kaynama noktası	K	20.3
Sıvı halde yoğunluğu	kg/m ³	70.8
Kritik sıcaklık	K	32.94
Kritik basınç	bar	12.84
Kritik yoğunluk	kg/m ³	31.40
Alev alma sıcaklığı	K	858
Havada alev alma sınırı	% hacimsel	4-75
Havada stokiometrik karışımı	% hacimsel	29.53
Havada alev sıcaklığı	K	2318
Difüzyon katsayısı	cm ² /sn	0.61
Özgül ısı (Cp)	kJ/kg.K	14.89

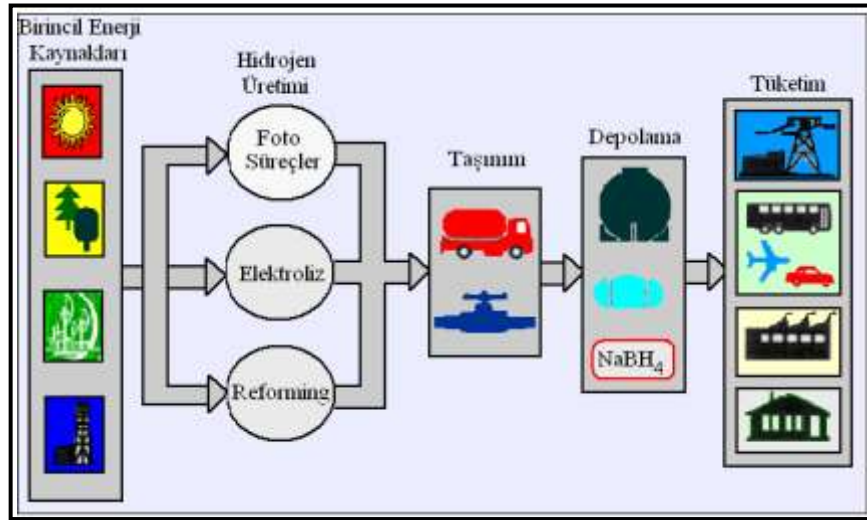
2.3 Hidrojen Enerji Sistemi

Hidrojen enerji sistemi (Şekil 2.1); 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 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 NOx oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.



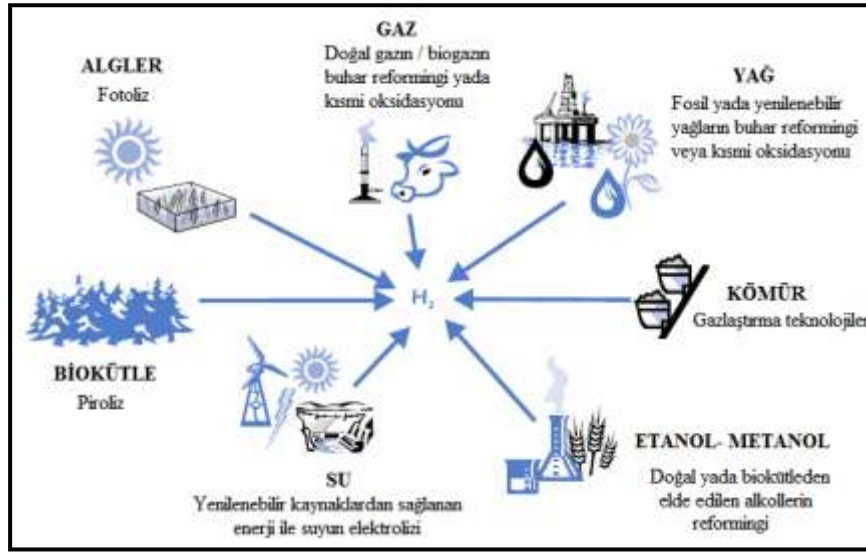
Şekil 2.1 Hidrojen enerji sistemi (Momirlan ve Veziroğlu, 2005)

2.3.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır (Dinçer, 2002).

Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. 1960'larda ise yavaş yavaş fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Günümüzde birçok ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen Uluslararası Enerji Ajansı (IEA-HIA) Şekil 2.2'de belirtilmiş olan hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemlerine odaklanmıştır (Kantürk ve Pişkin, 2007). Yakıt hidrojenin temelde, sudan yenilenebilir enerjilerle üretilmesi ana ilkedir. Hidrojen üretim yöntemlerinin başında suyun direkt elektrolizi gelir. Elektroliz için elektrik gereksinimi fosil yakıtlardan, hidroelektrik kaynaktan, nükleer güçten, jeotermal enerjiden, güneş, rüzgar ve deniz dalgaları enerjilerinden elde edilebilir. Gelecek için üzerinde en çok durulan yöntem fotovoltaiik güneş üreteçlerinin kullanılmasıdır. Bir diğer hidrojen üretim yöntemi doğal gazın ve gaz hidrokarbonların buhar reformasyonudur. Hidrojen üretimi için ayrıca kömür gazifikasyon yöntemi vardır. Gazifikasyon işlemi kolaylıkla kükürdün elimine edilmesine olanak tanıdığından çekici bulunmaktadır.

Katı atıklar ve kanalizasyon materyalleri de hidrojen üretimi için hammadde olup sentez gazının hava veya oksijenle reformasyonu hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır. Hidrojen üretimi için sıralanan teknikler dışında; fotoelektrokimyasal, biyolojik ve biyokimyasal gibi başka teknikler vardır. Biyolojik üretimde, mikroalgalar ve cyanobacterialar ile biofotoreaktörlerden fotobiyolojik yöntemlerle hidrojen elde edilmektedir. Ayrıca, denizlerde direkt güneş enerjisi çevrimi ile hidrojen üretimi, uzay güneş güç istasyonlarının enerjisiyle hidrojen üretimi gibi yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [1].



Şekil 2.2 Hidrojen üretim kaynakları (Kantürk ve Pişkin, 2007)

2.3.1.1 Termokimyasal Yöntemler ile Hidrojen Üretimi

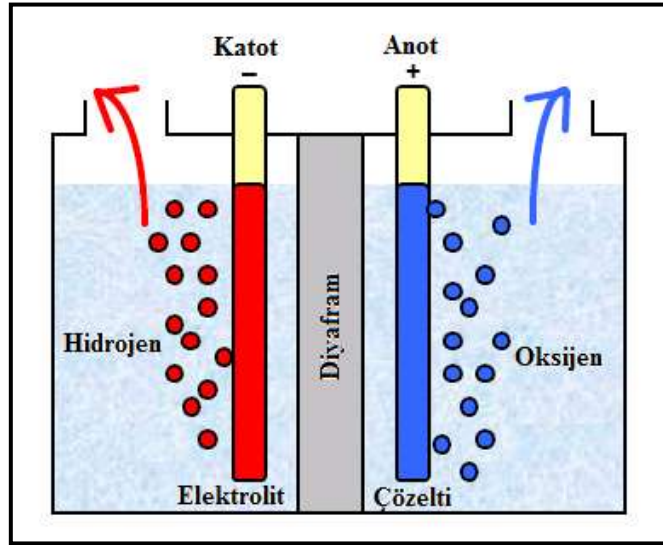
Sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler kömürden hidrojenli yakıt üretimi, petrol kalıntılarından hidrojen üretimi ve metan buhar reforming'i ile hidrojen üretimi olarak sıralanabilir (Şenaktaş, 2005).

Bu üretim biçimi iki adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda doğal gaz yüksek sıcaklıkta (392 °C) buhara tabi tutularak hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit elde edilir. İkinci adımda ise (su-gaz dönüşüm reaksiyonu) karbonmonoksit buhara tabi tutularak ilave hidrojen ve karbondioksit elde edilir. Uygulanan yöntemin kimyasal formülü aşağıda verilmektedir (Dinçer, 2002).



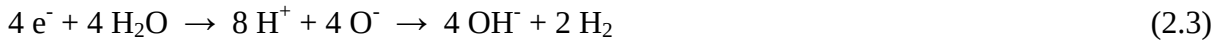
2.3.1.2 Elektroliz ile Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretmenin başka bir yolu, suyu doğru akım ile hidrojene ve oksijene ayırmaktır. Bu işlem elektroliz olarak adlandırılır. Elektroliz için üç temel eleman vardır, bunlar anot ve katot olmak üzere iki elektrot, bir elektrolittir (Şekil 2.3). Elektrotlar, elektrolit içersinden akımı geçiren ve elektrolitte duran metal parçalardır. Elektrot olarak genelde metal plaka veya karbon plakalar kullanılır. Elektrolit olarak ise tuz, baz veya potasyum hidroksit kullanılır.



Şekil 2.3 Elektroliz ünitesi [5]

Elektrotlara doğru akım verildiğinde, elektrolit çözelti içersinden akım geçerek suyun kimyasal bağlarını koparır. Elektronlar, negatif elektrot olan katot üzerinden elektrolite akar. 4 su (H_2O) molekülü ilk önce 8 pozitif hidrojen iyonu (H^+) ile 4 negatif oksijen (O^-) iyonuna ayrılır. Oksijen iyonları kararsız olduğu için hidrojen iyonuyla birleşerek 4 hidroksil iyonu (OH^-) oluştururlar (Denklemler 2.3). Geriye kalan 4 hidrojen iyonu, katotta 4 elektronla birleşerek iki molekül (H_2) hidrojen gazı oluştururlar (Saritaş, 2004).



Bu reaksiyon sonucu oluşan 4 hidroksil iyonu pozitif elektrot olan anot tarafına doğru sürüklenir. Hidroksil iyonları anotta elektronlarını vererek oksijen ve su molekülüne dönüşür. Bu reaksiyon kimyasal formu aşağıdaki gibidir.



Dört su molekülüyle başlayan reaksiyonda iki su molekülü, bir oksijen molekülü ve iki hidrojen molekülünün oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak toplam reaksiyon aşağıdaki gibi olur (Saritaş, 2004).



Geleneksel elektrolizden farklı olarak buhar elektroliz yöntemi de mevcuttur. Bu yöntemde suyun parçalanması için elektrik yerine ısı kullanılmaktadır ve elektrik kullanılan yöntemden daha verimlidir. Yaklaşık 2500 °C ‘de su, hidrojen ve oksijene ayrılmaktadır (Sarıtış, 2004).

2.3.1.3 Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanılarak üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneyeceği gerçeği göz önüne alınarak son yıllarda yapılan çalışmalar güneş-hidrojen hibrit sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur.

Hidrojen üretiminde güneş enerjisinden ısı (termal) ve fotonsal olmak üzere iki şekilde yararlanılmaktadır. Isıl işlemlerde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilir ve ya bu ısı enerjisinden yararlanılır ya da mekaniksel veya elektriksel enerjiye dönüştürülür. Başka bir seçenek de, bu enerjiyi çeşitli şekilde depolamaktır. Işık fotonları kullanılarak hidrojen elde etmek için fotokimyasal sistemler, güneş pili sistemleri veya foto biyolojik sistemlerden biri kullanılmaktadır. Fotonsal işlemlerde, fotonlar absorblayıcı bir madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevirebileceği gibi suyu hidrojen ve oksijenlerine de ayrıştırabilmektedir (Şenaktaş, 2005).

2.3.1.4 Foto-Elektrokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi

Bu yöntemde hidrojen üretmek için iki elektro-kimyasal sistem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri katalizör gibi davranan çözünebilir metal bileşikler kullanırken, diğeri yarı iletken yüzeylerden faydalanmaktadır. Çözünebilir metal bileşiğinin çözünmesi sırasında, bileşik güneş enerjisini absorblayarak bir elektrik akımı oluşturmakta ve su moleküllerinin parçalanmasını sağlamaktadır. Diğeri yöntemde ise yarı iletken elektrotlar optik enerjiyi bir foto-kimyasal pil içerisinde kimyasal enerjiye çevirmektedir. Yarı iletken yüzey bir yandan güneş enerjisini soğururken diğeri yandan elektrot olarak çalışarak aynı anda iki amaca hizmet etmektedir (Maraş, 2005).

2.3.1.5 Foto-Biyolojik Yöntem ile Hidrojen Üretimi

Bu yöntemde hidrojen üretmek için algler ve bakterilerden yararlanılmaktadır. Belirli koşullarda, bazı tip alglerin pigmentleri güneş enerjisini soğurmaktadır. Soğurulan enerji

hücrenin enzim salgılamasını sağlayarak, su moleküllerinin ayrılması için katalizör görevi görmektedir. Aynı zamanda bazı bakteriler de hidrojen üretebilmektedirler.

Alglerin az miktarda hidrojen üretebildikleri bilim adamlarınca 1940'lı yıllardan itibaren bilinmektedir. Fakat hidrojen üretimini arttıracak bir yöntem arayışı devam etmekteydi. Bilim adamları; alg kültürünün normal şartlar altında büyümesine izin verildikten sonra oksijen ve sülfürden yoksun bir ortamda bırakıldığında kültürün metabolizma değişimi nedeniyle ortamdaki hidrojen üretiminin arttığını bulmuşlardır (Sarıtaş, 2004). Bugüne kadar hidrojen üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve cyanor-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır (Yıldızbilir, 2006).

2.3.2 Hidrojenin Depolanması

Fosil yakıtlara alternatif olarak geliştirilen yeni enerji kaynakları birçok alanda avantajlı olmalarına rağmen, taşınabilir ve depolanabilir formda bulunmamasından dolayı kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Diğer enerji kaynaklarından üretilen hidrojen ise; ideal yakıttan istenen tüm özelliklere ek olarak taşınabilir olduğundan, yeni enerji kaynakları ile tüketim yerleri arasında bir köprü görevi görerek yeni enerji sistemlerinin depolanma problemine çözüm getirmektedir.

Hidrojenin son kullanımda depolama teknikleri her bir uygulama için farklılık gösterse de depolanmasında; sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı, metal hidrit olarak depolama ve karbon adsorpsiyonu olmak üzere dört ana yöntem kullanılmaktadır (Maraş, 2005).

2.3.2.1 Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması

Bu depolama yönteminde, hidrojen oda sıcaklığında ve yüksek basınçta dayanıklı çelik tanklarda depolanmaktadır. Doldurma istasyonlarında hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadar enerji harcanmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına, dolayısıyla tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça % 1-7 hidrojen depolanabilmektedir (Maraş, 2005). Kullanılan basınçlı tankların güvenli olmaları gerektiğinden tankların boş ağırlığı da oldukça fazladır. Bu durum taşıtlar için sorun yaratmakta ve taşıtın bir depo yakıtla kat edebileceği mesafe azalmaktadır (İzgi, 2006).

Son yıllarda daha hafif, daha yüksek basınçlara dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen kompozit tanklar da geliştirilmiştir. Fakat kütleleri çelik tanklardan üç kat daha az olan bu tankların maliyetleri halen düşürülmeye çalışılmaktadır (Ersan Oğuz, 2006).

2.3.2.2 Hidrojenin Kriyojenik Sıvı Olarak Depolanması

Sıvı hidrojen, kaynama noktasındaki yoğunluğu en düşük yakıt olması nedeniyle roketler ve uzay araçlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (İzgi, 2006).

Hidrojen yaklaşık olarak, -253°C sıcaklık ve 2 bar basınçta sıvılaşmaktadır (Maraş, 2005). Sıvılaşan hidrojen, ısı transferini ve kaynama olayını en aza indiren süper izoleli olarak tasarlanmış çift cidarlı kriyojenik tanklarda depolanmaktadır (İzgi, 2006). Tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığının en fazla % 16'sı kadar hidrojen depolanabilmektedir. Sıvılaştırma için yakıt, enerji içeriğinin % 40'ı kadarı harcanmaktadır (Dinçer, 2002).

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasının en önemli avantajları; sıkıştırılmış gaz olarak depolamaya kıyasla daha hafif bir depolama şekli olması, çok daha yoğun enerjinin depolanmasına olanak vermesi ve sıvı hidrojenin daha verimli bir şekilde yanmasıdır. İzolasyon nedeniyle depoların büyüklüğü, izolasyon tekniklerinin pahalı olması, sıvı hidrojenin maliyetinin yüksekliği ve depolama esnasında buharlaşma olayının önüne geçilememesi ise bu depolama yönteminin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır (Maraş, 2005).

2.3.2.3 Hidrojenin Metal Hidrit Sistemi ile Depolanması

Hidrojenin enerji depolama için önemli diğer özelliği de, kimyasal tepkimeyle bazı metal ve alaşımlarda kolayca büyük miktarda hidrit şeklinde depolanabilmesidir. Gaz hidrojen katı metallerin kafes şeklindeki iç yapılarına nüfuz edecek şekilde kristal yapının çeşitli yerlerine bağlanır (Sarıtış, 2004).

Hidrojenin metalin yapısına adsorpsiyonu ve desorpsiyonu Eşitlik 2.6 ve 2.7'de verilen reaksiyonlara uygun şekilde gerçekleşmektedir.



Burada, "M" metal, element ya da metal alaşımı temsil etmektedir.

Bu uygulamada ağırlıkça % 7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı olarak depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirmektedir. Ancak yakıtın dışarı salımı için enerji harcanmaktadır (Maraş, 2005).

Bu metod; alaşımın yapısından kaynaklanan ağırlığı, tekrar eden depolama ve H_2 salınımlarından sonra alaşımın daha ince partiküllere dönüşmesi ve yapısının değişmesi gibi birçok problem nedeniyle araçlarda yakıt olarak kullanıma uygun değildir.

Magnezyum ve alaşımlarının seyir halinde hidrojen depolamasıyla ilgili farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu sistemler ağırlıkça yüksek hidrojen depolama kapasitesi ve düşük maliyetleri sebebiyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra magnezyum içerikli hidridler; ısı dayanımı, absorplanması, dönüşümlülük ve tersinirlik gibi iyi fonksiyonel özellikler göstermektedir. Son yıllarda bu yüzden yeni özelliklere sahip maddelerin gelişimi için magnezyum alaşımlarının maddesel özellikleri üzerine yapılan araştırmalara büyük yatırımlar yapılmıştır. Magnezyum hidrid (MgH_2) hidrojen depolanması için tüm tersinir hidrid uygulamalarında en yüksek enerji (9 MJ/kgMg) yoğunluğuna sahiptir. MgH_2 iyi tersinirlikli ve çok kez kullanılabilir. Bunun yanı sıra magnezyum düşük maliyetlidir. Bu hidrid % 7.7 gibi yüksek kütleli H_2 kapasitesi sahiptir.

MgH_2 'i depolamanın; yavaş desorpsiyon kinetiği ve hava ile oksijene karşıdaki yüksek etkinliği olmak üzere iki dezavantajı bulunmaktadır. Bu malzemenin işlem sıcaklığı yüksektir. MgH_2 300°C desorpsiyon sıcaklığında termodinamik olarak kararlı hale gelmektedir. Bu sıcaklıkta 1 bar H_2 'nin desorpsiyon entalpi değeri yüksektir. Son yıllarda magnezyum içerikli hidridlerin desorpsiyon sıcaklığını ve rehidrojenasyon/dehidrojenasyon tepkimelerini hızlandırmak üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. 'Bilyalı öğütme'de (mekaniksel alaşım) hidridlerdeki elementlerin mikro yapısı değişmektedir. Bunun sonucunda hidrid kararlılığı azalmaktadır. Uygun katalizör seçildiğinde absorpsiyon/desorpsiyon özellikleri geliştirilebilmektedir (Kantürk, 2006).

2.3.2.4 Hidrojenin Karbon Adsorpsiyonu ile Depolanması

Hidrojen, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun makroskopik gözenekleri arasında depolanabilmektedir. Fakat bu gözeneklerin bir kısmının hidrojen atomu absorbe edemeyecek kadar küçük olmasından dolayı genellikle depolama için dış basınç gereklidir (Kantürk, 2006). Mevcut sistemlerde ağırlıkça % 4 hidrojen depolanabilmektedir. Karbon adsorpsiyon yöntemi sıkıştırılmış gaz depolamaya benzemektedir, ancak bu yöntemde basınçlandırılmış tank grafit ile doldurulmaktadır (Maraş, 2005).

2.3.2.5 Hidrojenin Cam Mikrokürelerde Depolanması

Bu teknikte küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 μm arasında değişen ve kalınlıkları 1 μm olan cam küreler kullanılmaktadır. 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 (Maraş, 2005). Cam kürelerin depolama kapasitesi 200-490 bar basınç altında % 5-6 civarındadır [6].

2.3.2.6 Hidrojenin Nano Tüplerde Depolanması

Hidrojen, grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş hali olan karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Nanotüplerdeki absorbe işlemi, karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir. Nanotüplerin çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir. Tek cidarlı nanotüpler % 14, çok cidarlılar % 7.7, içlerine alkali elementler yerleştirilenler ise % 20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler. 20 bar basınç altında yapılan deneylerde, bu oran % 70'e kadar çıkarılmıştır.

Nanotüplerin en büyük dezavantajı maliyetlerinin oldukça yüksek olmasıdır. Gelecekte daha ucuz üretim yöntemleri geliştirildiğinde, yaygın olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir [6].

3. BORLU YAKIT SİSTEMLERİ

3.1 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 3.1’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 kayaların 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 çakıltı, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur (Helvacı, 2004).

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 B_2O_3 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).

Çizelge 3.1 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	Ludvigite	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

3.2 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).

3.2.1 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 3.2’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 (Kantürk, 2006)

Çizelge 3.2 Ticari bor bileşikleri [7]

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	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

3.2.2 Özellikli Bor Bileşikleri

Bor, bor elyafı, bor karbür, bor nitrürler, bor hidrürler ve benzeri özellikli bor bileşikleri üretimleri daha özel koşullar gerektirmektedir ve 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 3.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.3 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 ısıl 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	Aritim kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama

3.3 Bor Temelli Hidrojen Depolama Yöntemleri

Bor temelli hidrojen depolama yöntemleri; piroliz, hidroliz, metal hidrit bataryalar ve boron nitrit nanotüpler olmak üzere dört ana başlık altında incelenebilmektedir. Piroliz, metal hidritin hidrojen üretebilmesi için ısıtılması olarak tanımlanabilmektedir. Piroliz reaksiyonu aşağıda verilmekte olan tersinir reaksiyon ile ifade edilebilir.



M ile temsil edilen metal ya da alaşıma hidrojen depolanması yüksek basınç altında ekzotermik olan hidrürlenme reaksiyonuyla gerçekleşmektedir. Lityum borhidrür (LiBH₄), piroliz temelli hidrojen üretim yöntemlerine örnek olarak verilebilir. LiBH₄'ün piroliz reaksiyonları incelendiğinde üç adımda bozunma gerçekleştiği ve % 13.5 ağırlıkça hidrojen üretebildiği bilinmektedir.



Piroliz reaksiyonu ile hidrojeni serbest kalan diğ er bir bileşik de amonyum-boran (BH_3NH_3)'dır. Yapısında depolanan hidrojenin 120°C ve 155°C olmak  uzere iki adımda serbest kaldığı ve BH_3NH_3 'ın BNH 'a bozunduğı bilinmektedir:



Hidrojenin serbest hale gelmesi için kullanılan bir diğ er yöntem de hidrolizdir. Hidroliz; denklemi aşağıda verilen, hidrürlerin su ile reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır.



ya da



M, I. Grup bir metali temsil ederken; x bir III. Grup elementini temsil etmektedir.

Hidroliz reaksiyonu ile, depolanan hidrojeni serbest kalan hidrürlere verilebilecek en iyi  rnek NaBH_4 bileşigidir. NaBH_4 'ün hidrolizi farklı katalizörler ile kontrol edilebilir. Ek olarak LiBH_4 ' n hidrolizi ile de hidrojen serbest hale geçebilmektedir.

Nikel temelli metal hidrit bataryalarının performansının arttırılabilmesi için bor ilavesi  onerilmektedir. Yapılan çalışmalarda, bor etkisi ile hidrojen depolama alaşımlarının performansının kayda değ er ölçüde arttırıldığı ispatlanmıştır.  rneğ n ağırlıkça % 0.11 bor ilavesi ile hidrojen absorpsiyon elektrodu olan $\text{MnNi}_{3.2}\text{CoMn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.09}$ 'in kapasitesi % 66 oranında arttırılmıştır.

Son yıllarda borlu yakıt sistemlerinde gelişmekte olan bir sistem de bor nitrit nano tüplerinin kullanılmasıdır. Hidrojen karbon nano yapıda değ işen yüzdelerde fiber ya da filament şeklinde depolanabilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında ağırlıkça % 1 hidrojen karbon nano yapıda depolanabilmektedir. Bununla birlikte çok duvarlı bor nitrür nano tüpünde ise oda sıcaklığında ağırlıkça % 2.6 hidrojen depolanabildiğı bildirilmiştir (Fakioğ lu vd., 2004).

3.3.1 NaBH_4 ' n Hidrojen Depolama Ortamı Olarak Kullanımı

NaBH_4 ağırlıkça % 10.6 oranında hidrojen depolamaktadır. NaBH_4 iki farklı yöntem ile yakıt pilleri için yakıt olarak kullanılabilir. Polimer elektrolitli yakıt pilleri (PEM) için NaBH_4 'ün hidrolizi ile a ığ a çıkan hidrojen anodik yakıt olarak kullanılırken direkt borhidrür yakıt pilleri için ise NaBH_4 yakıt olarak kullanılmaktadır (Shlesinger vd, 1953, Levy vd, 1960; Kaufman ve Sen, 1985; Aillo vd, 1999; Amendola vd, 2000; Kim vd, 2004).

NaBH_4 'ün yapısındaki H_2 aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre serbest kalmakta ve yan ürün olarak NaBO_2 elde edilmektedir.



Heterojen katalizörler kullanıldığında düşük NaBH_4 konsantrasyonunda hidroliz reaksiyonu sıfırıncı dereceden gerçekleşirken, yüksek konsantrasyonlarda reaksiyon derecesinin birinci dereceden olduğu belirlenmiştir (Liu ve Li, 2009).

Sulu NaBH_4 çözeltilerinin bozunma zamanı, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilebilmektedir. Sulu çözeltilerin dengesi alkali katılarak sağlanabilmektedir. Günümüzde özellikle NaOH ya da KOH dengeleyici ajan olarak kullanılmaktadır. NaBH_4 yakıtının $\text{pH} > 12$ değerinde dengede olduğu bilinmekte ve hazırlanan yakıtların konsantrasyonları genellikle ağırlıkça % 1-30 NaBH_4 ve % 5-30 NaOH olarak değişmektedir (Pozio vd, 2008; Walter vd, 2008; Li vd, 2004).

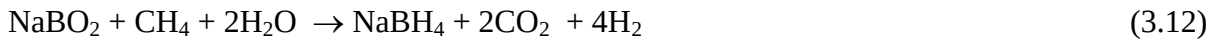
Oda sıcaklığında, teorik H_2 miktarının sadece çok az bir kısmından H_2 üretimi sağlanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. H_2 üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Kojima vd, Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit 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 NaBO_2 'nin ana yakıtı geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak metanın karbona olan pirolizinin enerji ve ekonomik açıdan verimsiz olması nedeniyle indirgeyici olarak kömürün kullanılması önerilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).



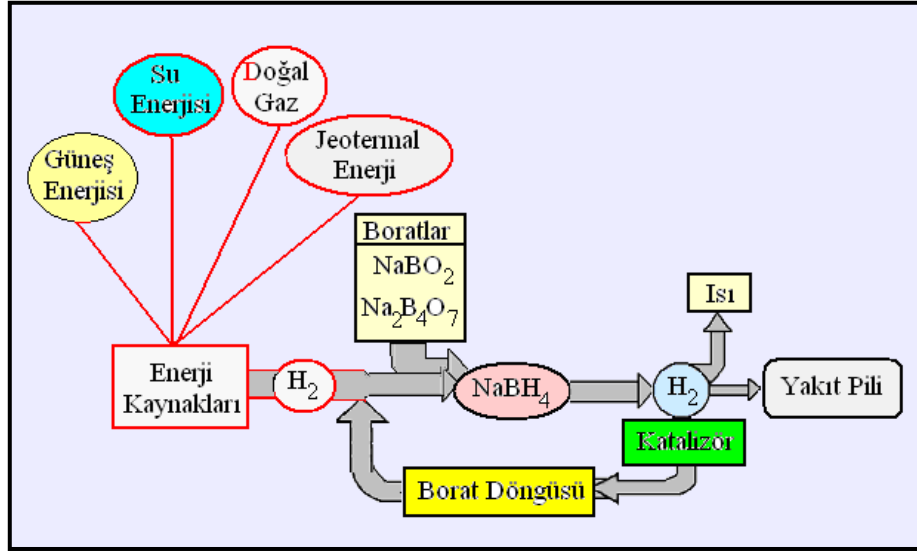
Kömür esaslı geri dönüşüm proses reaksiyonu ile genel hidroliz reaksiyonu birleştirildiğinde 2 mol kömürün 4 mol H_2 üretmek için kullanıldığı görülmektedir.

Aynı şekilde 2 mol metan kullanılarak 8 mol hidrojen üretilmektedir.



Hidrojen üretim sisteminden elde edilen kullanılmış yakıtı temsil eden alkali metal boratlarda ve alkali metal hidroksit karışımındaki borun geri kazanımı için CO_2 ile reaksiyonu önerilmektedir. Böylece atığın trialkilborata dönüşümü sağlanmış olmaktadır (Snover ve Wu, 2004).

Şekil 3.1’de verildiği gibi, yan ürünün yeniden NaBH_4 üretiminde kullanımı ile depolama sisteminin enerji döngüsü oluşturulmuştur.



Şekil 3.1 NaBH_4 yolu ile H_2 depolama sistemi enerji döngüsü (Sharke, 2002)

Normal şartlarda, NaBH_4 kararlı 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 (Şekil 3.2).

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.

3.3.2 NaBH₄'ün Yakıt Pillerinde Kullanımı

Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir. Yakıt pilleri, yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemde hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edebilmeleri gibi avantajlara sahiptirler. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin üretimi, depolaması ve taşınması yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşması ve kullanımında önemli dar boğazlardan biridir [9].

Yakıt pillerinin enerji üretiminde yakıt olarak kullandığı hidrojen birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Fakat bu yöntemlerden hiçbirisi hidrojen depolamada beklenen kriterleri tam olarak karşılamamaktadır. Bu kriterlerin en önemlileri;

- Kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak)
- Kullanım emniyeti
- Maliyet

olarak sayılabilmektedir. Bu noktada dünyanın da üzerinde yoğun olarak çalıştığı bor kimyasalı olan sodyum borhidrür önemli bir çözüm sunmaktadır [9].

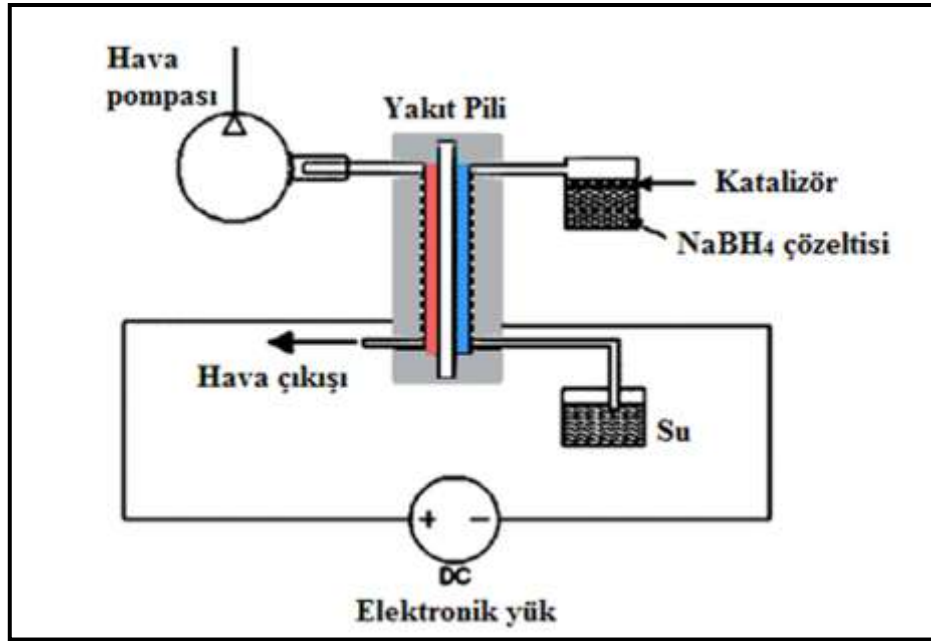
Sodyum borhidrür'ün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları aşağıda özetlenmektedir.

- Ağırlıkça % 10.6 hidrojen depolayabilir.
- Yanıcı/patlayıcı değildir.
- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir.
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir.

Yakıt pillerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilir [9].

Her iki sistemde de yakıtın NaBH_4 çözeltisi olmasına rağmen, aralarında işleyişleri bakımından büyük bir fark bulunmaktadır. NaBH_4 hidrolizi - yakıt pili sistemlerinde olabildiğince çok hidrojen üretimi arzu edilirken, direkt borhidrür yakıt pili (DBYP) sistemlerinde, yakıt pilinin performansını arttırabilmek için hidrojen üretiminin mümkün olduğunca bastırılması gerekmektedir (Wee ve diğerleri, 2006).

Yakıt pili dışında katalizör varlığında, istenilen yer ve zamanda hidrojen üretim sistemi için araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürülmekte ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt pillerinde kullanılmaktadır (Şekil 3.3). Bu sistemde sodyum borhidrür sulu ortamda katalitik olarak, hidrojen vermektedir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önem taşımaktadır [9].

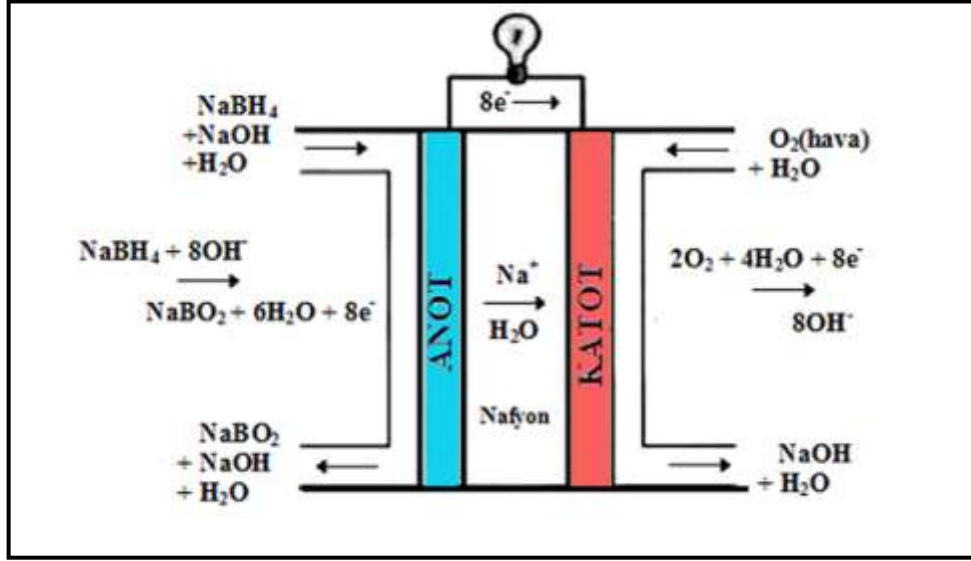


Şekil 3.3 NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi ve yakıt pilinde kullanımı
(Wee ve diğerleri, 2006)

NaBH_4 hidrolizi - yakıt pili sisteminin geliştirilmesi iki aşamaya ayrılabilir. İlk olarak, NaBH_4 'ü yüksek reaksiyon dönüşümü ve optimum reaksiyon hızı ile ekonomik bir şekilde hidroliz edebilecek bir mekanizma geliştirilmelidir. İkinci olarak ise bu mekanizmanın etkili bir şekilde yakıt pili sistemine bağlanmasını sağlayacak bir yöntem geliştirilmelidir. NaBH_4 hidrolizi - yakıt pili sistemlerinin pratik kullanımlarına rağmen halen geliştirilmesi gereken; katalizör türü ve miktarı seçimi, kullanılan NaBH_4 çözeltisi hacmi ve konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi sorunları mevcuttur.

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pillinde, hidrojen üretim ara kademesi olmadan, NaBH_4 'ün oksijen ile indirgenmesiyle elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.4).

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil ve askeri uygulamalarda büyük öneme sahiptir [9].



Şekil 3.4 Direkt borhidrür yakıt pili (Wee ve diğerleri, 2006)

4. SODYUM BORHİDRÜR'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1 Sodyum Borhidrür'ün Tarihi

Birçok çeşit yakıt pili arasında, polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) direkt ya da indirekt olarak sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile çalıştırılabilir. NaBH_4 özellikle indirgeyici bir madde olarak tanınır ve organik kimyada geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Endüstride ise farmasötiklerin üretiminde indirgeyici madde olarak, kağıt üretiminde ise ağartıcı madde olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise bir enerji/hidrojen taşıyıcı olarak da bilinmektedir. Direkt bor hidrürlü yakıt pilinde (DBYP), doğrudan yakıt olarak kullanıldığında enerji taşıyıcı olarak görev alırken, proton elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilinde yakıt olarak kullanılacak hidrojeni depolayıp, kullanım öncesi serbest bıraktığı durumlarda ise hidrojen taşıyıcı olarak görev alır. Diğer bir deyişle NaBH_4 bir polimer elektrolit membranlı yakıt pilini doğrudan ya da dolaylı olarak çalıştırabilmektedir (Demirci, 2007).

1940'lı yıllarda keşfedilmiş olan NaBH_4 'ün enerji taşıyıcısı ve hidrojen taşıyıcısı olarak geçmiş 20 – 30 'ar yıllık üç döneme ayrılabilir (Şekil 4.1):

- keşfini takip eden parlak 20 yıllık dönem,
- daha durgun 30 yıllık dönem,
- araştırmaların yoğunlaştığı ve prototiplerin geliştirildiği mevcut dönem.



Şekil 4.1 NaBH_4 'ün geçmişinin dönemleri (Demirci, 2009)

4.1.1 Hazırlık Dönemi

Prof. H.C. Brown (1912 – 2004) ve Prof. H.I. Schlesinger NaBH_4 'ü keşfeden bilim adamlarıdır. Prof. H.C. Brown “bor içeren bileşiklerin organik sentezlerde kullanımının geliştirilmesi” çalışmasıyla 1979 yılında kimya dalında Nobel ödülü kazanmıştır.

1940 yılında Chicago Üniversitesi'nde kimyacı olan Schlesinger ve Brown'un Amerika Ulusal Savunma Komitesi'nin, uranyumun düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikleri ile ilgili

bir araştırmasında görev alması istenmiştir. Schlesinger ve Brown'un laboratuvarları o dönemlerde, alüminyum tetrahidroborat ($\text{Al}(\text{BH}_4)_3$) ve berilyum tetrahidroborat ($\text{Be}(\text{BH}_4)_2$) gibi elementlerin en uçucu bileşiklerinin sentezinde geniş bir tecrübeye sahipti. Aynı zamanda lityum tetrahidroborat (LiBH_4)' da sentezlenmişti fakat uçucu olmayan tuz benzeri bir bileşikti. Galyum tetrahidroboratın ($\text{Ga}(\text{BH}_4)_3$) sentezi ise daha tam olarak başarıya ulaşmamış bir tasarı durumundaydı (Schlesinger vd., 1940). Daha sonra Ordu Muhabere Birliği, Prof. Brown ve grubunu NaBH_4 'ün hidrojen üretimi konusunda gelecek vaat eden bir kimyasal olduğu konusunda bilgilendirdiğinde grubun dağılmasına karar verilmiştir. Fakat bu kimyasal daha ekonomik şekilde üretecek bir yöntem arayışı halen sürmektedir.

NaBH_4 'ün hidrojen taşıyıcı olarak askeri alanda kullanım potansiyelinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Sivil uygulamalar için bu teknolojinin kullanımı da bu askeri araştırmaları temel almaktadır (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.2 NaBH_4 'ün Tarihinin Dönemleri

Schlesinger ve Brown'un çalışmalarının devamı olarak birçok deneysel makale yayınlanmıştır. Bununla birlikte, NaBH_4 'ün keşfini takip eden yirmi yıl boyunca birçok araştırma yapılmıştır. Daha sonra NaBH_4 'ün indirgeyici bir madde olarak kullanımı ön plana çıkmış ve enerji/hidrojen taşıyıcı olarak araştırmaları durma aşamasına gelmiştir. İkinci aşamada ortaya çıkan petrol krizi bugün yaşanan enerji krizinin bir anlamda başlangıcı olmuştur. Günümüzde bilim adamları fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerji kaynakları arayışına yönelmişlerdir. Bunun bir sonucu olarak 1990'ların sonlarında, NaBH_4 yeniden bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Bu gelişme; bu konudaki araştırmaların yoğunlaştığı, halen devam etmekte olan üçüncü dönemin başlangıcı olmuştur (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.3 Enerji/Hidrojen Taşıyıcı Olarak NaBH_4

NaBH_4 , içeriğindeki hidrojen atomlarından moleküler hidrojen üretebildiği için ilk olarak hidrojen üretici olarak, elektron üretebildiği için de enerji taşıyıcı olarak dikkat çekmiştir. Bir diğer deyişle NaBH_4 enerjiyi direkt ve dolaylı olmak üzere iki şekilde taşımaktadır.

NaBH_4 , ağırlığının % 10.7'si kadar atomik hidrojen içerir ve aşağıda verilen hidroliz ile yapısındaki hidrojenleri moleküler hidrojene çevirir (Wee vd., 2006):



Moleküler hidrojen aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda termolizle de üretilmektedir (Zuttel vd., 2007).

Üretilen hidrojen bir PEM yakıt pilini çalıştırmak için kullanılırsa bu durumda NaBH_4 dolaylı bir yakıt olarak tanımlanmaktadır.

NaBH_4 anodik bir davranış gösterir ve alkali bir ortamda yada katalizör varlığında aşağıdaki şekilde okside olarak yan ürün olan sodyum metaborat' a (NaBO_2) dönüşmektedir:

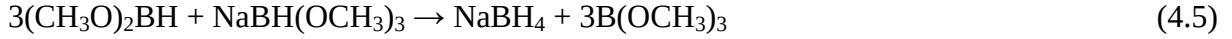
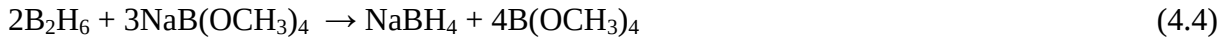
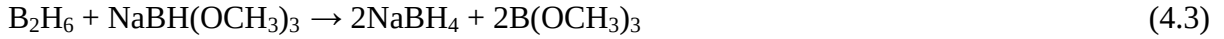


Bu oksidasyon reaksiyonu direkt bor hidrür yakıt pili (DBYP) için temel niteliğindedir. Bu şekilde kullanıldığı durumlarda NaBH_4 direkt bir yakıt ve enerji (elektron) taşıyıcı olarak adlandırılmaktadır (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.4 Birinci Dönem (1942 – 1965)

4.1.4.1 NaBH_4 'ün Keşfi

Brown'a göre NaBH_4 1942 yılında keşfedilmiştir. Schlesinger vd. NaBH_4 'ün üretimi için denklemleri aşağıda verilen dört reaksiyon geliştirmişlerdir (Schlesinger vd., 1953a) ;



Daha geniş bir araştırmada ise, sodyum hidrür (NaH) ile metil boratın ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) 225 – 275°C'de hızlı bir reaksiyondan oluşan NaBH_4 'ün üretimi için daha kolay bir metod önerilmiştir (Sclesinger vd., 1953b) ;



1979'da Brown bu reaksiyonun, NaBH_4 'ün endüstriyel üretim prosesi için bir temel olduğunu belirtmiştir.

NaBH_4 beyaz, kararlılığı yüksek, kristalin bir katıdır. Soğuk suda yoğun bir reaksiyon olmaksızın çözünür. Hava ortamında 300°C'ye kadar, vakum ortamında ise 400°C'ye kadar ısıtıldığında önemli bir değişiklik göstermez (Schlesinger vd., 1953a).

4.1.4.2 Hidrojen Üretici Olarak NaBH_4

Schlesinger vd.'e göre NaBH_4 suyla çok yavaş bir reaksiyona girerek, 1 mol NaBH_4 başına 4 mol ya da oda sıcaklığında 2.4 L/g hidrojen üretir. Bu reaksiyon sıcaklık artışı ya da

asit/katalizör ilavesiyle geniş ölçüde hızlandırılabilir (Schlesinger vd., 1953a).

Bu gözlemler, günümüzde önemli olan iki noktayı ortaya çıkardığı için önem kazanmıştır;

- NaBH_4 hidrojen üreticidir
- Hidrojen üretimi katalik olarak hızlandırılabilir

NaBH_4 'den hidrojen üretiminde kullanılmak üzere yirmiden fazla asit ve mangan (Mn(II)), demir (Fe(II)), kobalt (Co(II)), nikel (Ni(II)) ve bakır (Cu(II)) gibi belirli metal tuzları katalizör olarak denenmiştir (Schlesinger vd., 1953c).

Levy vd. katalizör olarak kobalt klorürün (CoCl_2) kullanıldığı hidrolizin NaBH_4 'ün konsantrasyonuna bağlı birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu ve istenilen hidrojen üretim hızına ulaşmak için kinetik verilere bağlı olarak katalizör konsantrasyonu belirlenebileceğini belirtmişlerdir (Levy vd., 1960). Brown, ağır metallerin birçoğunun NaBH_4 'ün hidrolizinde güçlü katalitik etki gösterdiğini göstermiştir (Brown ve Brown, 1962). Platin ailesindeki metaller alışılmadık bir şekilde rutenyum (Ru) ile etkinleşmişlerdir; $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ir} > \text{Fe}$ (25°C 'de Pd). NaBH_4 platin ailesindeki metalleri indirgeyerek hidroliz reaksiyonu için yüksek katalitik aktivite gösteren elementel hale getirmiştir. Davis vd. (1962) genel asitlerle katalizlenen hidroliz reaksiyonuna yoğunlaşmıştır.



Reaksiyon derecesi NaBH_4 konsantrasyonu ile asit konsantrasyonu ile bir bütünlük içerisinde. Daha sonra bu reaksiyonun kinetiğini ve mekanizmasını anlayabilmek için çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır. Hidrojenin alkol gibi diğer çözücülerde üretimi de incelenmiştir. NaBH_4 'ün metanol ile reaksiyonu (metanoliz) incelemiştir. Hidrojen aşağıdaki reaksiyona göre üretilmiştir:



Reaksiyonun NaBH_4 'e göre derecesi 1'dir. Bunun yanında, temel malzemelerin yavaşlattığı metanoliz hızını asit ilavesinin arttırdığı da raporlanmıştır (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.4.3 İndirgen Madde Olarak NaBH_4

NaBH_4 çok hızlı şekilde asetonu indirgeyebilir. Bu yüzden organik ve inorganik bileşikler için indirgeyici bir madde olarak kullanılır. Brown, "sodyum borhidrür'ün indirgeyici özelliklerinin artırılması" konusuna yoğunlaşmıştır. NaBH_4 'ün organik kimyada indirgeyici olarak kullanımındaki problem uygun çözücülerin olmayıştı. Brown ve çalışma arkadaşları asetonun NaBH_4 'le birlikte reaktivitesini arttırmak için bir çok çözücüyle çalışmalar

yapmışlardır.

25°C’de 3.7 g NaBH₄/L çözücülüğü olan 2–propanol’un NaBH₄ ile kullanılabilcek uygun bir çözücü olduğu ortaya çıkarılmıştır (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.4.4 NaBH₄’ün Özellikleri

Araştırmacılar NaBH₄’ün özellikleriyle ilgili de birçok çalışma yapmışlardır. 1949’da Schlesinger vd. keşiflerini yayınlamadan önce, Davis vd. NaBH₄’ün standart oluşum ısısını (183.51 kJ/mol) hesaplamışlardır. Bir kaç yıl sonra Johnston ve Hallett - 258°C’den 27°C’ye kadar NaBH₄’ün ısı kapasitesini ölçmüşlerdir.

Stockmayer vd. aşağıdaki reaksiyonun standart serbest enerjisini 25°C’de –23.7 kJ/mol olarak hesaplamışlardır:



BH₄’ün sulu çözeltisinin standart oluşum serbest enerjisi 119.7 kJ/mol, iyonun standart entropisi 25.5 ± 1.0 J/K ve tetrahidroboratın alkali tuzundaki polarlaşabilitesi 3.94 Å^{-3} olarak hesaplanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda gaz fazdaki BH₄[–](g)’ün oluşum ısısı 403.2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Gunn ve Green NaBH₄ çözeltisinin ısısını 25 °C’de 3.3 kJ olarak ve iyonun oluşum entalpisi ve entropisini sırasıyla 43.5 kJ ve 26.3 J/K olarak bulmuşlardır (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.4.5 Enerji Taşıyıcı Olarak NaBH₄

Tetrahidroborat’ın oksidasyonu da NaBH₄’ün enerji potansiyelinin değerlendirilmesi için başka bir yöntemdi. Direkt borhidrüllü yakıt pili (DBYP) ilk olarak 1960’larda ortaya çıkmıştır. Fakat daha önce 1953’de Pecsok NaBH₄’ün polarografik (Madenlerin tuzlu çözeltiilerde analiz metodu) oksidasyonunu tasarlamıştır:



Bu yarı reaksiyonun standart elektromotif kuvveti standart hidrojen elektroduna karşı 1.23V olarak hesaplanmıştır ve NaBH₄ oksidasyonunun tersinir olmadığı gözlemlenmiştir. İki yıl sonra Stockmayer vd. 1.24 V’luk bir değer ölçmüştür. Indig ve Snider DBYP’lerden ilk bahseden bilim adamları olarak bilinmektedirler. Bu iki bilim adamı “sodyum tetrahidroborat’ın 4.73 gr’lık eşdeğer ağırlığı dolayısıyla anodik bir yakıt olarak kullanım olasılığı” üzerinde durmuşlardır. Tetrahidroborat iyonlarından direkt elektrik eldesinin pratik bir uygulamasını sunmuşlardır. Fakat Indig ve Snider’a göre 8 e^- oksidasyonlu tersinir bir NaBH₄ elektrodu yapılabilmesi olası bir durum değildir, bu sebeple daha düşük potansiyelli,

4 e⁻ değişimi içeren bir reaksiyon kullanılmalıdır.



BH₄'ün oksidasyonu ve hidrolizi arasındaki rekabet Elder ve Hickling tarafından ele alınmıştır. Elder bu iki prosesden hangisinin gerçekleştiğini belirleyen şatın pH değil relatif [BH₄⁻]/[OH⁻] oranı olduğunu belirtmiştir (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.5 İkinci Dönem (1966 – 1998)

NaBH₄'ün keşfinden sonraki ikinci dönem oldukça durgun geçmiştir. Bu dönemde NaBH₄ daha çok indirgeyici bir madde olarak, organik kimyasal bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılmıştır. Daha durgun geçen bu dönemde araştırmalar tamamen durmamıştır. Holbrook ve Twist nikel bor ve kobalt bor alaşımları ile katalizlenen NaBH₄ hidrolizini araştırmışlardır. Döteryum oksitlerin (D₂O) kullanılması ve çıkan gazın analiz edilmesi ile oluşan hidrojenin yarısının NaBH₄'den yarısının ise sudan kaynaklandığını ortaya çıkarılmıştır. Daha önceki çalışmalara ters şekilde NaBH₄ 'e göre reaksiyon derecesinin sıfır olduğu belirlenmiştir. 1980'lerde Kaufman ve Sen, NaBH₄'ün hidrojen – oksijen (hava) yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılabilme potansiyelini araştırmak için bir çalışma yapmışlardır. Asitler (perklorik asit, oksalik asit vb.), geçiş metalleri (Co, Ni, Mn vb.) ve bu metallerin tuzları bu çalışmalarda incelenmiştir. Beklenildiği şekilde bu maddeler NaBH₄'ün hidrolizini ve dolayısıyla hidrojen üretimini hızlandırmıştır. Walker NaBH₄'ün özünörlüğü ile ilgili çalışmıştır. Su, metanol, etanol ve 2-metoksietil eterde yüksek özünörlük, dietil eter ve tetrahidrofuranda ise düşük özünörlük gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. NaBH₄'ün metanol ile hızlıca reaksiyona girerken etanol ile ise yavaş bir reaksiyon gerçekleştirdiği de belirlenmiştir.

1960'lar oldukça olaylı bir dönem olmuştur. Toplumu sosyal, politik, kültörel, bilimsel ve teknolojik yönlerden etkileyen bir çok olay yaşanmıştır. Bu dönemde 1973'teki petrol krizine kadar enerji üzerine dūřünölen bir konu olmamıştır. Endüstrileřmiř ölkeler tükenen bir yakıt olan petrole bağımlı olduklarını farketmişlerdir. Ayrıca fosil yakıtlar ozonun delinmesi ve küresel ısınma gibi çevresel problemlerin kaynağı olmuştur. 1997'de sera gazları emisyonlarının azaltılmasını amaçlayan Kyoto protokolü kabul edilmiştir. 1998'de "Yeřil Kimya" 'nın oniki prensibi ortaya konmuştur. Bu içerikte bilimadamlarının fosil yakıtlara alternatif yeni enerji kaynakları bulmaları gerektiği vurgulanmıştır. Bu kaynaklar yenilenebilir (ve/veya yeşil) olmalıdır. Hidrojen ve yakıt pilleri potansiyel adaylar olmuştur. NaBH₄, enerji ve hidrojen taşıyıcı özellikleriyle ilgili bilimsel ve teknolojik çalışmalardan oluşan üçüncü dönemin başlangıç noktası olmuştur (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.6 Üçüncü Dönem (1999 – ...)

Enerji ve hidrojen taşıyıcı olan NaBH_4 ile ilgili çalışmaların tekrar başlaması enerji ve çevresel açılardan kritik bir önem taşıyordu. 1999’da Amendola vd. NaBH_4 ’ün üçüncü dönemini açmıştır. Amendola vd. A.B.D temelli “patentli kimyasal proseslerle hidrojen batarya teknolojisi üreten” bir şirkette çalışmaktadırlar. Kullanılan patentli kimyasal prosesler NaBH_4 ’ün hidrolizinden oluşmaktadır. 2000’de Amendola vd. stabilize edilmiş NaBH_4 çözeltisinden hidrojen üretimiyle ilgili bir çalışma yayınlamışlardır. Çok az miktarda katalizör varlığında yüksek hızda hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Günümüzde, hidrojen taşıyıcı olarak NaBH_4 ekonomik, çevresel ve enerjik bazı zorlukları aşmak zorundadır. Dolayısıyla NaBH_4 , hidrojen taşıyıcı özelliğinin yanı sıra enerji taşıyıcı olarak da yoğun ilgi görmektedir (Demirci ve Miele, 2008).

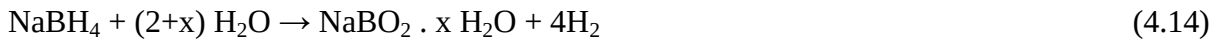
4.1.6.1 Hidrojen Taşıyıcı Olarak NaBH_4

NaBH_4 umut veren bir hidrojen depolama malzemesi olarak görülmektedir, fakat hidrojen taşıyıcı olarak bazı sorunlarla karşı karşıyadır. NaBH_4 ’ün hidroliziyle ilgili bir çalışmada Wee vd. NaBH_4 – PEMYP sisteminin yakıt pillerine alternatif bir hidrojen kaynağı olması için bu sorunların çözüme kavuşması gerektiğini belirtmiştir. Bu sorunlar katalizörün deaktivasyonu, ürünlerin işlenmesi, reaksiyon hızının kontrol edilmesi ve NaBH_4 ’ün maliyetidir. Gerçekte maliyet sorununun yanında NaBH_4 ’ün hidrojen taşıyıcı olarak gelişimini engelleyen üç ana sorun bulunmaktadır;

a) Hidroliz reaksiyonunun reaksiyon tarafından verilen ideal yolu izlememesi;



şeklinde değil, daha çok



şeklinde gerçekleşmektedir.

Reaksiyon ürünü x molekül su ile bağlanmıştır ve bu durum hidrojen depolama kapasitesini % 11’den % 4 – 7’ye düşürmektedir. Bu düşük değerleri optimize etmek için çalışmalar sürmektedir.

b) Katalizör verimliliği (reaktivite ve deaktivasyona direnç).

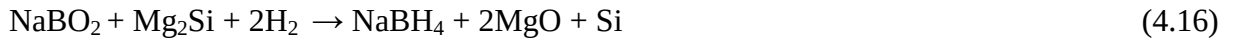
c) Ürünlerin reaksiyon sonrası işlenmesi (susuz ve kristal sulu NaBO_2). NaBH_4 tersinmez bir kimyasal bir bileşiktir. Fakat NaBO_2 ’ın NaBH_4 ’e dönüştürülebilmesi için çeşitli yollar araştırılmaktadır. Eğer bu konuda başarılı olunamazsa, NaBH_4 sürdürülebilir ya da

yenilenebilir malzeme olarak görülemeyecek ve bunun bir sonucu olarak bor kaynaklarının tükenmesi engellenemeyecektir. Bunun yanı sıra NaBO_2 'ın geri dönüştürülmesi NaBH_4 maliyetini de düşürecektir. Bu alanda çalışmalar sürmektedir. Örneğin Kojima ve Haga NaBO_2 'den NaBH_4 üretimi için birçok yöntemi incelemişlerdir;

1. NaBO_2 karışımının yüksek hidrojen basıncı altında magnezyum hidrür ile birlikte tavllanması,



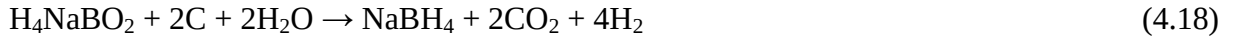
2. NaBO_2 karışımının yüksek hidrojen basıncı altında magnezyum silisid ile tavlama,



3. NaBO_2 'in kok ile reaksiyonu,



4. NaBO_2 'in metan ile reaksiyonu,



Araştırmacılar bu problemleri çözmek için çalışmalarına devam etmektedirler (Demirci ve Miele, 2008).

4.1.6.2 Enerji Taşıyıcı Olarak NaBH_4

Amendola vd. Au – Pt bazlı anot elektrokatalizör kullanan direkt borhidrür yakıt pilinin (DBYP) performansını araştırmış ve DBYP'nin oldukça ilgi çekici bir güç kaynağı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmadan itibaren, NaBH_4 'ün enerji taşıyıcı olarak değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır fakat DBYP de sorunlarla karşılaşmaktadır. Ponce de Leon vd. DBYP'nin hızlı gelişim aşamasını incelemiş, daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmasına rağmen sonuçların umut verici olduğunu belirtmişlerdir. Wee DBYP'ni incelemiş ve doğrudan metanol yakıt pilleriyle (DMYP) karşılaştırmıştır. Wee'ye göre DBYP, hücre boyutu ve yakıt tüketimi açısından DMYP'ye göre daha üstündür. Fakat toplam işletim maliyeti daha yüksektir (Demirci ve Miele, 2008).

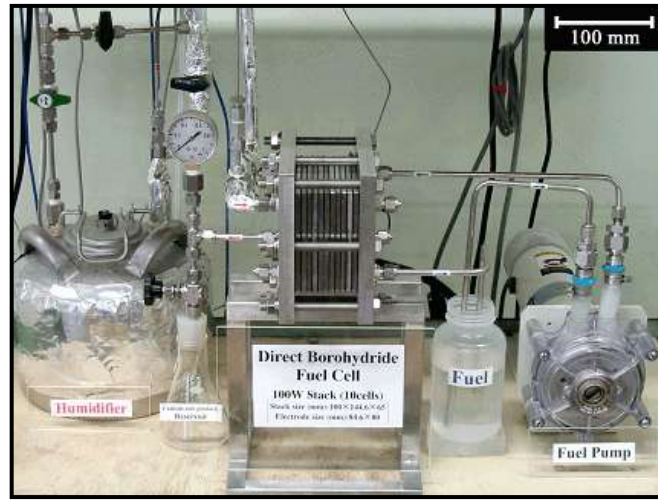
Demirci DBYP'nin karşılaştığı problemleri incelemiş ve üçünü şöyle sıralamıştır;

- NaBH_4 hidrolizinin gerçekleşmesi
- NaBH_4 kaçı
- NaBH_4 'ün yüksek maliyeti

Bu problemler daha önce Ponce de Leon ve Wee tarafından da incelenmiştir fakat Demirci

membran elektrod düzeneği (MEA) üzerine yoğunlaşmış ve potansiyel çözümler getirmeye çalışmıştır. Çözümler, Au–bazlı katalizörler, daha seçici membranlar ve daha ucuz malzemeler kullanmaktır.

NaBH_4 elektrooksidasyonu ile hidrolizi arasındaki rekabet 1960’larda bildirilmiştir. Günümüzde ise artık prototipler oluşturulmuştur ve üretilmektedir. DBYP’nin laptoplar için ilk uygulaması (Şekil 4.2). 2005’te MERIT (Materials and Energy Research Institute) tarafından gerçekleştirilmiştir (Demirci ve Miele, 2008).



Şekil 4.2 MERIT firmasının DBYP prototipi [10]

4.1.6.3 NaBH_4 Maliyeti

Wee NaBH_4 ’ü PEMYP için hidrojen taşıyıcı ve DMYP için enerji taşıyıcı olarak karşılaştırmıştır. Bu karşılaştırmalı analiz güncel teknolojileri ve NaBH_4 ’ün yüksek maliyetini temel almış, her yakıt pili türünü bu faktörlerle değerlendirmiştir. Bu iki teknoloji arasındaki rekabetin yüksek oranda NaBH_4 kaçışına dayandığını belirtmiştir. “Kaçış” hesaba katıldığında PEMYP daha avantajlı görünmesine rağmen, bu problem tamamen aşılabılırsa $6 e^-$ üreten DBYP’nin maliyeti PEMYP maliyetine çok yaklaşmaktadır. $8 e^-$ üreten DBYP ise hepsine göre daha avantajlıdır.

Wee’ye göre, NaBH_4 ’ün güncel yüksek ücreti (55 \$/kg) bor hidrürün H_2 depolama ve/veya üretim metodu olarak gelişimini ciddi şekilde kısıtlamaktadır. NaBH_4 ’den üretilen hidrojenin saf fiyatı doğal gaz reformasyonu ile üretilen hidrojenin fiyatından yaklaşık olarak 130 kat daha fazladır. Gerekli fiyat düşüşü NaBH_4 sentezi için geliştirilen yeni prosesler, seri üretim ve reaksiyon ürünü olan NaBO_2 ’ın geri dönüştürülmesi ile gerçekleştirilebilir.

Sonuç olarak NaBH_4 ’ün enerji alanındaki yüksek potansiyeli bilinmektedir. Hatta çifte

potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. İlk olarak, kütlece % 10.7 atomik hidrojen depoladığı ve hidrolizle hidrojen ürettiği için hidrojen taşıyıcı olarak kabul edilmektedir. İkinci olarak ise elektrooksidasyonu yakıt pilinde kullanılabilen $8 e^-$ ürettiği için enerji taşıyıcı olarak kabul edilmektedir. $NaBH_4$ aynı zamanda çift yönlü kullanılabilen bir yakıttır; bir PEMYP’de indirekt olarak, bir DBYP’de ise direkt yakıt olarak kullanılabilir.

Günümüzde $NaBH_4$ ile ilgili çalışmalar 1950 – 1960’ları temel almaktadır. Aradan geçen uzun zaman ise sadece uygulamaları ve küresel içeriği değiştirmiştir (Demirci ve Miele, 2008).

4.2 $NaBH_4$ ’ün Genel Özellikleri

4.2.1 $NaBH_4$ ’ün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

$NaBH_4$ en dengeli alkali metal borhidrürlerden olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada karardır. $400^\circ C$ ’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 4.1’de verilmektedir.

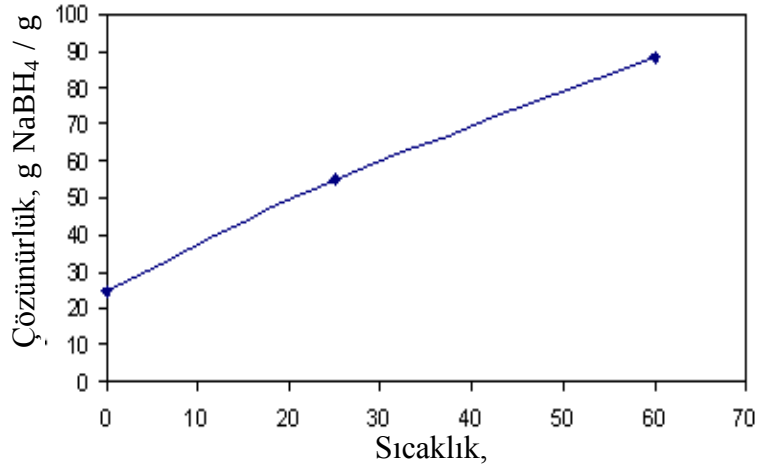
Çizelge 4.1 $NaBH_4$ ’ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

Formülü	$NaBH_4$
Molekül ağırlığı, g/mol	37.84
Teorik H_2 içeriği, % (ağırlıkça)	10.6
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik ($a=6.15 \text{ \AA}$)
Kaynama noktası, $^\circ C$	505
Bozunma sıcaklığı, $^\circ C$	315
Erime noktası, $^\circ C$ (2-6 atm H_2 basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı, $^\circ C$ (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi ($25^\circ C$), $kJ.mol^{-1}$	-188.6
Oluşum Gibbs enerjisi ($25^\circ C$), $kJ.mol^{-1}$	-123.9
Entropi, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	101.3
Isı kapasitesi ($25^\circ C$), $J.K^{-1}.h$	86.8

4.2.2 $NaBH_4$ ’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 4.2’ de $NaBH_4$ ’ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklık değerlerindeki çözünürlük değerleri verilmektedir (Schlesinger vd, 1953a).

NaBH_4 'ün 25°C 'deki çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücü sıvı amonyaktır. NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlük değerleri Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklardaki NaBH_4 'ün sudaki çözünürlüğü (Othmer, 1978)

NaBH_4 'ün çözünmediği durumlarda kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak NaBH_4 'ün her molü için iki mol su eklenmelidir. Ancak, bazı durumlarda, tetraetilamonyum borhidrit gibi organik bor hidritler oldukça kuvvetli çözünürlüğü nedeniyle daha etkili olmaktadır [11].

Çizelge 4.2 NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (Schlesinger vd, 1953a)

Çözücü	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	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

4.2.3 NaBH_4 'ün Kararlılığı

NaBH_4 , termal olarak çok karardır ve ancak vakum altında 400°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH_4 havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşça bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur.

NaBH₄'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağlı 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 çözeltisinin başlangıç pH değeri 9.6 iken hidroliz sırasında 9.9'dur (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 24°C'de NaBH₄ çözeltisinin pH değerleri [11]

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 çözeltisinin bozunma hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır (Prokopcikas vd, 1970).

$$\text{Log}_{10} t_{1/2} (\text{dak}) = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (4.20)$$

Çizelge 4.4, 25°C de NaBH₄'ün sulu çözeltilerinin hidroliz ile yarılanma süreleri ve pH değişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Çizelge 4.4 NaBH₄'ün hidroliz hızının pH ile ilişkisi (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, NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığı oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Örneğin, piridin ve dioksan çözeltilerde NaBH_4 oldukça karardır. Eser miktardaki su ile hidroliz meydana gelmekte ve bu durum kararlılığa etki etmektedir [11].

4.3 NaBH_4 'ün Üretim Yöntemleri

Bor hidrürlerin üretimi ile ilgili yapılan ilk çalışma, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşigi 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; Schlesinger ve Brown, 1940; Schlesinger vd, 1953a).

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).

4.3.1 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, 1953b).



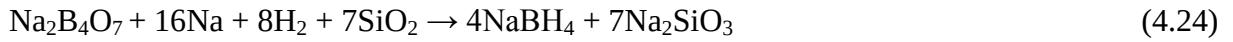
Metali Na, NaCl ve CaCl_2 tuzları karışımının elektrolizi ile üretilmektedir. NaH ise mineral yağ dispersiyonu içinde Na'un hidrojelendirilmesi ile hazırlanmaktadır. Oluşan NaH , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ reaksiyonunda kullanılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen NaBH_4 ve NaOCH_3 karışımı, mineral yağı dispersiyonunda bulunmaktadır. Karışım iki fazlı sulu NaOH – NaBH_4 – CH_3OH 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'un % 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'nın su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek H₂ açığa çıkarmaları nedeniyle su ile temasları önlenmeli ve inert gaz atmosferi altında korunmalıdırlar (Ortega vd, 2003).

4.3.2 Bayer Prosesi ile NaBH₄ Üretimi

Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. tarafından geliştirilen bu yöntemde; susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) ve metalik Na karışımının H₂ atmosferi altında 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasıyla NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışımdan NaBH₄ sıvı amonyak ile ayrılmakta ve çözeltiden amonyak buharlaştırılarak NaBH₄ 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).

4.3.3 Çeşitli Bileşiklerden NaBH₄ üretimi

4.3.3.1 Diborandan NaBH₄ Üretimi

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



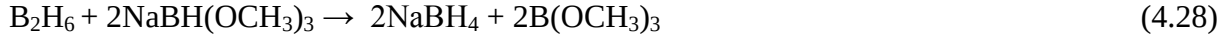
b) Sulu sodyum hidroksit (NaOH) ve diboran (B₂H₆) çözeltilisinden aşağıdaki reaksiyona göre NaBH₄ ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaB(OH)₄) elde edilmektedir (Kocakuşak vd, 1986).



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



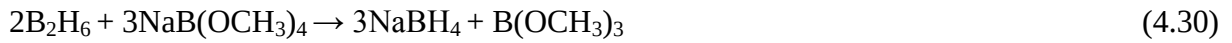
d) Diboran (B_2H_6) ve sodyum trimetoksihidroboratın ($NaBH(OCH_3)_3$) reaksiyonu ile $NaBH_4$ üretilmiştir (Schlesinger vd., 1953a).



e) Diboran (B_2H_6) ve tetrametoksiboratin ($NaOCH_3$) aşağıdaki reaksiyonu sonucunda $NaBH_4$ elde edilmiştir (Schlesinger vd., 1953a).



f) Diboran (B_2H_6) ile sodyum tetrametoksiboratin ($NaB(OCH_3)_4$) reaksiyonu sonucunda $NaBH_4$ sentezlenmiştir (Schlesinger vd., 1953a).



4.3.3.2 Borhalojenürlerden $NaBH_4$ Üretimi

a) $-70^\circ C$ ' de bor triflorürün (BF_3) dietil eter fazında sodyum hidrür (NaH) ile reaksiyonundan trifluorohidroborat ($NaHBF_3$) üretilmiştir.



Oluşan bu ara ürün oldukça saf elde edilmekte ve $200^\circ C$ ' nin üstünde bozunmaktadır. Bor triflorür (BF_3) gaz fazda $200^\circ C$ civarında sodyum hidrürle (NaH) şiddetli bir reaksiyon verse de $180-190^\circ C$ ' de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir.



istenmeyen reaksiyonun yerine;



istenen reaksiyonunun oluşabilmesi için çeşitli sodyum hidrür (NaH) aktifleştiricisi bulunmaktadır.

Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, aminoboranlar başlıca aktiveleştiricilerdir. Bu aktiveleştiriciler $NaBH_4$ 'ün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks bor hidrürün oluşmasını sağlarlar.

b) Bor triflorürlerden elde edilen başka bir üretim yönteminde; metalik Na, H_2 ve BF_3 içine atomize edilerek püskürtülmüş ve üretim sağlanmıştır.

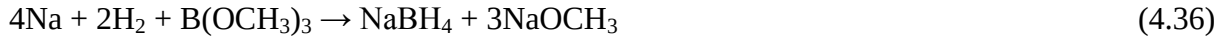


c) Bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür (NaH) ve gaz halinde bortriflorür (BF_3) verilmiş ve aşağıdaki reaksiyon sonucu NaBH_4 üretilmiştir (Kocakuşak vd, 1986).



4.3.3.3 Alkoksı Bor Bileşiklerinden ve Bor Trimetil Esterlerden NaBH_4 Üretimi

a) Metalik Na ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ karışımının H_2 atmosferi altında 250°C 'de ısıtılması ile NaBH_4 sentezlenir. Ancak dönüşüm verimi oldukça düşüktür (Schlesinger vd, 1953b).

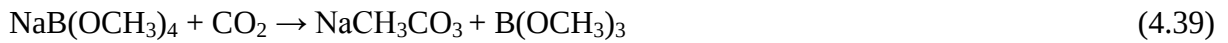
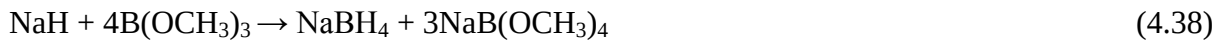


b) Sulu sodyum hidroksit (NaOH)'li ortamda NaBH_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. NaBH_4 , sulu sodyum hidroksit ve metanol karışımından, izopropanol ilavesi ile ayrılmıştır. Borhidrürün çöktürülmesi NaBH_4 doymuş ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmıştır. Saf olarak üretilmeyen borhidrürün sıvı amonyak ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir (Kocakuşak vd, 1986).

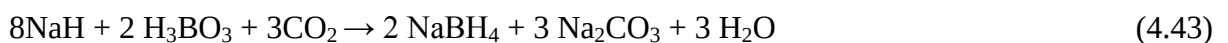
c) Diğer bir yöntemde, sodyum trimetoksihidroborat ($\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$)'ın 230°C 'de ayrışması sonucunda NaBH_4 ve sodyum tetrametoksiborat ($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$) oluşmaktadır. Sıvı amonyak ile ekstraksiyon içinde NaBH_4 çözülmesi ve geri kristalizasyonu ile ürün saflaştırılabilmektedir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



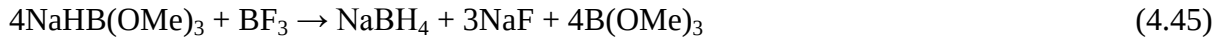
d) NaBH_4 , düşük sıcaklıklarda döngülü bir proseste tetrahidrofuran fazında hazırlanmıştır.



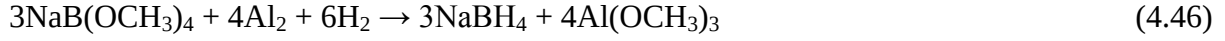
Toplam reaksiyon:



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 ($\text{NaB(OCH}_3)_4$) 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).

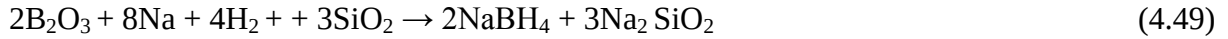


4.3.3.4 Bor Oksitten NaBH_4 Üretimi

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



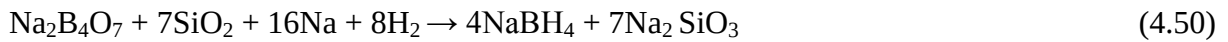
b) Bir başka yüksek sıcaklık gerektiren yöntemde; yaklaşık $350\text{--}450^\circ\text{C}$ arasında ve 4–100 atm H_2 basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir.



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).

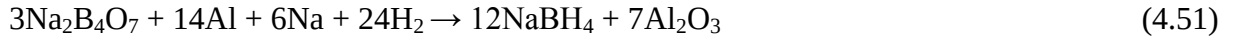
4.3.4 Bor Minerallerinden NaBH_4 Üretimi

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

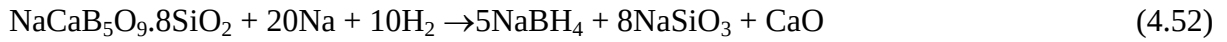


Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kuartz (SiO_2) ve metalik sodyum (Na) karışımı otoklavda H_2 basıncı altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaktadır. NaBH_4 sıvı amonyak ile ekstrakte edilerek reaksiyon ürünlerinden ayrılır. Amonyakın buharlaştırılması ile saf NaBH_4 elde edilmektedir (Schubert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



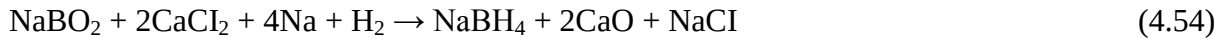
c) Bor kaynağı olarak üleksitin ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanıldığında ise; ilk olarak susuz üleksit (NaCaB_5O_9) kuvarz tozu ile bir refrakter pota içerisinde sinterlenmektedir. Elde edilen borosilikat camı Na ile H_2 basıncı altında ısıtılarak otoklavda tepkimeye sokulmaktadır. 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 ekstrakste 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., 2003a).



4.3.5 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., 2003b).



4.3.6 Elektrokimyasal Yöntemle NaBH_4 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 NaBH_4 çözeltisi elde edilmektedir (Cooper, 1973; Hale, 1990).

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler

5.1.1 Susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Deneysel çalışmalarda, reaksiyon ana hammaddesi olarak Bandırma Eti Bor Tesisleri'nden temin edilen ticari $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ETİBOR-68) ürünü kullanılmıştır. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın bileşimi ve özellikleri Çizelge 5.1' de verilmektedir.

Çizelge 5.1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın bileşimi ve özellikleri [12,13]

Formül	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Bileşim (%)	
B_2O_3	68
Na_2O	30.27
Diğer	1.73
Molekül ağırlığı (g/mol)	201.2
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	741
Sudaki Çözünürlüğü (20°C)	2.48 g/100 g H_2O

5.1.2 Sodyum Hidroksit (NaOH)

Deneysel çalışmalarda, 106462 ürün, B612662 601 Lot ve 1310-73-2 CAS numaralı Merck markalı ticari NaOH kullanılmıştır. NaOH 'ın bileşimi ve özellikleri Çizelge 5.2' de verilmektedir.

Çizelge 5.2 NaOH 'ın bileşimi ve özellikleri [14]

Formül	NaOH
Bileşim (%)	
NaOH	$\geq 97 \%$
Na_2CO_3	$\leq 1 \%$
Cl	$\leq 0.01 \%$
SO_4	$\leq 0.01 \%$
Pb gibi ağır metaller	$\leq 0.002 \%$
Al	$\leq 0.002 \%$
Fe	$\leq 0.002 \%$
Molekül ağırlığı (g/mol)	40
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	323
Sudaki Çözünürlüğü (20°C)	1090 g/ L H_2O
pH Değeri (20°C)	14 (50 g/L H_2O)

5.1.3 Sodyum Metaborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Deneysel çalışmalarda, S0251 ürün, 051K0075 Batch ve 10555-76-7 CAS numaralı Sigma Aldrich markalı, %99 saflıkta ticari $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' ın özellikleri Çizelge 5.3' te verilmektedir.

Çizelge 5.3 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' ın özellikleri [15]

Formül	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Molekül ağırlığı (g/mol)	137.8
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	323
Sudaki Çözünürlüğü (20°C)	41.9 (% ağırlık)

5.1.4 Sodyum Borhidrür (NaBH_4)

Deneysel çalışmalarda, 71320 ürün ve 16940-66-2 CAS numaralı Sigma Aldrich-Fluka markalı ticari NaBH_4 kullanılmıştır. NaBH_4 'ün bileşimi ve özellikleri Çizelge 5.4' te verilmektedir.

Çizelge 5.4 NaBH_4 'ün bileşimi ve özellikleri [15,16]

Formül	NaBH_4
Bileşim (%)	
NaBH_4	$\geq 96\%$
Ca	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Cd	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Co	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Cu	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Fe	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
K	$\leq 1000 \text{ mg/kg}$
Ni	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Pb	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Zn	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Cl^-	$\leq 5000 \text{ mg/kg}$
SO_4^{-2}	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
Molekül ağırlığı (g/mol)	37.8
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	400
Sudaki Çözünürlüğü (20°C)	Suda çözünmez, su ile reaksiyona girer.

5.2 Karakterizasyon

5.2.1 X-Işını Difraktometre Cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir (Şekil 5.1). XRD analiz parametreleri Çizelge 5.5'te verilmektedir.



Şekil 5.1 XRD cihazı

Çizelge 5.5 XRD analiz parametreleri

2 θ Difraksiyon Açısı Aralığı (2 θ °)	5-60
Adım (2 θ °)	0.01
Tarama zamanı (sn)	1.2

5.2.2 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre Cihazı (FT-IR)

Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektrofotometresinde (Şekil 5.2) incelenmiştir. FT-IR analiz parametreleri Çizelge 5.6'da verilmektedir

Çizelge 5.6 FT-IR analiz parametreleri

Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)	4000-650
Çözünürlük (cm ⁻¹)	4
Tarama Sayısı	4
Teknik	ATR



Şekil 5.2 FT-IR cihazı

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

Malzemelerin termal analizlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı (Şekil 5.3) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen analizin parametreleri Çizelge 5.7’de verilmektedir.



Şekil 5.3 DTA/TG cihazı

Çizelge 5.7 DTA/TG analiz parametreleri

Sıcaklık Aralığı (°C)	30-500
Isıtma Hızı (°C/dk)	5
Atmosfer	Azot
Kroze	Al
Numune kütlesi (mg)	5

5.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri altın (Au) ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek analiz için hazır hale getirilmişlerdir.



Şekil 5.4 SEM cihazı

5.3 Deneysel Yöntem ve Sistem

NaBH_4 yakıt pili atığı geri kazanımı deneysel çalışmalarında, atığın fiziksel hali göz önünde bulundurularak iki farklı deneysel yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak, yakıt piline beslenen yakıtın kompozisyonu ağırlıkça %5-35 NaBH_4 ve %10-30 NaOH içerecek şekilde değişmektedir (Pozio vd, 2008; Walter vd, 2008; Li vd, 2004). Bunun sonucu olarak NaBH_4 yakıt pili atığının kompozisyonu da beslenen yakıt kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir. NaBH_4 yakıt pili atığı; çözelti, heterojen karışım ya da katı olmak üzere üç farklı fiziksel halde bulunabilir. Yakıt pili çıkışında çözelti halde bulunan atıklar için hidrotermal sentez yöntemi geliştirilmişken, heterojen ve katı haldeki atıklar için katı hal reaksiyon yöntemi geliştirilmiştir.

Deneysel çalışmada atık çözeltiler alkali çözelti ($\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$) ve yan ürün (NaBO_2) olmak üzere iki fazlı olarak tanımlanmıştır. Alkali çözelti içinde çözünmüş halde bulunan NaBO_2 kristalleri geliştirilmiş olan yöntemlerde aşırı kristali gibi davranmaktadır. Bu yöntemin en önemli noktası, atıktan yan ürünün ya da alkali dengeleyici ajanın ayrılmasına gerek kalmaması ve yöntemin direkt olarak atık çözeltilerine uygulanabilir olmasıdır. Geri kazanım çalışmalarının temelinde atık çözeltisine sitokimiyetrik oranda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ilave edilerek atık tamamen NaBO_2 'a dönüştürülmüştür (Kantürk vd., 2008).

Atık çözeltileri kullanılarak NaBO₂ sentezi aşağıda verilmekte olan denklem temel alınarak gerçekleştirilmiştir.



5.3.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi çözelti halinde bulunan atık çözeltilerinin geri kazanım çalışmalarında uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda izlenen yöntem ve deneysel düzenek Şekil 5.5'te verilmektedir.

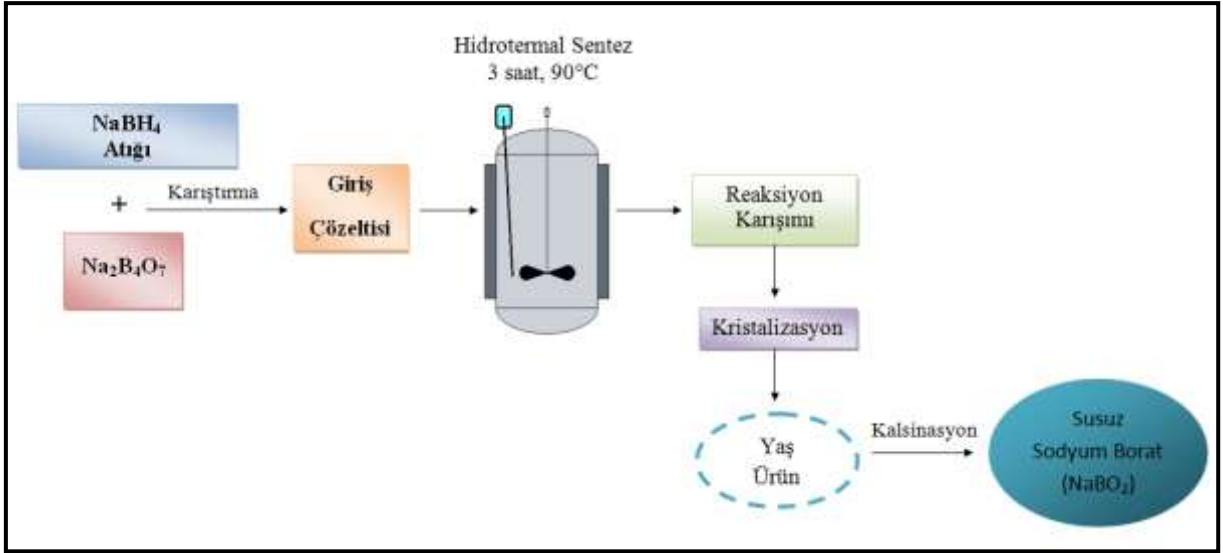
Hidrotermal sentez yönteminde; atık çözeltisinin geri kazanımına, atık konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlarda üç deney seti oluşturulmuştur. Her deney setinde üç farklı çözelti yer almaktadır. Geri kazanımı incelenen toplam 9 NaBH₄ yakıt pili atığı “(Numune numarası)SF_{SBH}(Set numarası)” şeklinde adlandırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan NaBH₄ yakıt pili atığı çözeltilerinin konsantrasyonları Çizelge 5.8'te verilmektedir.

Çizelge 5.8 Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan NaBH₄ yakıt pili atık çözeltilerinin konsantrasyonları

NaBH ₄ Atık Çözeltisi (SF _{SBH})		Konsantrasyon (%Ağırlık)								
		Set 1 SF _{SBH} (1)			Set 2 SF _{SBH} (2)			Set 3 SF _{SBH} (3)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Bileşik	NaBO ₂	9	12	18	7	11	21	11	12	20
	NaOH	10	10	10	20	20	20	30	30	30
	H ₂ O	81	78	72	73	69	59	59	58	50

Geri kazanım deneysel çalışmalarına geçilmeden önce, atık çözeltilerinin karakterizasyonu FT-IR metoduyla gerçekleştirilmiştir. Kalitatif analiz için, farklı ve bilinen konsantrasyonlarda NaBO₂ sulu çözeltileri, NaOH sulu çözeltileri ve NaBO₂-NaOH sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Kalitatif analiz ile B-O ve O-H bağlarını temsil eden absorpsiyon bant bölgeleri belirlenmiştir. Atık çözeltilerine ait FT-IR spektrumları Şekil 6.1'de verilmektedir.

Eşitlik 5.1 temel alınarak hazırlanan giriş çözeltisi cam reaktöre alınmıştır ve reaksiyon boyunca mekanik karıştırma yapılmıştır (500 rpm). Hidrotermal sentez 90°C ve 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon boyunca sıcaklık kontrolü otomatik olarak kontrol panelinden gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün çözeltisi oda sıcaklığına soğutulularak kristallerin oluşması sağlanmıştır (Kantürk vd., 2008).



Şekil 5.5 Hidrotermal sentez yöntemi deney sistemi

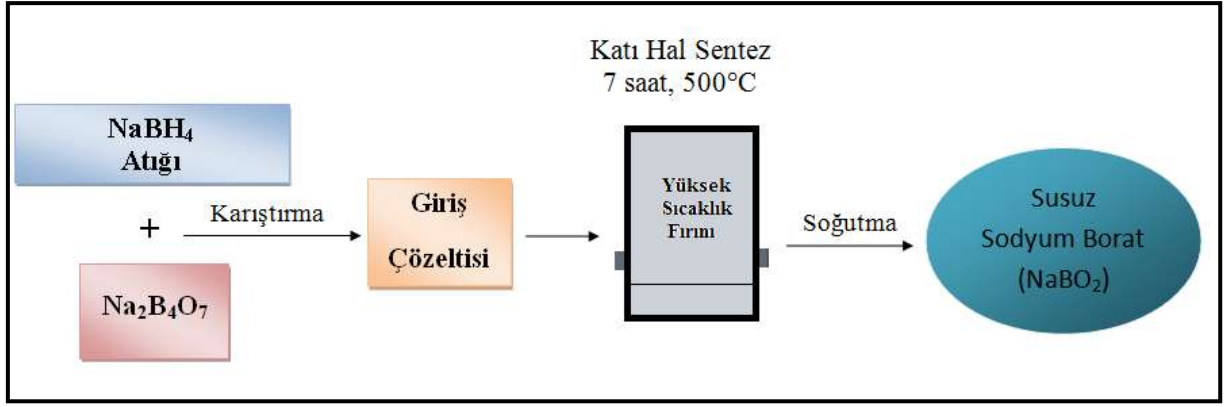
Hidrotermal sentez sonunda elde edilen toplam 9 reaksiyon ürünü “(Numune numarası)HP-SF_{SBH}(Set numarası)” şeklinde adlandırılmıştır. Elde edilen kristallerin faz özellikleri XRD analizi ile incelenmiş olup, ürünlere ait XRD paternleri Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5’te verilmektedir. Ayrıca kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.2, 6.3 ve 6.4’te özetlenmiştir. XRD analizlerinin yanı sıra reaksiyon ürün karakterizasyonu FT-IR (Şekil 6.7), DTA-TG (Şekil 6.8-6.10) ve SEM (Şekil 6.16-6.36) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürünlerine ait karakteristik sıcaklık değerleri ile bağlantılı kütle azalışları Çizelge 6.6 ‘da, DTA analizi pik noktaları maksimum sıcaklıkları ise Çizelge 6.7’de özetlenmiştir.

Reaksiyon ürünleri; kalibre edilmiş fırında, DTA-TG analizi sonuçlarına göre belirlenen sıcaklıklarda 2,5 saat boyunca kalsine edilmiş ve kuru ürünler elde edilmiştir.

Kalsinasyon sonucunda elde edilen toplam 9 kuru ürün “(Numune numarası)DP-SF_{SBH}(Set numarası)” şeklinde adlandırılmıştır. Ürünlere tekrar XRD analizleri uygulanmış ve susuz forma dönüştüğü belirlenmiştir (Şekil 6.11, 6.12 ve 6.13). Kristal fazı karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.9’da verilmektedir. Susuz numunelerin kimyasal bağ özellikleri FT-IR tekniğiyle incelenmiş, absorpsiyon bantları belirlenmiş (Şekil 6.15) ve mikro yapıları SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.16-6.36).

5.3.2 Katı Hal Sentez Yöntemi

Katı hal sentez yöntemi heterojen ve katı halde bulunan atık çözeltilerinin geri kazanım çalışmalarında uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda izlenen yöntem ve deneysel düzenek Şekil 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.6 Katı hal sentez yöntemi deney sistemi

Geri kazanım deneysel çalışmalarına geçilmeden önce, atık çözeltilerinin karakterizasyonu FT-IR metoduyla gerçekleştirilmiştir. Kalitatif analiz için, farklı ve bilinen konsantrasyonlarda katı NaBO_2 numuneleri, katı NaOH numuneleri ve katı $\text{NaBO}_2\text{-NaOH}$ numuneleri hazırlanarak B-O ve O-H bağlarının absorpsiyon bant bölgeleri belirlenmiştir. Katı atık çözeltilerine ait FT-IR spektrumları Şekil 6.2’de verilmektedir.

Geri kazanım çalışmalarının temelinde heterojen çözelti ya da katı halde bulunan atık çözeltilerine 5.1 no’lu eşitlik temel alınarak sitokiometrik oranda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ilave edildikten sonra kalibre edilmiş yüksek sıcaklık fırınında 500°C ’ de 7 saat boyunca ısıtılarak katı hal sentezi gerçekleştirilmiştir (Kantürk ve Pişkin, 2010).

Katı hal sentez yönteminde; atık çözeltisinin geri kazanımına, atık konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla, farklı konsantrasyonlarda üç deney seti oluşturulmuştur. Her deney setinde üç farklı atık çözeltisi yer almaktadır. Geri kazanımı incelenen toplam 9 yakıt pili atığı “(Numune numarası) SBH_{SF} (Set numarası)” şeklinde adlandırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık çözeltilerinin içeriği Çizelge 5.9’da verilmektedir.

Çizelge 5.9 Katı hal sentez yöntemi NaBH_4 yakıt pili atık çözeltilerinin konsantrasyonları

NaBH ₄ Atık Çözeltisi (SBH _{SF})		Konsantrasyon (%Ağırlık)								
		Set 1 SBH _{SF} (1)			Set 2 SBH _{SF} (2)			Set 3 SBH _{SF} (3)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Bileşik	NaBO ₂	27	46	56	29	48	60	33	50	58
	NaOH	10	10	10	20	20	20	30	30	30
	H ₂ O	63	44	34	51	32	20	37	20	12

Reaksiyon sonunda inert atmosferde soğutulan numunenin kristal faz özellikleri XRD tekniğiyle belirlenerek faz dönüşümleri incelenmiştir. XRD paternleri Şekil 6.37, 6.38 ve 6.39’da, kristal faz sonuçları ise Çizelge 6.12, 6.13 ve 6.14’te verilmektedir. Elde edilen ürünün kimyasal bağ özellikleri FT-IR tekniğiyle incelenmiş, absorpsiyon bantları belirlenmiş (Şekil 6.41) ve mikro yapıları SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.42-6.51) .

6. DENEYSEL SONUÇLAR

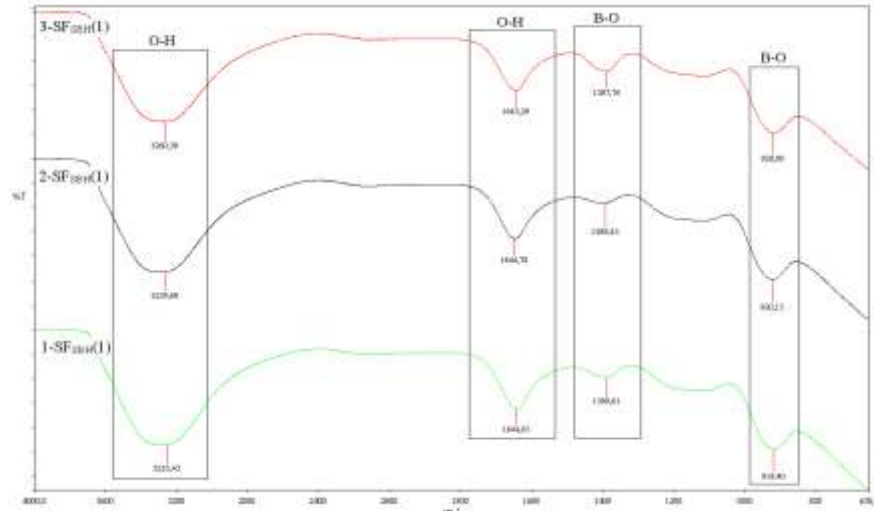
6.1 NaBH₄ Yakıt Pili Atığının Karakterizasyon Sonuçları

Deneysel çalışmalarda geri kazanımı incelenen, farklı fiziksel hal ve konsantrasyonlarda bulunan toplam 18 adet yakıt pili atığının karakterizasyonunda FT-IR tekniği kullanılmıştır. Önceden de belirtildiği gibi yakıt pili atığı; çözelti, heterojen karışım ve katı fiziksel hallerinde bulunmaktadır.

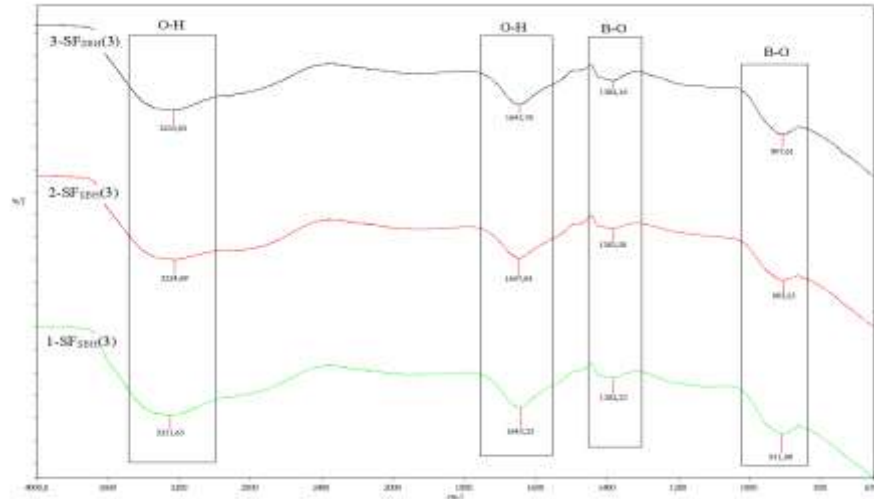
FT-IR spektrumlarında yer alan karakteristik bant bölgelerinin belirlenebilmesi için bilinen ve farklı konsantrasyonlarda atığın içeriği ile aynı olan standart numuneler hazırlanmıştır. Lambert-Beer yasası temel alınarak O-H ve B-O bantlarının dalga sayısı aralığı belirlenmiş ve yakıt pili atıklarının kimyasal bağ yapısı incelenmiştir. Çözelti atıklara ait kızılötesi bant bölgeleri ile ilişkili dalga sayısı aralıkları Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Çözeltilere ait kızılötesi bant bölgeleri ve dalga sayısı aralıkları

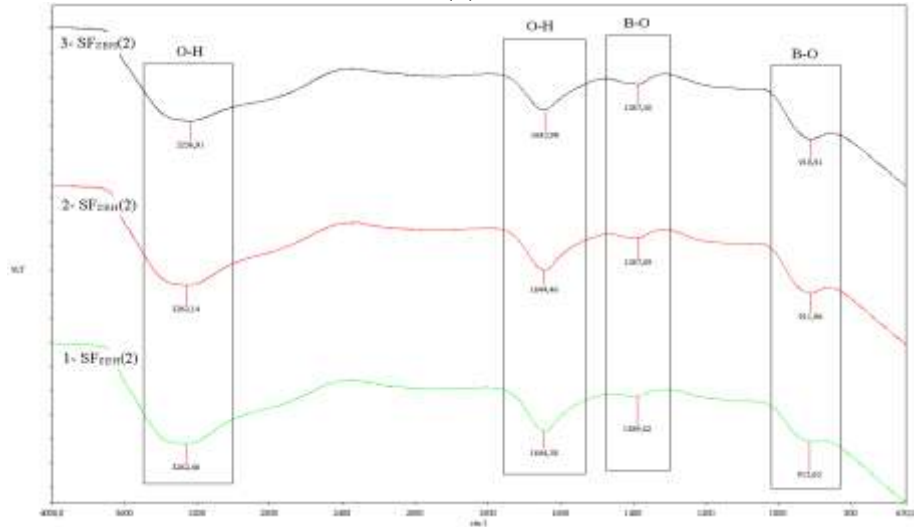
Bileşik	Bağ	Absorbans Bant Bölgeleri (cm ⁻¹)
NaBO ₂	B-O	1133.68-1145.92 ve 919.97-923.78
NaOH	O-H	1636.33-1639.59
H ₂ O	O-H	3226.04-3203.77



(a)

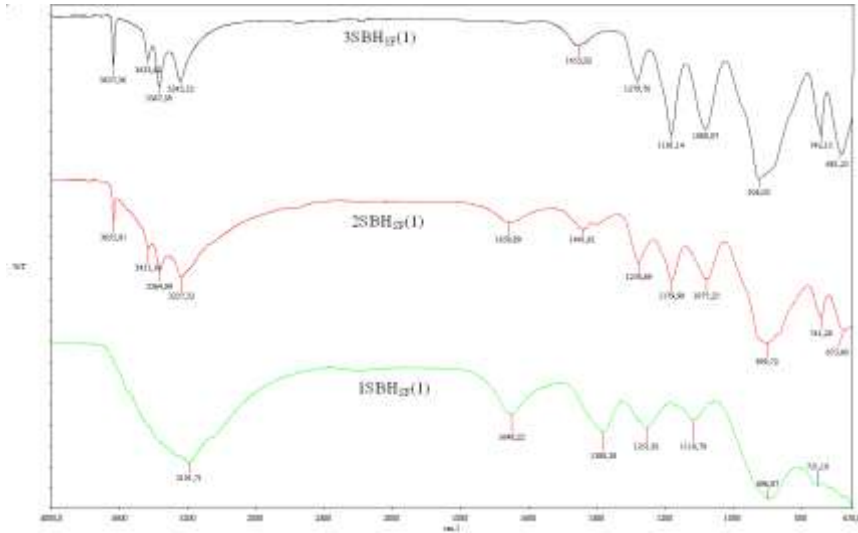


(b)

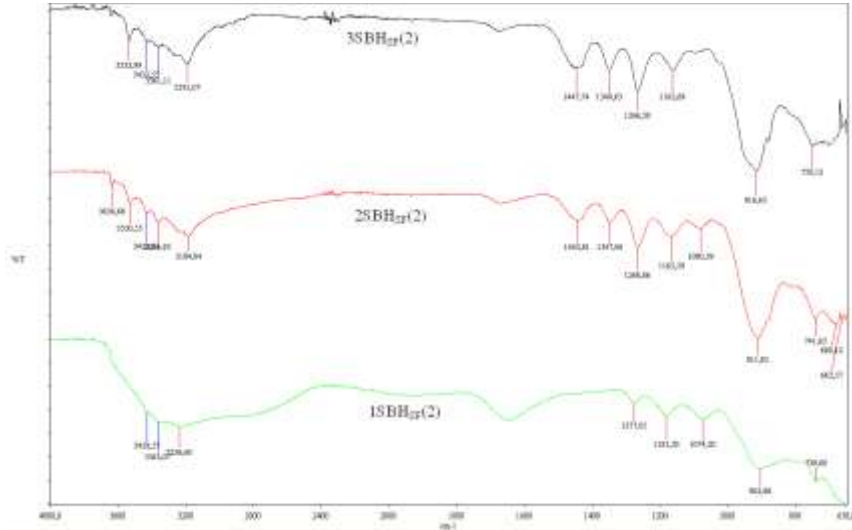


(c)

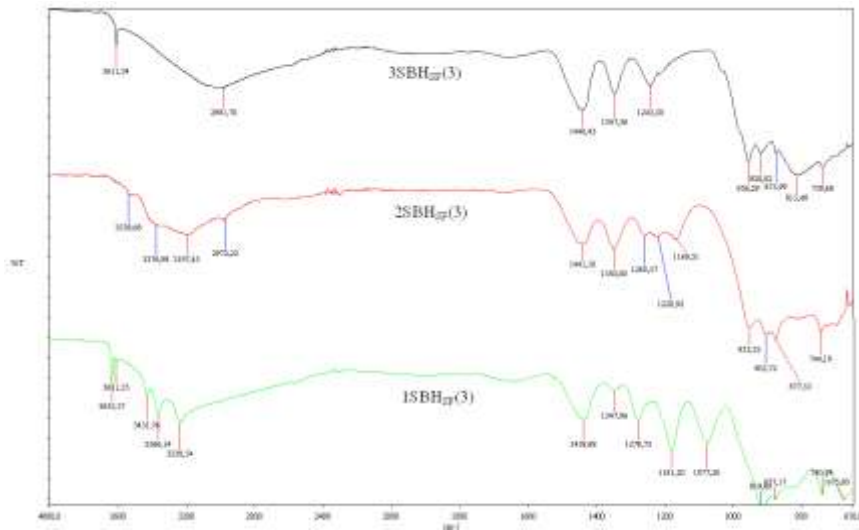
Şekil 6.1 $\text{SF}_{5\text{BH}}$ (çözelti NaBH_4 yakıt pili atıkları) FT-IR spektrumları
 (a) Deneysel Set-1 (b) Deneysel Set-2 (c) Deneysel Set-3



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.2 SBH₂F (heterojen ve katı NaBH₄ yakıt pili atıkları) FT-IR spektrumları
 (a) Deney Set-1 (b) Deney Set-2 (c) Deney Set-3

6.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin ve kalsinasyon sonucu oluşan kuru ürünlerin kristal yapıları XRD analizi (Çizelge 5.5) ve fonksiyonel grup yapıları ise FT-IR (Çizelge 5.6) analizi ile incelenmiştir. Bununla beraber reaksiyon ürünlerini termal özellikleri DTA-TG/DTG analizi (Çizelge 5.7) ile belirlenmiştir.

6.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları

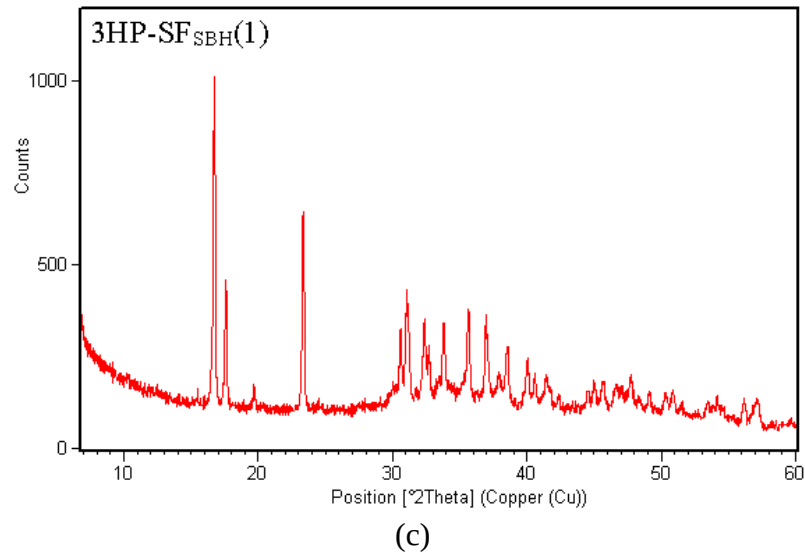
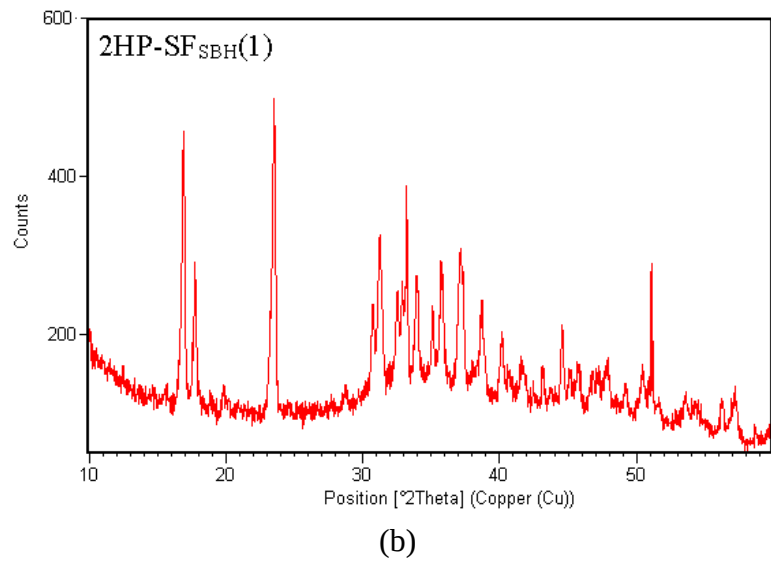
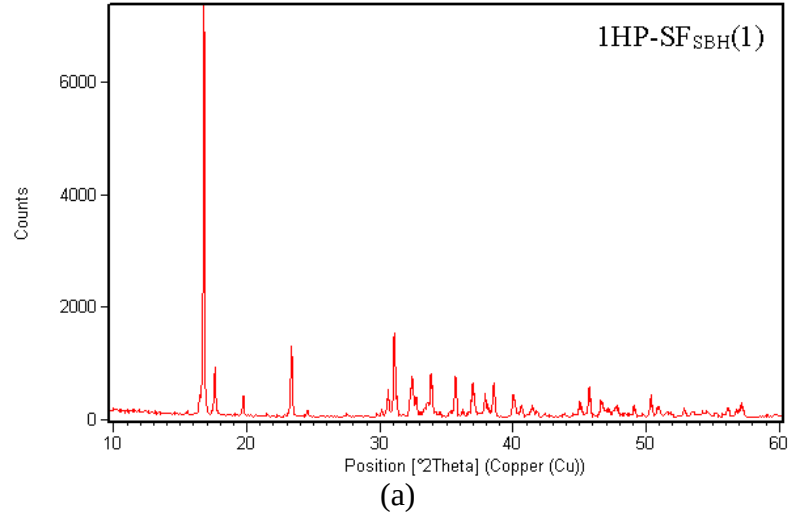
Hidrotermal sentez sonunda elde edilen kristallerin $0-60^\circ$ 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5'te verilen XRD paternlerine göre reaksiyon ürünleri genel olarak sodyum borat hidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum tetrahidroksi borat [$\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$] fazları içerdiği belirlenmiştir. Bunun yanında giriş çözeltisi içinde yer alan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'a ait herhangi bir difraksiyon piki belirlenmemiştir. Böylece, hidrotermal sentez yönteminin çözelti halinde bulunan NaBH_4 yakıt pili atıklarının geri kazanım çalışmalarında uygulanabileceği ispatlanmıştır.

Şekil 6.3'te verilmekte olan deneysel Set-1 ürünlerine ait XRD paternleri, ICSD ve ICDD veritabanları taranarak ana kristal fazın $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve ikincil fazın $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ olduğu belirlenmiştir.

00-006-0122 PDF No'lu standardına göre $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ana fazının karakteristik piklerinin 16.746° (%100), 23.391° (%65) ve 31.138° (%60) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir. Kristal yapıda buluna ikinci faz olan $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ 'in 01-080-1512 PDF No'lu standarda göre karakteristik pikler ise 16.768° (%100), 23.385° (%50) ve 17.631° (%46) 2θ difraksiyon açılarında oluşmaktadır. Deneysel Set-1 reaksiyon ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2 Deneysel Set-1 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları

Örnekler	1HP-SF _{SBH} (1)	2HP-SF _{SBH} (1)	3HP-SF _{SBH} (1)
Kristal Faz	Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit	Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit	Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit
Formül	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$
PDF No	00-006-0122 01-081-1512	00-006-0122 01-081-1512	00-006-0122 01-081-1512



Şekil 6.3 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH}(1) XRD paternleri
(a) 1. numune (b) 2. numune (c) 3. numune

Şekil 6.4'te verilmekte olan deneysel Set-2 ürünlerine ait XRD paternleri incelendiğinde, 1HP-SF_{SBH}(2) ve 3HP-SF_{SBH}(2)'de ana kristal fazın sodyum borat hidrat ($\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olduğu belirlenmiştir. ICSD ve ICDD veritabanına göre 01-076-0756 PDF No'lu standarda göre $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazının karakteristik piklerinin 31.280° (%100), 33.819° (%78.9) ve 25.722° (%71.7) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir. 2HP-SF_{SBH}(2) numunesinde ise $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ana fazının yanında $\text{Na(B(OH)}_4)$ fazını da içerdiği belirlenmiştir. 01-081-1512 PDF No'lu standarda göre $\text{Na(B(OH)}_4)$ 'in karakteristik piklerinin ise 16.768° (%100), 23.385° (%50) ve 17.631° (%46) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir. Deneysel Set-2 reaksiyon ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.3'te verilmektedir.

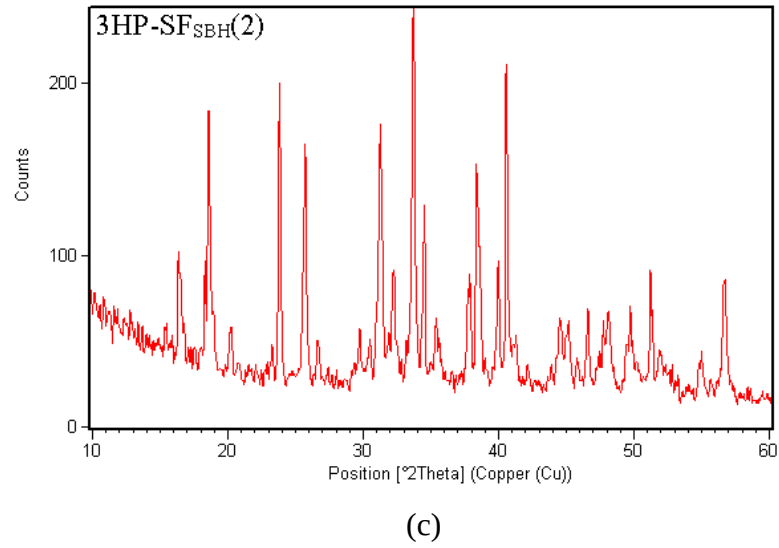
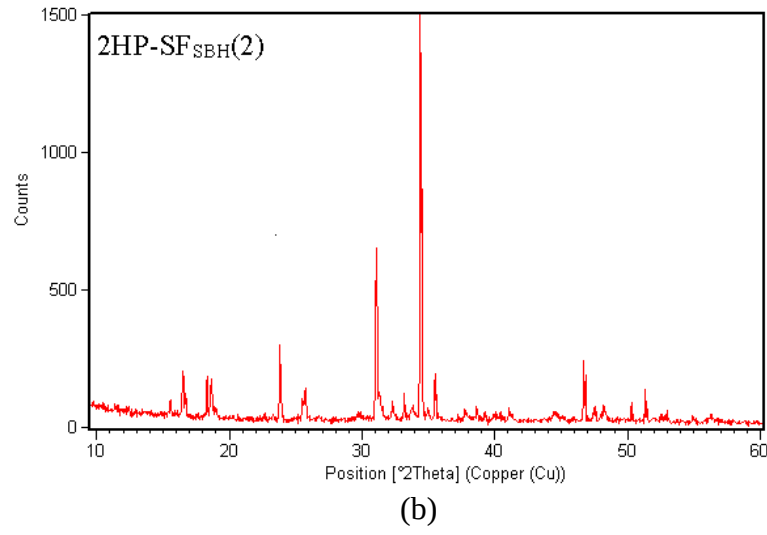
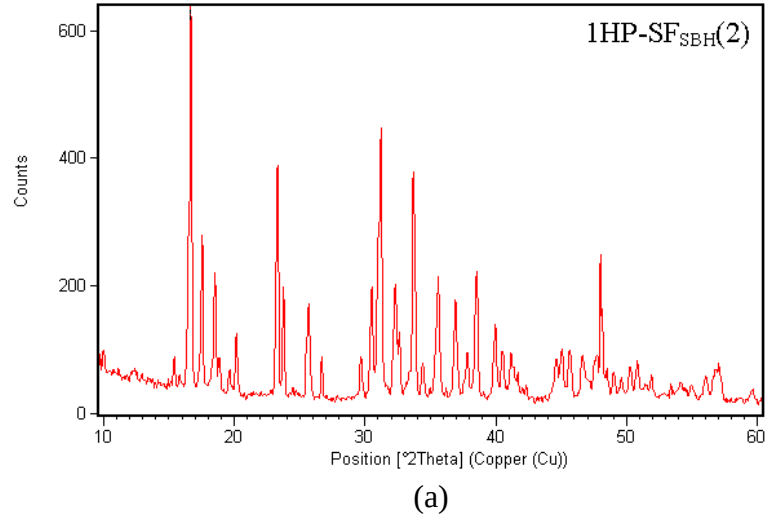
Çizelge 6.3 Deneysel Set-2 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları

Örnekler	1HP-SF _{SBH} (2)	2HP-SF _{SBH} (2)	3HP-SF _{SBH} (2)
Kristal Faz	Sodyum borat hidrat	Sodyum Bor Hidroksit Sodyum borat hidrat	Sodyum borat hidrat
Formül	$\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na(B(OH)}_4)$ $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
PDF No	01-076-0756	01-081-1512 01-076-0756	01-076-0756

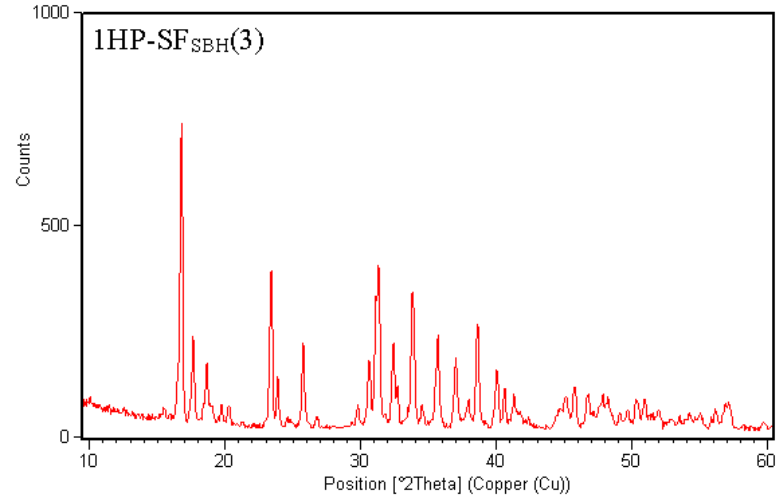
Şekil 6.5'te verilmekte olan deneysel Set-3 ürünlerine ait XRD paternleri incelendiğinde, 1HP-SF_{SBH}(2) numunesinde ana fazın $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ikincil fazın ise $\text{Na(B(OH)}_4)$; 2HP-SF_{SBH}(3) ve 3HP-SF_{SBH}(3) numunelerinde ise ana fazın yalnızca $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirlenmiştir. Deneysel set-3 reaksiyon ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.4'te verilmektedir.

Çizelge 6.4 Deneysel Set-3 reaksiyon ürünleri kristal faz karakterizasyon sonuçları

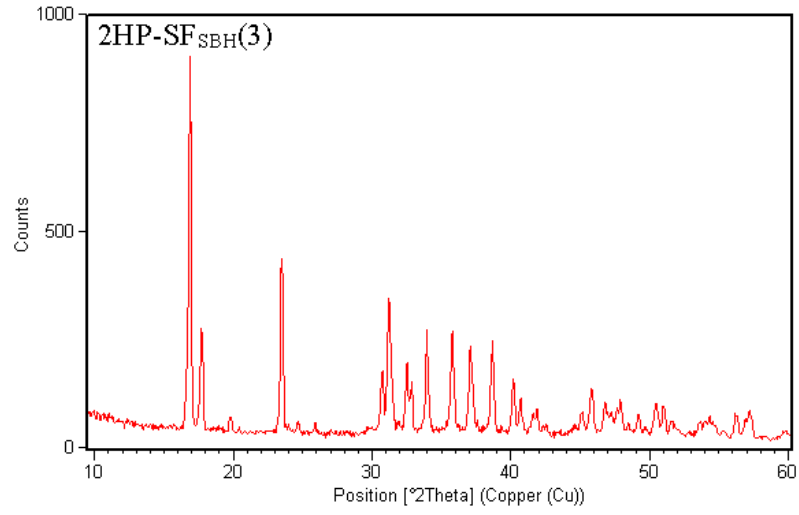
Örnekler	1HP-SF _{SBH} (3)	2HP-SF _{SBH} (3)	3HP-SF _{SBH} (3)
Kristal Faz	Sodyum Borat Hidrat Sodyum Bor Hidroksit	Sodyum Borat Hidrat	Sodyum Borat Hidrat
Formül	$\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na(B(OH)}_4)$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
PDF No	01-076-0756 01-081-1512	00-006-0122	00-006-0122



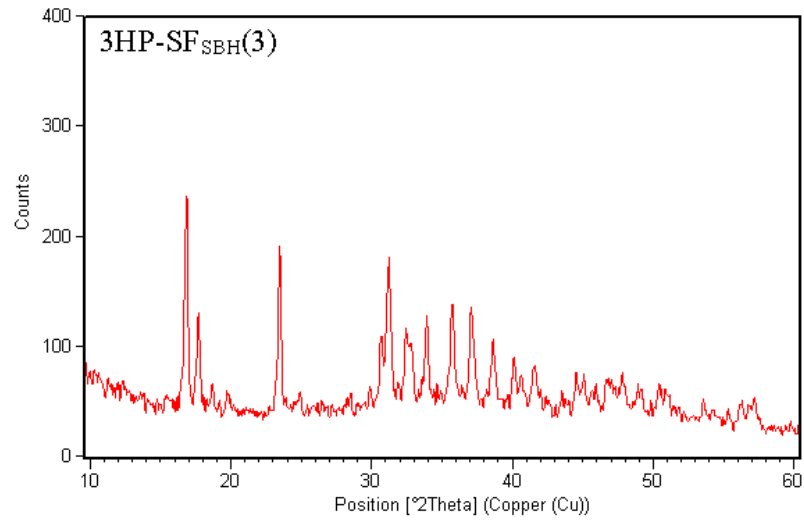
Şekil 6.4 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH}(2) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. numune (c) 3. numune



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.5 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH}(3) XRD paternleri
(a) 1. numune (b) 2. numune (c) 3. numune

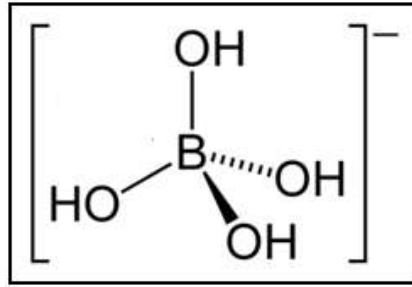
6.2.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları

Hidrotermal sentez sonucunda elde edilen reaksiyon ürününün fonksiyonel grup yapısı $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FT-IR tekniğiyle incelenmiştir. Bağ yapısı Şekil 6.6'da verilen $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ 'ın O-H ve B-O bağlarını temsil eden karakteristik kızılötesi bant bölgeleri Çizelge 6.5'te verilmektedir.

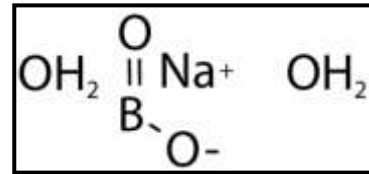
Çizelge 6.5 Hidrotermal sentez yöntemi ürünleri karakteristik kızılötesi bant bölgeleri (Pişkin, 1983)

Bant (cm^{-1})	Bağ	Bant (cm^{-1})	Bağ
3600-3000	ν (O-H)	1000-950	$\nu_{\text{as}}(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
1660-1600	δ (H-O-H)	950-850	$\nu_3(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
1400-1100	δ (B-O-H)	850-700	$\nu_3(\text{B}_{(4)}\text{-O})$ $\gamma(\text{B}_{(4)}\text{-O})$

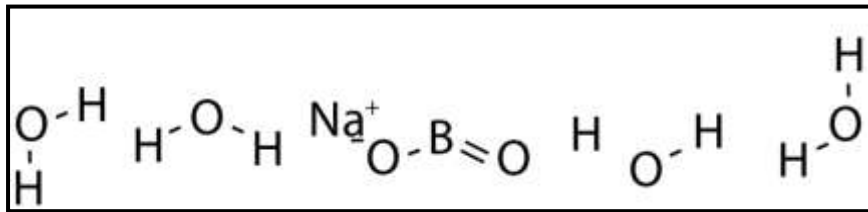
Hidrotermal sentez sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin kimyasal bağ yapıları Şekil 6.6'da verilmektedir.



(a)



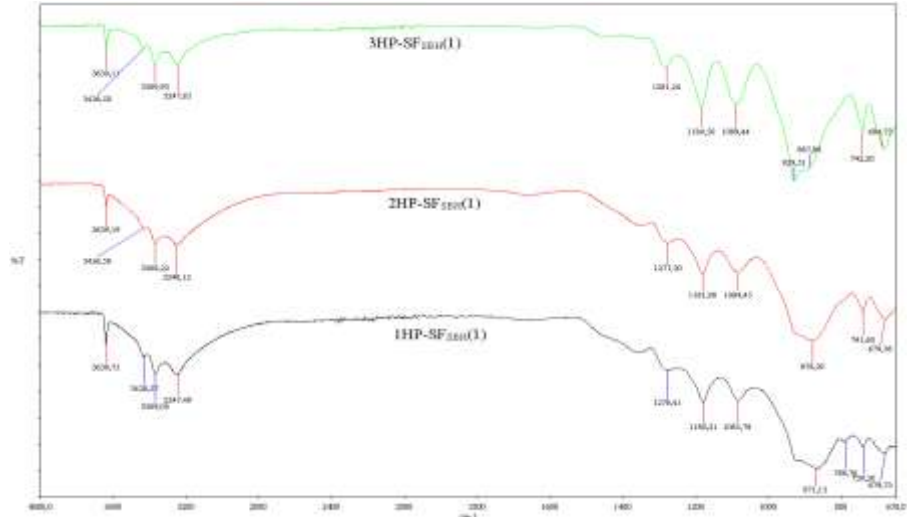
(b)



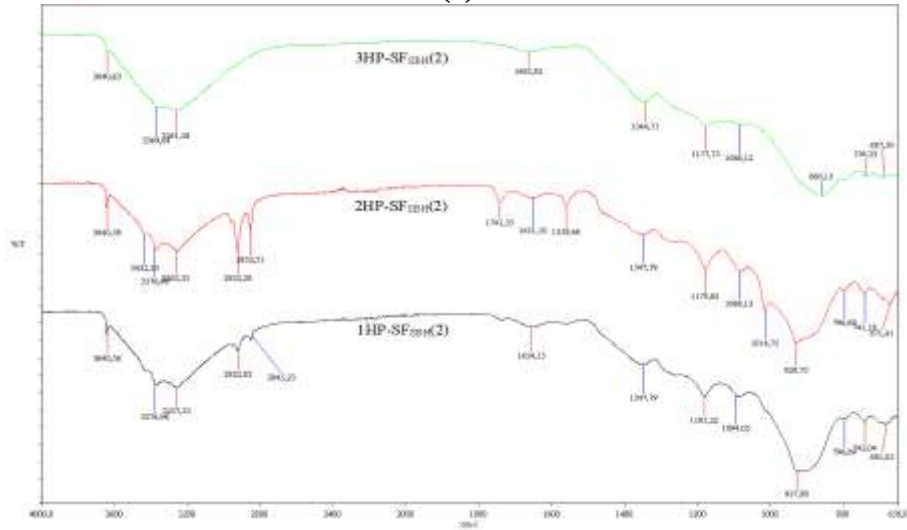
(c)

Şekil 6.6 Hidrotermal sentez sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin kimyasal bağ yapıları

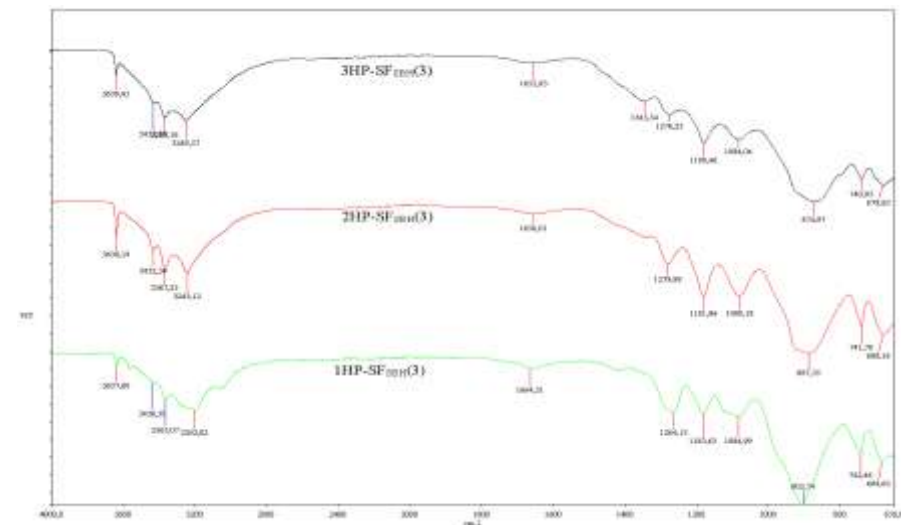
(a) $\text{Na}(\text{B}(\text{OH})_4)$ [16] (b) $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17] (c) $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17]



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.7 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH} FT-IR spektrumları
 (a) Deneyisel Set-1 (b) Deneyisel Set-2 (c) Deneyisel Set-3

6.2.3 Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin DTA-TG /DTG Analiz

Sonuçları

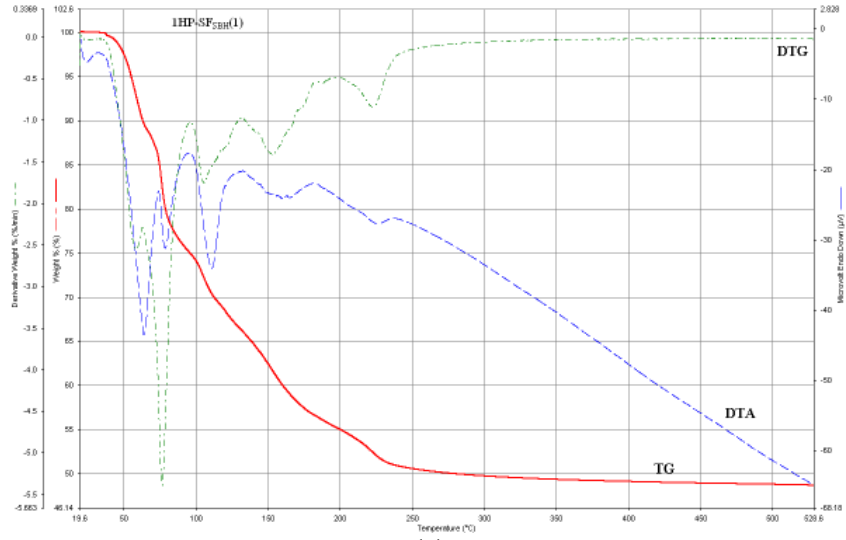
Azot atmosferi, 5°C/dak ısıtma hızıyla 30-500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal analiz sonuçlarına göre reaksiyon ürününün termal bozunma reaksiyonlarının karakteristik sıcaklıkları ve bunlarla ilişkili kütle değişimleri belirlenmiştir. Numunelere ait DTA-TG/DTG eğrilerini içeren grafikler Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10'da verilmektedir. TG/DTG eğrilerinden reaksiyon ürününün 400-450°C' ye ısıtıldığında yapısındaki tüm kapiler ve serbest su, serbest kristal suyu ve (OH)⁻¹ gruplarının tamamen uzaklaştığı ve susuz forma dönüştüğü belirlenmiştir. TG/DTG ve DTA eğrileri temel alınarak belirlenmiş olan termal analiz verileri sırasıyla Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7'de verilmektedir.

Çizelge 6.6 Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin karakteristik sıcaklık değerleri ve kütle azalışları

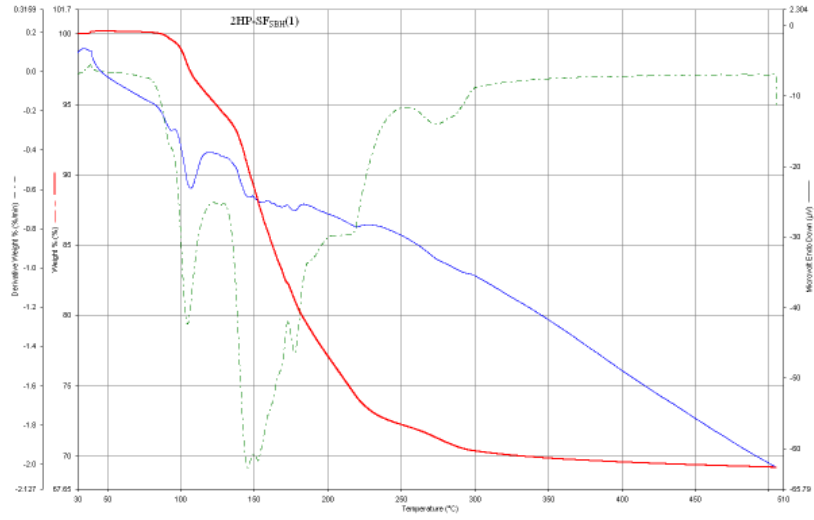
Deney Set -1									
DTG	1HP-SF _{SBH} (1)			2HP-SF _{SBH} (1)			3HP-SF _{SBH} (1)		
	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)
1	36.71	63.52	10.09	73.47	127.04	5.52	35.20	60.06	3.34
2	63.52	95.88	14.80	127.04	173.15	12.38	60.06	95.97	1.94
3	95.88	131.47	8.71	173.15	186.32	2.91	95.97	145.70	15.50
4	131.47	187.41	10.14	186.32	250.00	7.09	145.70	263.57	10.91
5	187.41	400.52	7.00	250.00	449.80	2.86	263.57	450.03	3.07
Deney Set -2									
DTG	1HP-SF _{SBH} (2)			2HP-SF _{SBH} (2)			3HP-SF _{SBH} (2)		
	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)
1	33.41	66.82	9.98	39.3	92.89	21.36	35.06	94.86	18.66
2	66.82	86.78	1.08	92.89	111.06	5.27	94.86	122.68	7.17
3	86.78	146.19	16.69	111.06	125.59	2.94	122.68	213.55	15.90
4	146.19	202.81	5.81	125.59	183.27	12.75	213.55	399.93	5.42
5	202.81	450.00	7.43	183.27	215.06	2.56	-	-	-
6	-	-	-	215.06	399.91	4.49	-	-	-
Deney Set -3									
DTG	1HP-SF _{SBH} (3)			2HP-SF _{SBH} (3)			3HP-SF _{SBH} (3)		
	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	m (%)
1	35.15	76.13	12.75	60.52	128.41	9.96	38.65	62.83	0.39
2	76.13	139.43	18.29	128.41	224.99	16.72	62.83	114.93	4.75
3	139.43	202.72	7.91	224.99	400.39	6.93	114.93	216.33	19.88
4	202.72	268.29	5.49	-	-	-	216.33	400.07	7.17
5	268.29	400.34	2.33	-	-	-	-	-	-

Çizelge 6.7 Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin karakteristik sıcaklık değerleri ve kütle azalışları

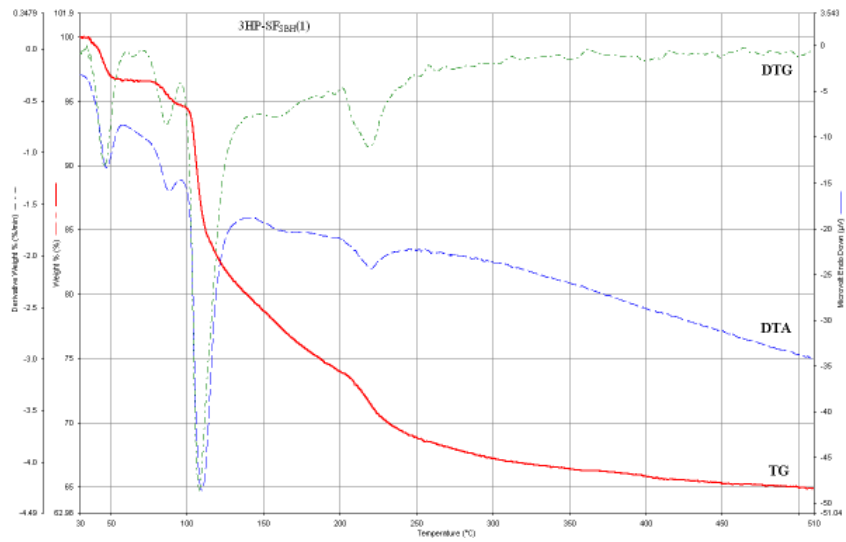
Deneysel Set -1			
DTA	1HP-SF _{SBH} (1)	2HP-SF _{SBH} (1)	3HP-SF _{SBH} (1)
	T _m (°C)	T _m (°C)	T _m (°C)
1	63.86	107.05	47.39
2	78.61	145.15	88.53
3	110.88	177.55	109.76
4	149.61	219.60	220.79
5	222.91	-	-
Deneysel Set -2			
DTA	1HP-SF _{SBH} (2)	2HP-SF _{SBH} (2)	3HP-SF _{SBH} (2)
	T _m (°C)	T _m (°C)	T _m (°C)
1	45.81	66.24	78.42
2	76.58	104.43	109.20
3	108.24	111.61	142.41
4	-	148.00	237.18
5	241.00	159.46	-
6	-	228.85	-
Deneysel Set -3			
DTA	1HP-SF _{SBH} (3)	2HP-SF _{SBH} (3)	3HP-SF _{SBH} (3)
	T _m (°C)	T _m (°C)	T _m (°C)
1	44.26	111.79	50.97
2	110.29	145.02	109.28
3	-	293.60	132.32
4	238.69	-	285.22
5	293.34	-	-



(a)

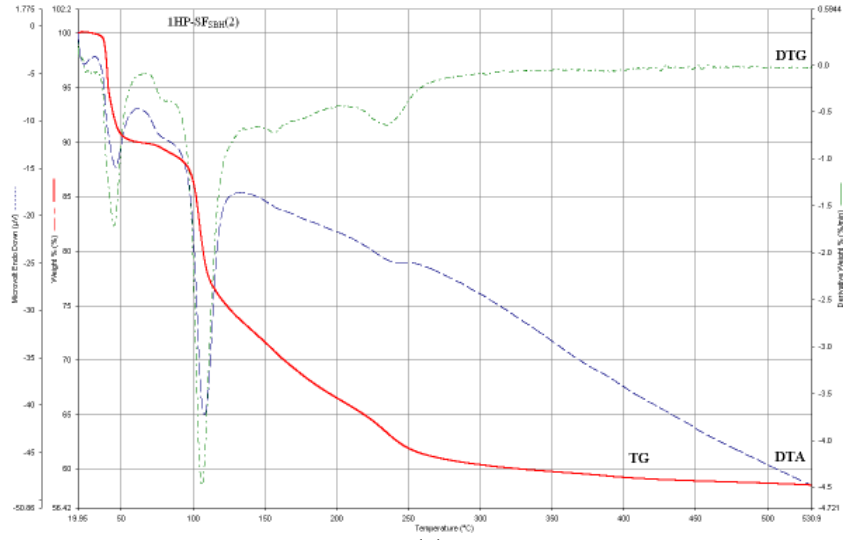


(b)

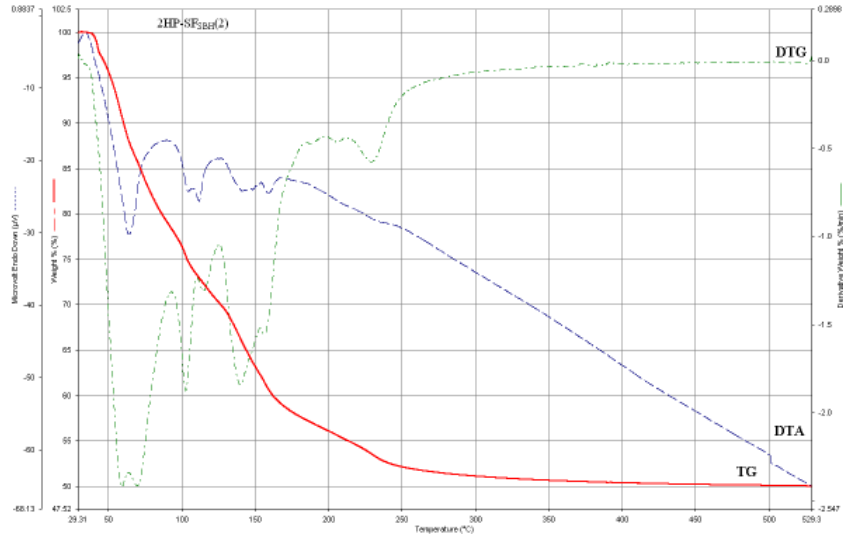


(c)

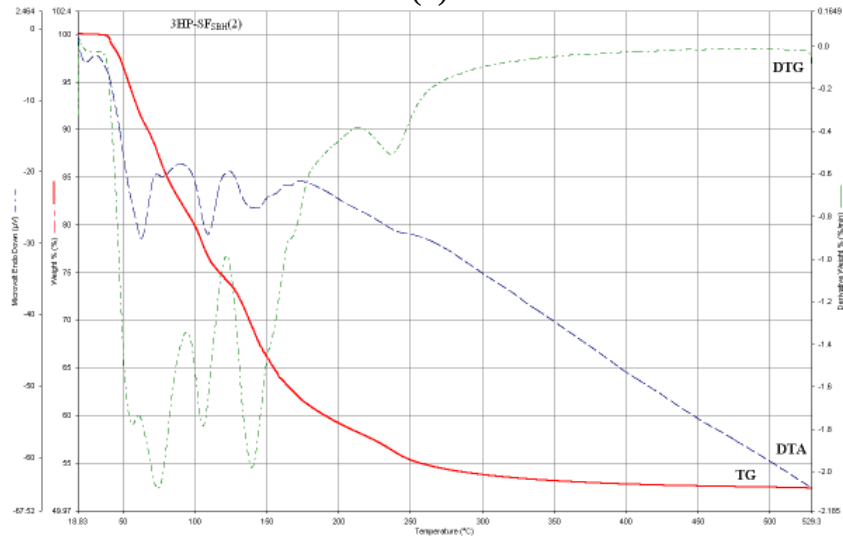
Şekil 6.8 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH}(1) termal analiz sonuçları
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. Numune



(a)

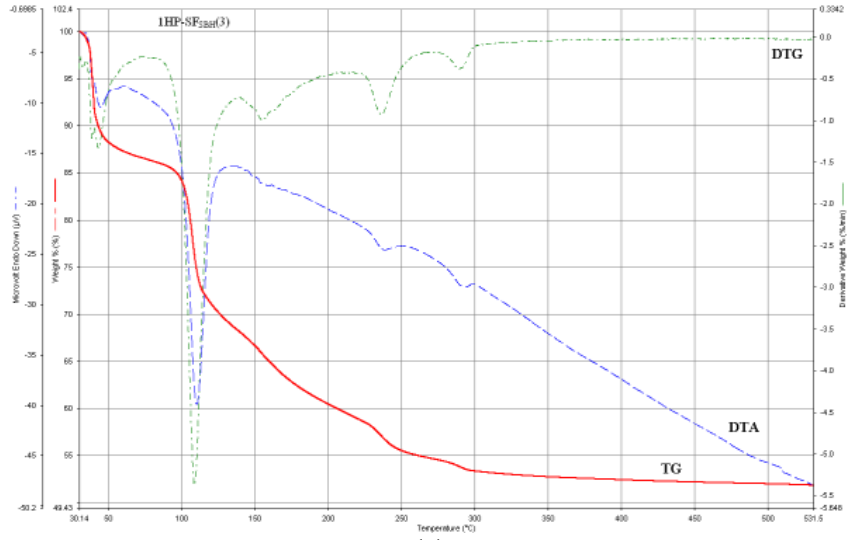


(b)

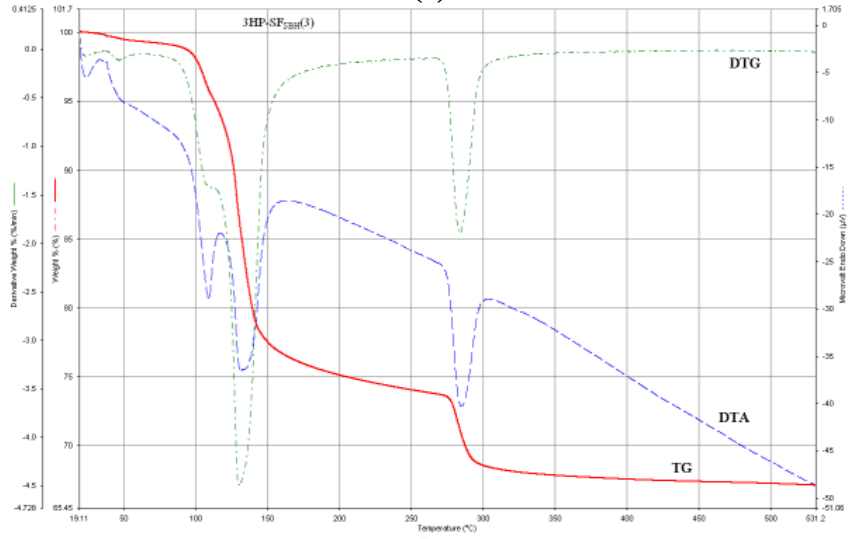


(c)

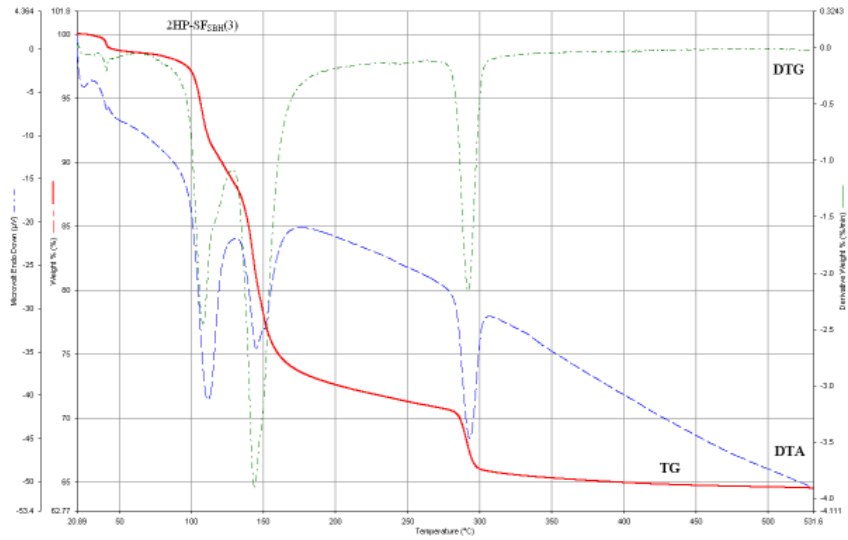
Şekil 6.9 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF₅BH(2) termal analiz sonuçları
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.10 Hidrotermal sentez yöntemi HP-SF_{SBH}(3) termal analiz sonuçları
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune

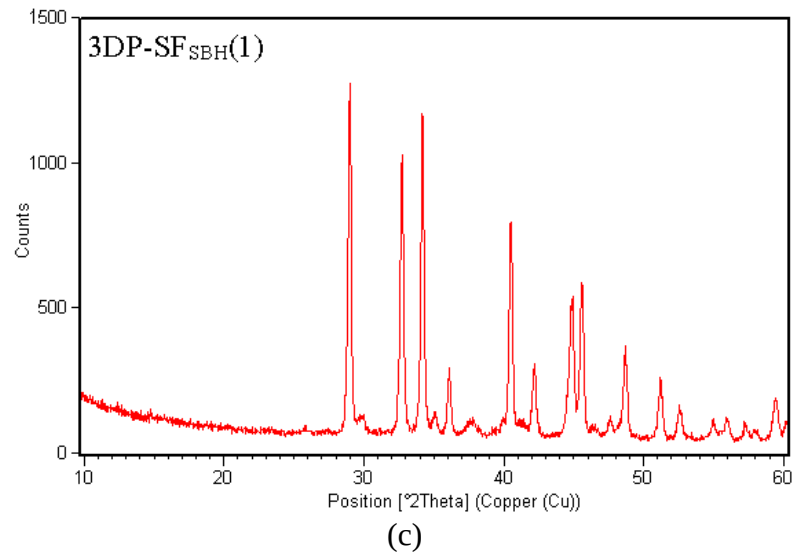
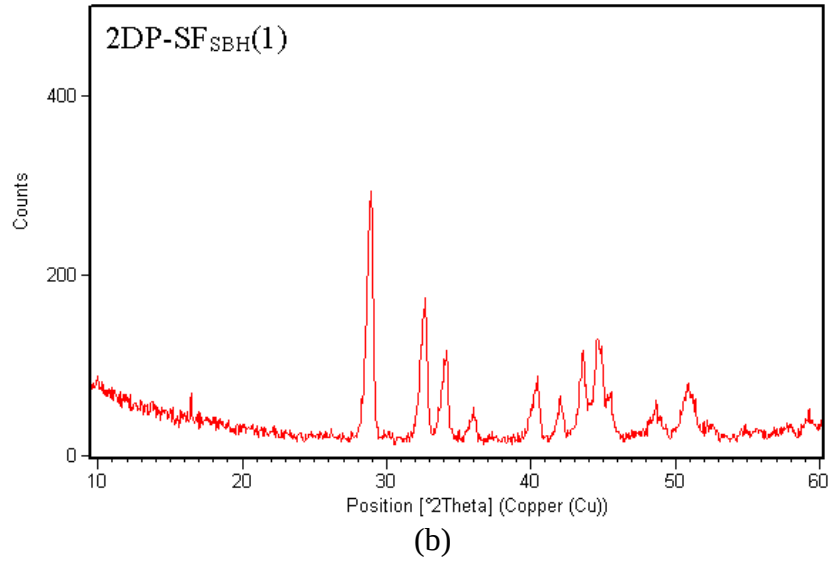
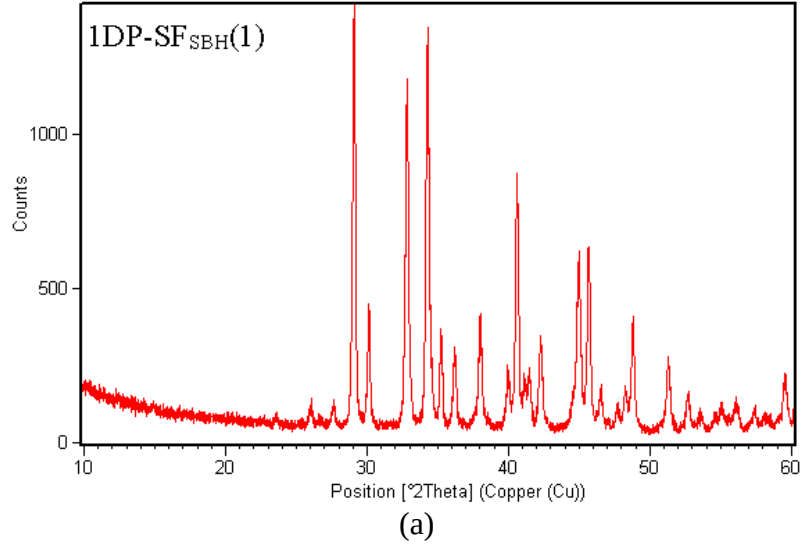
6.2.4 Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen kristaller öncelikle DTA-TG/DTG analizi gerçekleştirilerek kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi hedeflenmiştir. XRD analiz verileri (Çizelge 6.8) incelendiğinde her sete ait tüm numunelerin susuz forma dönüştüğü sıcaklığın 400-450°C aralığında olduğu belirlenmiştir. Kalibreli fırında gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonunda inert atmosferde soğutulan numunelerin 0-60° 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi yapılmıştır. Üç farklı setteki her numune için (Şekil 6.11, 6.12 ve 6.13) verilen XRD paternlerine göre reaksiyon ürününün tamamen NaBO₂'a dönüştüğü belirlenmiştir. Tüm reaksiyon ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.8'de verilmektedir.

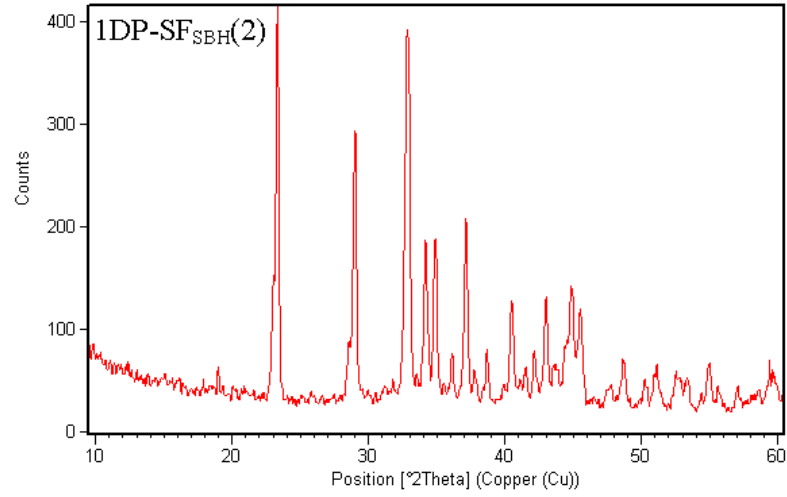
Şekil 6.11, 6.12 ve 6.13'te verilmekte olan deneysel Set 1,2 ve 3 ürünlerine ait XRD paternleri incelendiğinde 01-076-0750 PDF No'lu standart ile tamamen eşleştikleri belirlenmiştir. ICSD veritabanına göre NaBO₂ kristallerinin karakteristik piklerinin 29.04° (%100), 32.70° (%88) ve 44.86° (%50) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir.

Çizelge 6.8 Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin XRD analiz sonuçları

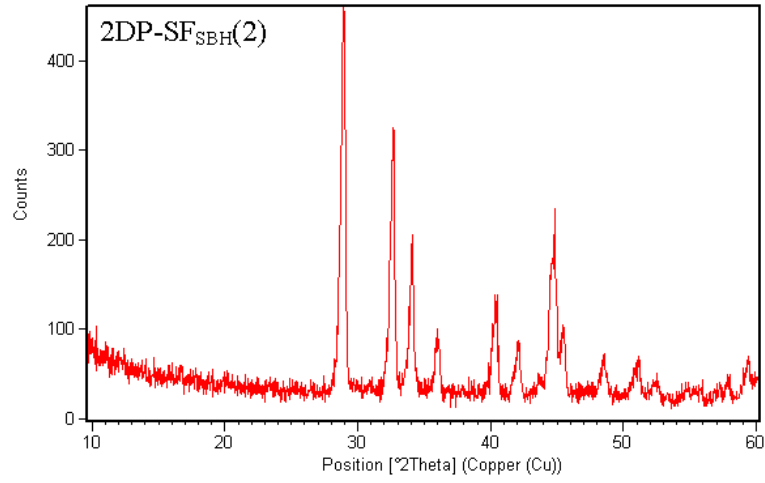
Deneysel Set -1			
Örnekler	1HP-SF _{SBH} (1)	2HP-SF _{SBH} (1)	3HP-SF _{SBH} (1)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	01-076-0750	01-076-0750	01-076-0750
Deneysel Set -2			
Örnekler	1HP-SF _{SBH} (2)	2HP-SF _{SBH} (2)	3HP-SF _{SBH} (2)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	01-076-0750	01-076-0750	01-076-0750
Deneysel Set -3			
Örnekler	1HP-SF _{SBH} (3)	2HP-SF _{SBH} (3)	3HP-SF _{SBH} (3)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	01-076-0750	01-076-0750	01-076-0750



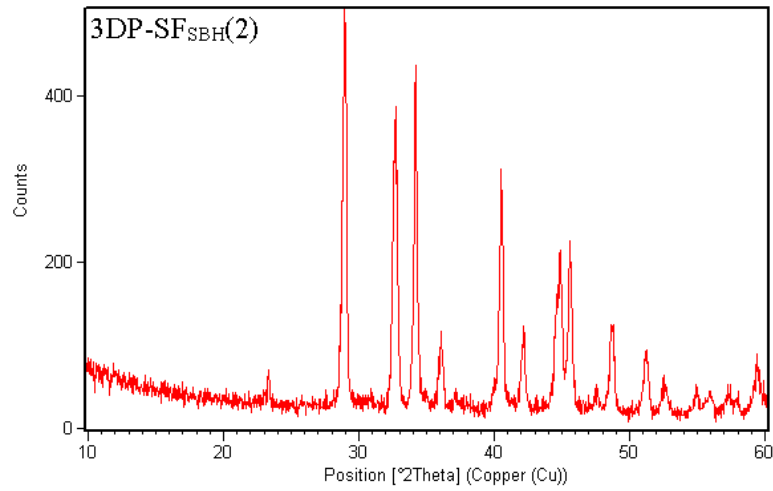
Şekil 6.11 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF_{SBH}(1) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune



(a)

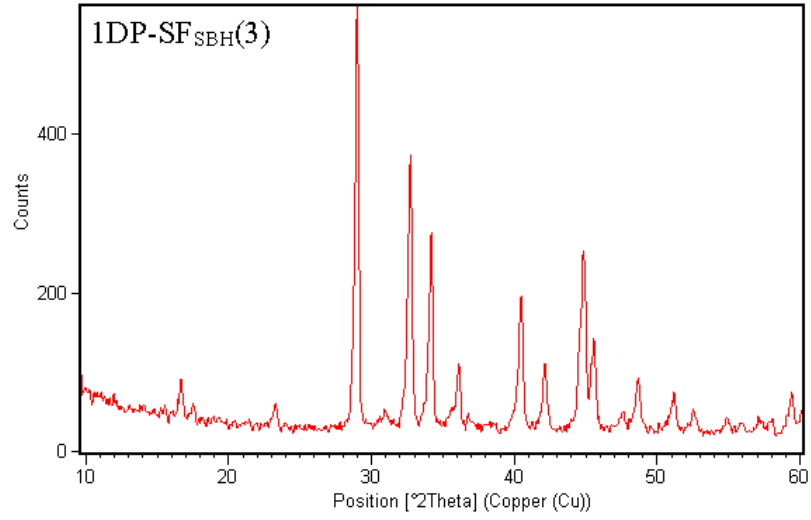


(b)

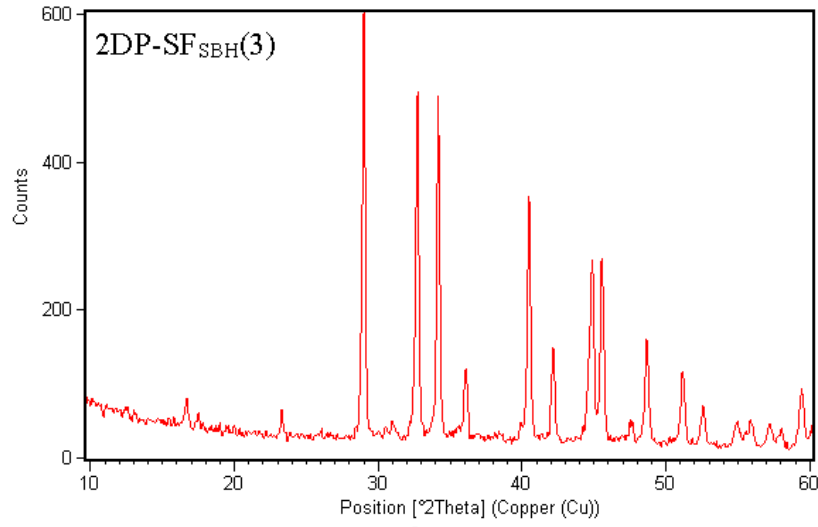


(c)

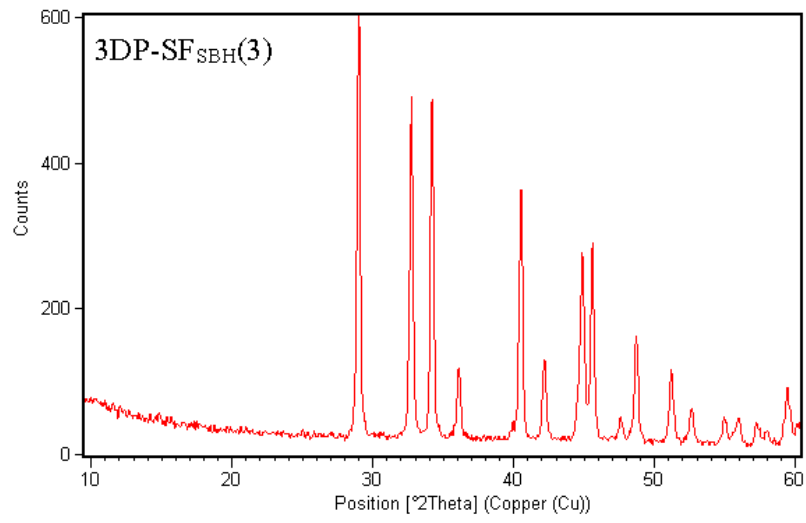
Şekil 6.12 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF_{SBH}(2) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune



(a)



(b)

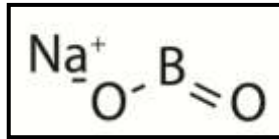


(c)

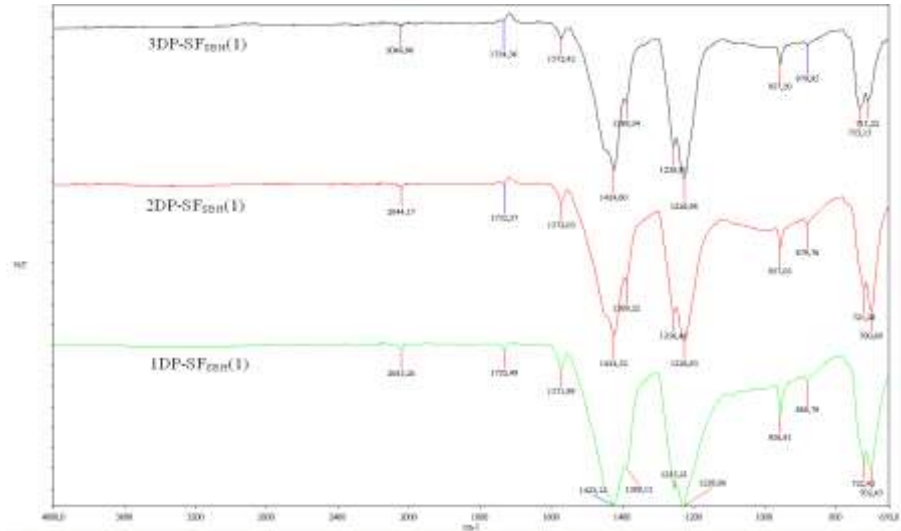
Şekil 6.13 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF_{SBH}(3) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. Numune

6.2.5 Hidrotermal Sentez Yöntemi Kuru Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları

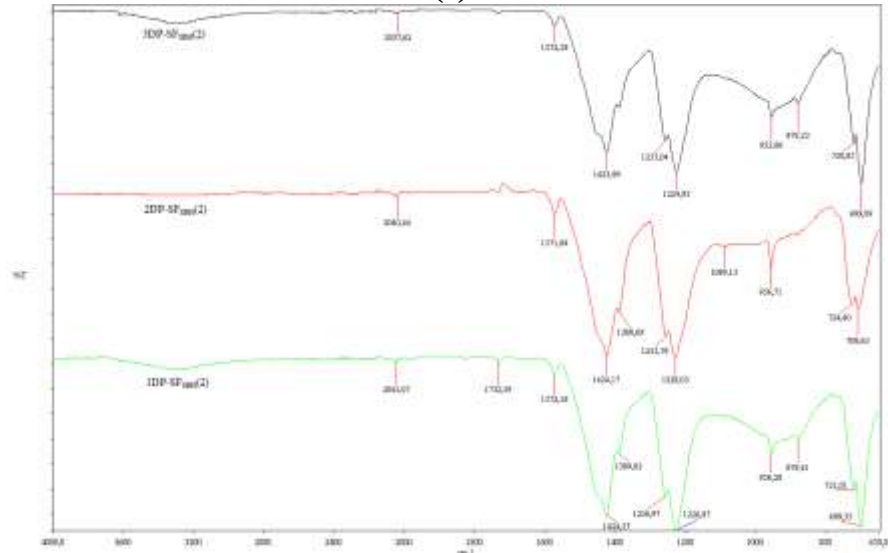
Reaksiyon ürünlerinin kalsinasyon işleminden sonra kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.15'te verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde $(OH)^{-1}$ gruplarını temsil eden kızılötesi bant bölgelerinin oluşmadığı belirlenmiştir. Standart $NaBO_2$ 'ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde aynı dalga sayısı aralığında benzer absorpsiyon piklerinin elde edildiği gözlemlenmiştir (Kantürk ve Pişkin, 2010). $NaBO_2$ 'ın molekül yapısı Şekil 6.14'te verilmektedir.



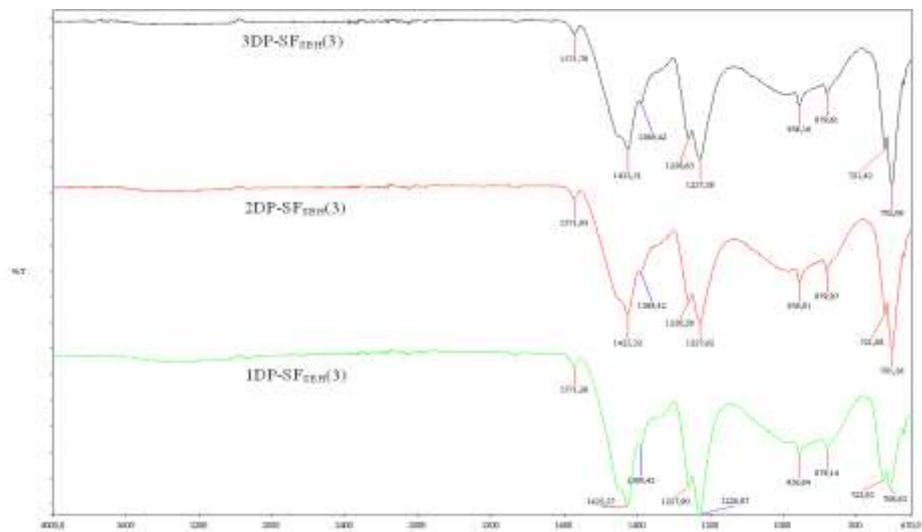
Şekil 6.14 Susuz sodyum metaborat molekül yapısı [17]



(a)



(b)

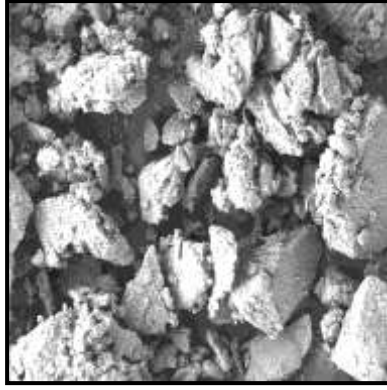


(c)

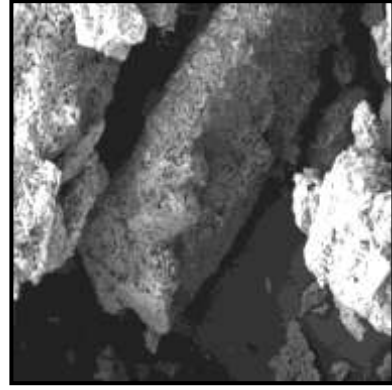
Şekil 6.15 Hidrotermal sentez yöntemi DP-SF_{SBH} FT-IR spektrumları
(a) Deneysel Set-1 (b) Deneysel Set-2 (c) Deneysel Set-3

6.2.6 Hidrotermal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin ve Kuru Ürünlerinin SEM Görüntüleri

Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerin mikro yapıları SEM analizi kullanılarak incelenmiştir. 50 ve 350 kat büyütme oranlarına ait görüntüler aşağıda verilmektedir (Şekil 6.16-6.21, Şekil 6.23-6.28 ve Şekil 6.30-6.35). Görüntülerde daha açık renkli bölgeler ürün (NaBO_2) kristallerini göstermektedir. Reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerin parçacık boyutu dağılımının belirlenebilmesi için, 150 kat büyütme oranında her numunede farklı 6 parçacık seçilmiş ve boyutları ölçülmüştür. Boyut dağılımı grafikleri Şekil 6.22, Şekil 6.29 ve Şekil 6.36'da verilmektedir.

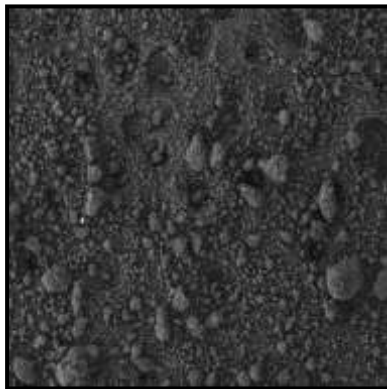


(a)

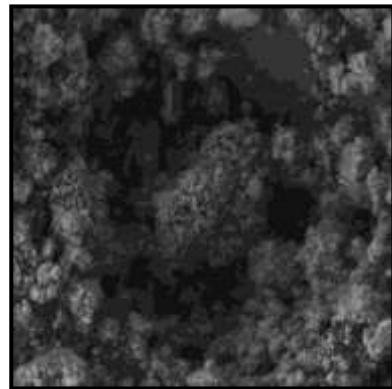


(b)

Şekil 6.16 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

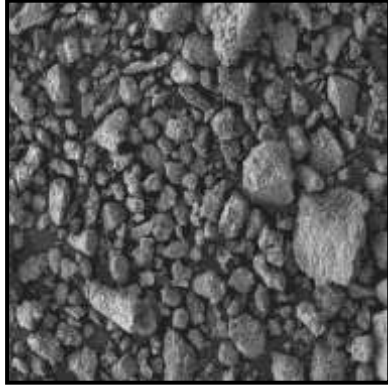


(a)

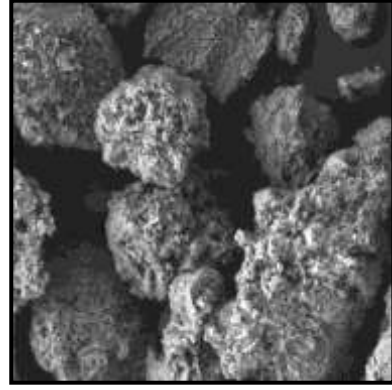


(b)

Şekil 6.17 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

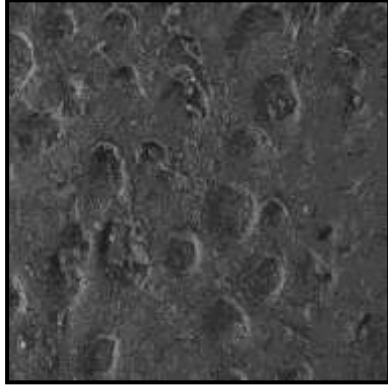


(a)

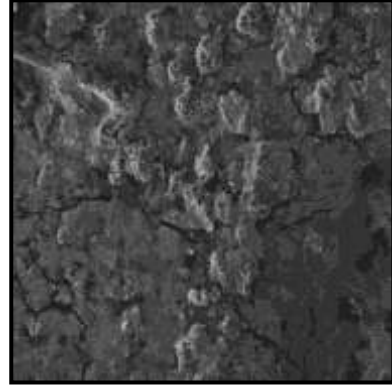


(b)

Şekil 6.18 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

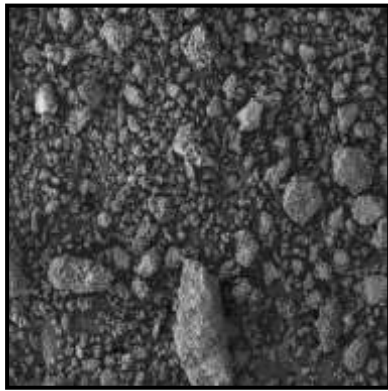


(a)

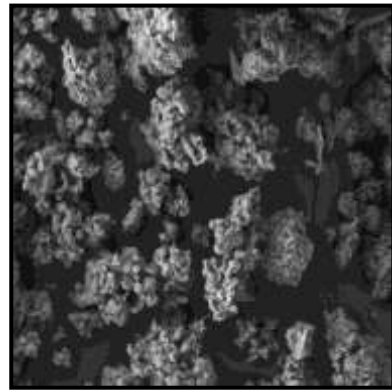


(b)

Şekil 6.19 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

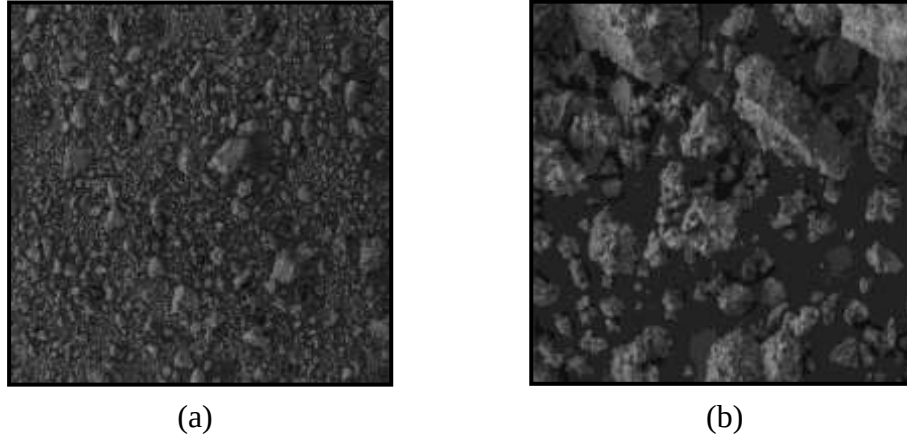


(a)



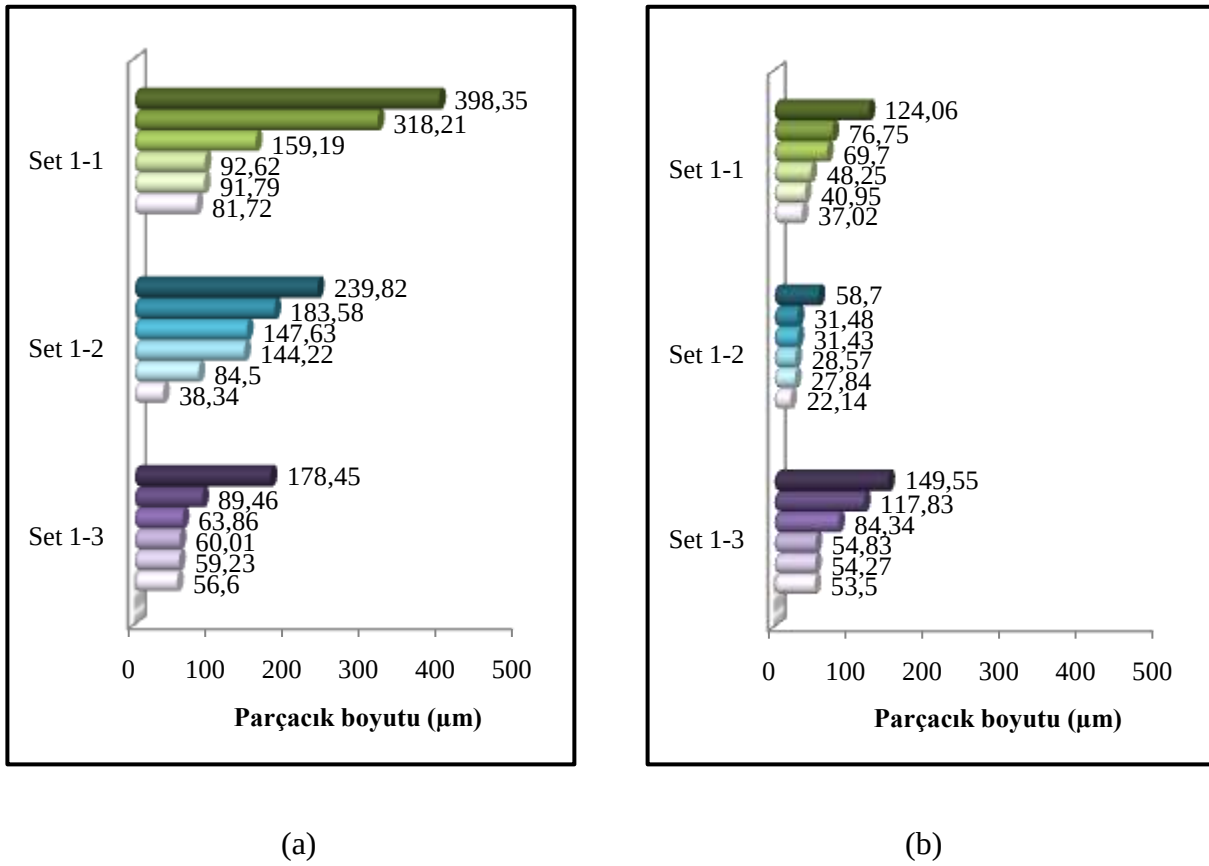
(b)

Şekil 6.20 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

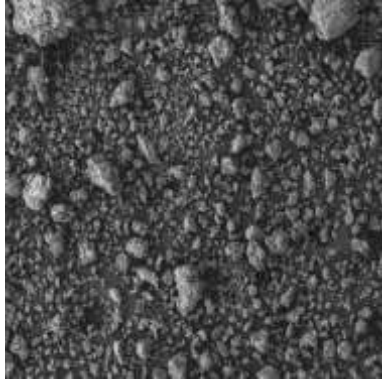


Şekil 6.21 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF_{SBH}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

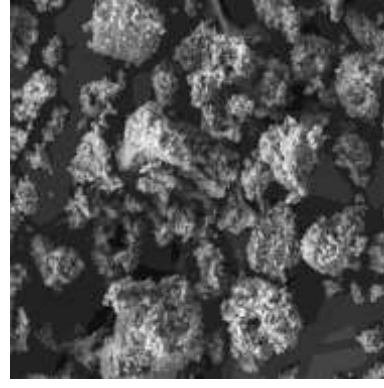
Deneysel Set-1 reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; reaksiyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen kuru ürünlerin parçacık boyutunda küçülme meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.22).



Şekil 6.22 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı
(a) HP-SF_{SBH}(1) (b) DP-SF_{SBH}(1)

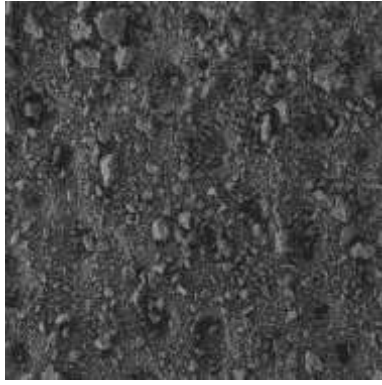


(a)

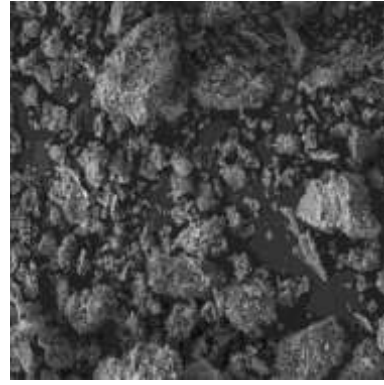


(b)

Şekil 6.23 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

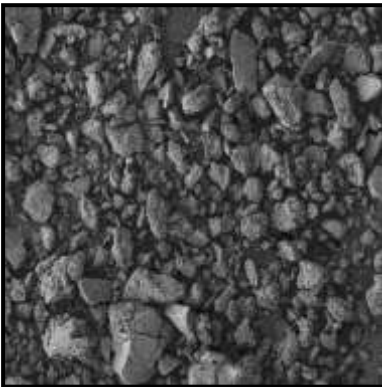


(a)

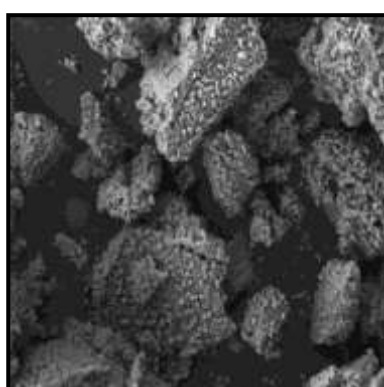


(b)

Şekil 6.24 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

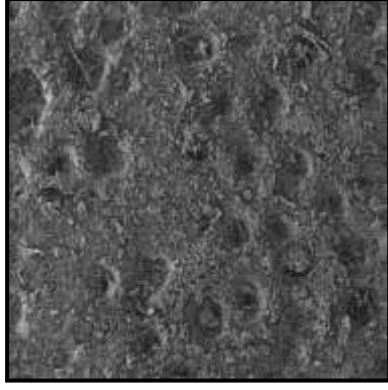


(a)

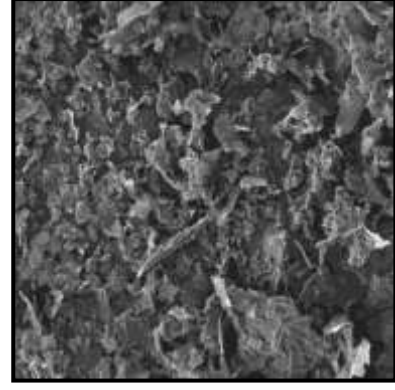


(b)

Şekil 6.25 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

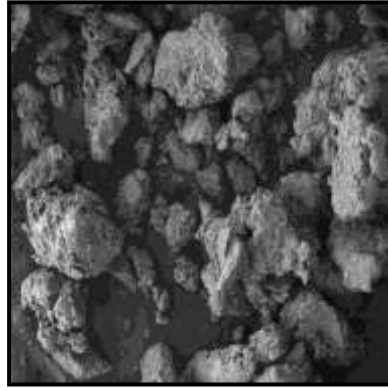


(a)

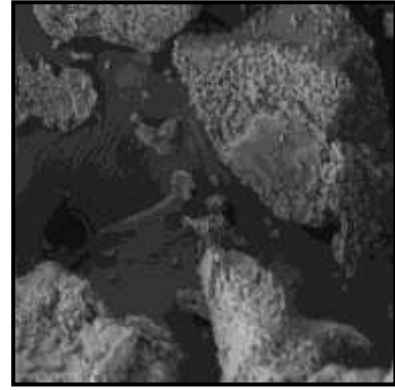


(b)

Şekil 6.26 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

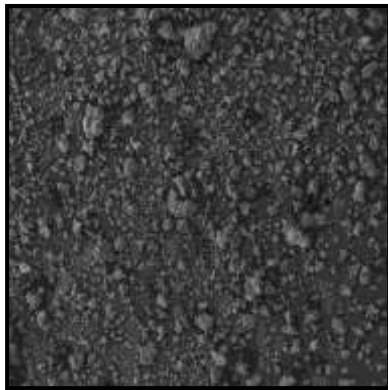


(a)

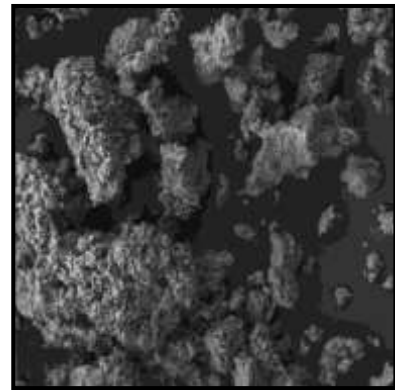


(b)

Şekil 6.27 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

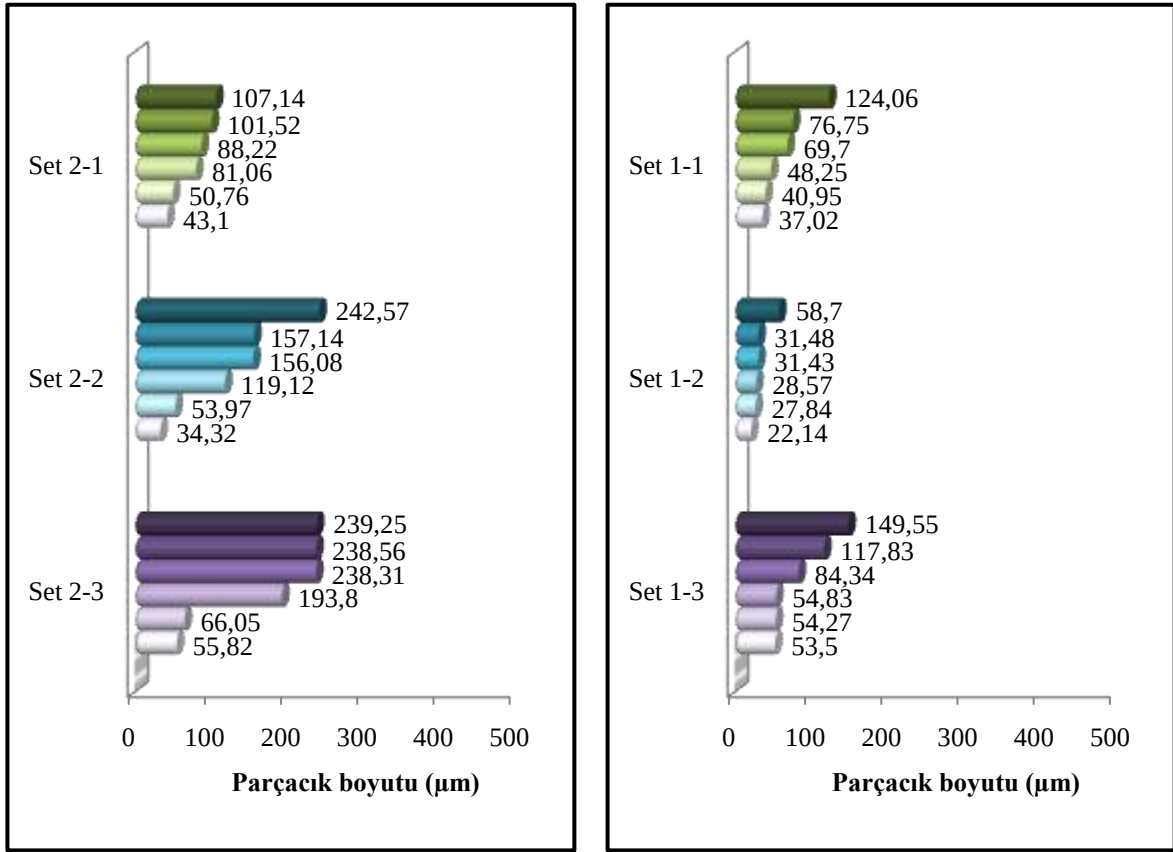


(a)



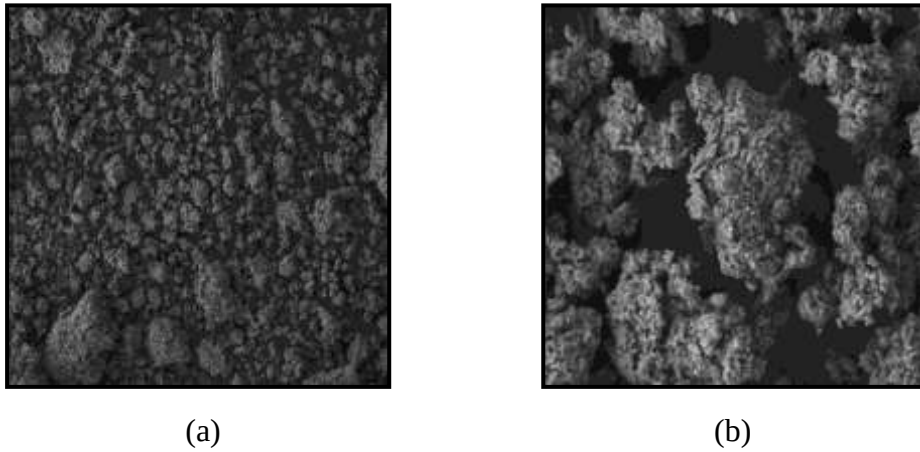
(b)

Şekil 6.28 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF_{SBH}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

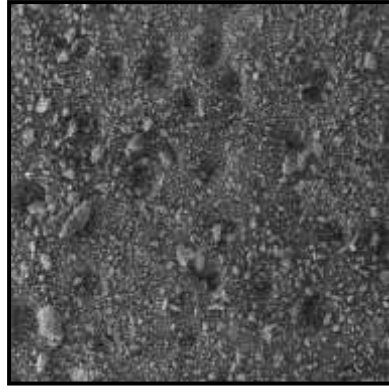


(a) (b)
Şekil 6.29 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı
(a) HP-SF_{SBH}(2) (b) DP-SF_{SBH}(2)

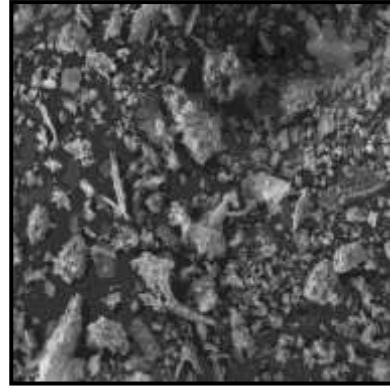
Deneysel Set-2 reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında her numune için; reaksiyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen kuru ürünlerin parçacık boyutunda küçülme meydana geldiği gözlenmektedir (Şekil 6.29).



Şekil 6.30 Hidrotermal sentez yöntemi 1HP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

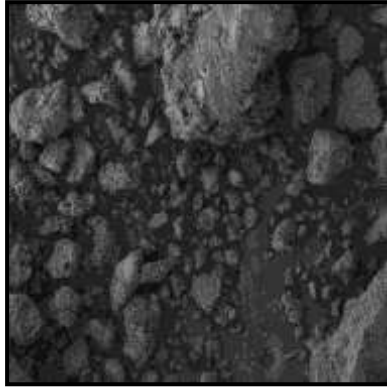


(a)

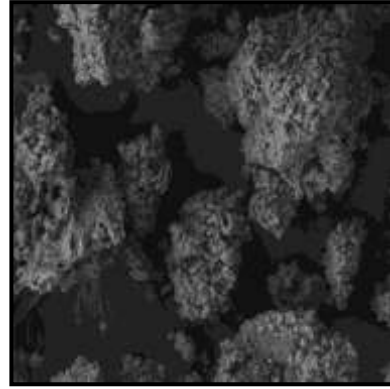


(b)

Şekil 6.31 Hidrotermal sentez yöntemi 1DP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

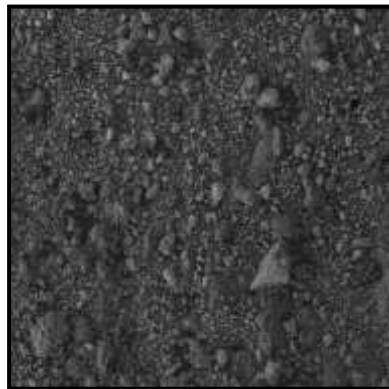


(a)

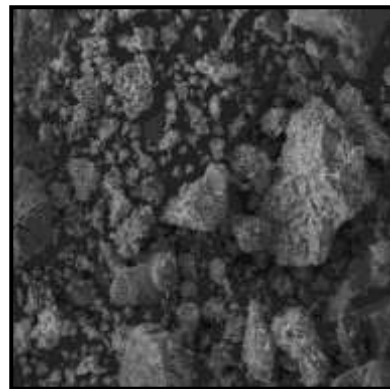


(b)

Şekil 6.32 Hidrotermal sentez yöntemi 2HP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

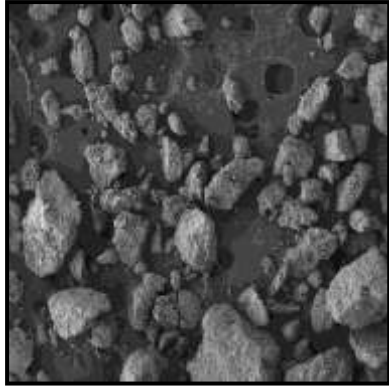


(a)

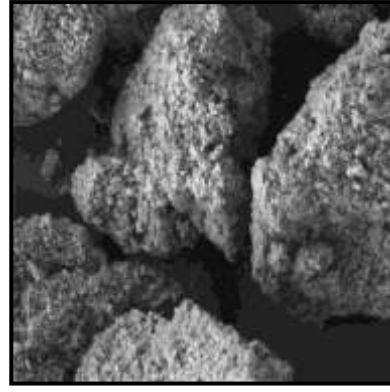


(b)

Şekil 6.33 Hidrotermal sentez yöntemi 2DP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

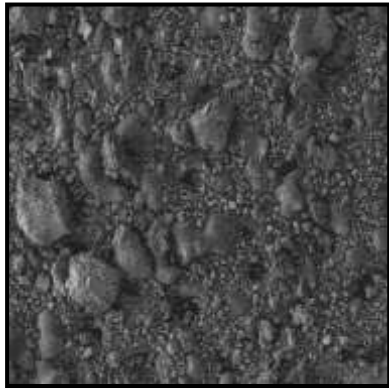


(a)

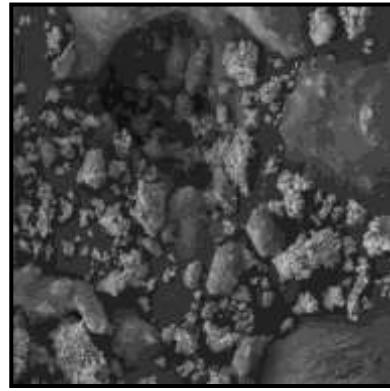


(b)

Şekil 6.34 Hidrotermal sentez yöntemi 3HP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350



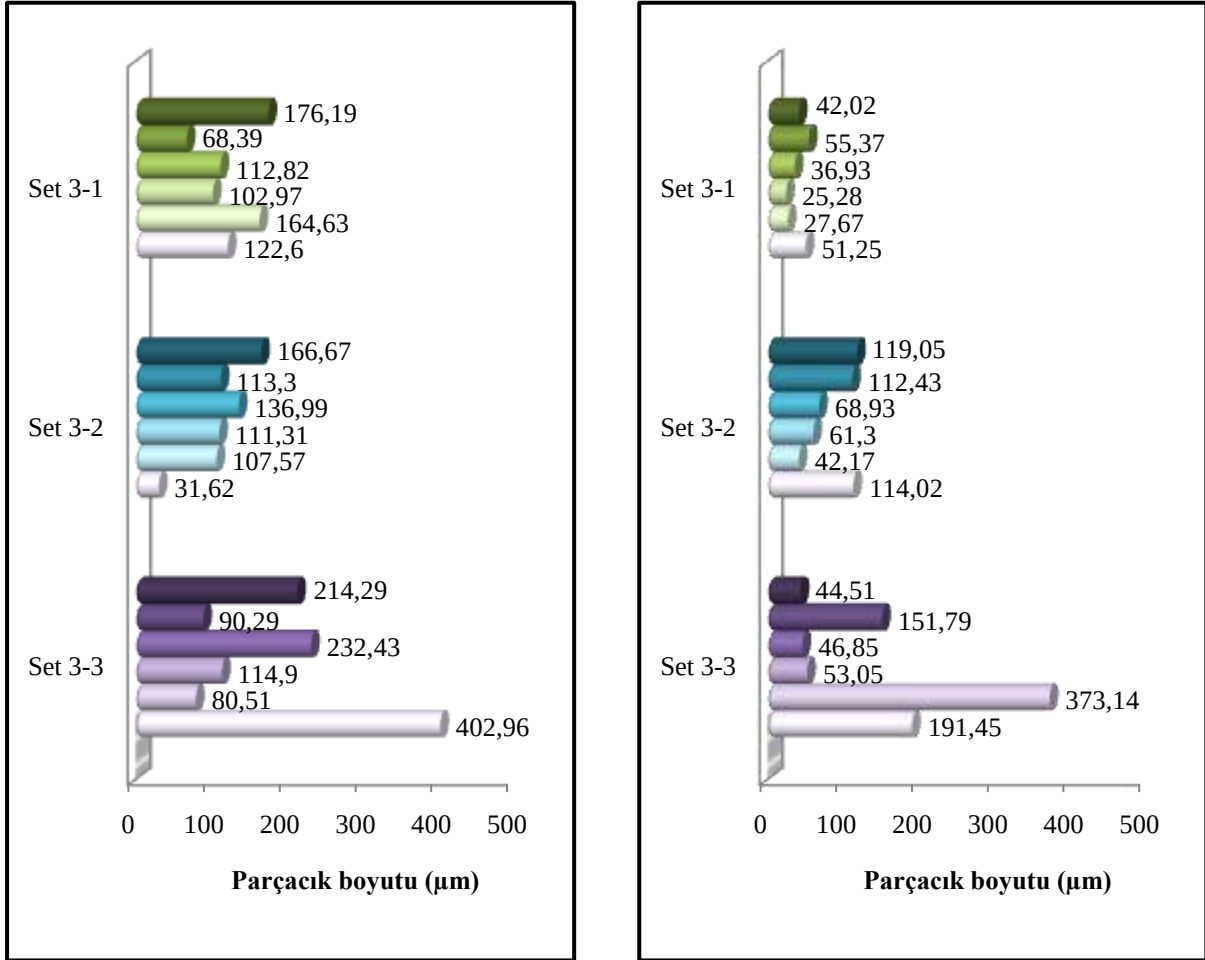
(a)



(b)

Şekil 6.35 Hidrotermal sentez yöntemi 3DP-SF_{SBH}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

DeneySEL Set-3 reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında her numune için; reaksiyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen kuru ürünlerin parçacık boyutunda küçülme meydana geldiği gözlenmektedir (Şekil 6.36).



(a) (b)
Şekil 6.36 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı
(a) HP-SF_{SBH}(3) (b) DP-SF_{SBH}(3)

6.3 Katı Hal Sentez Yöntemi ile Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Sonuçları

Katı hal sentez sonunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin kristal fazları XRD analizi (Çizelge 5.5) ve fonksiyonel grup yapıları FT-IR (Çizelge 5.6) analizi ve mikro yapıları ise SEM analizi ile incelenmiştir.

6.3.1 Katı Hal Sentez Yöntemi Ürünlerinin XRD Analiz Sonuçları

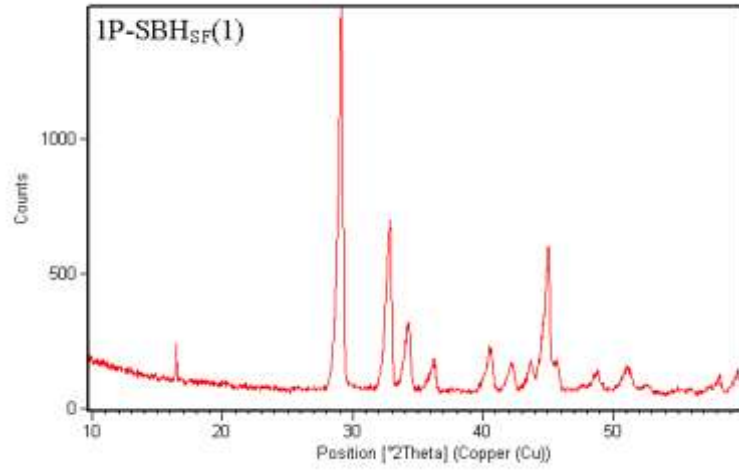
Katı hal sentez sonunda elde edilen kristallerin 0-60° 2θ difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Üç farklı setteki her numune için Şekil 6.37, 6.38 ve 6.39'da verilen XRD paternlerine göre katı hal sentezinden sonra NaBH₄ yakıt pili atıklarının tamamen NaBO₂'ye dönüştüğü belirlenmiştir. Kristal faz içerisinde, giriş çözeltisinde yer alan Na₂B₄O₇'ye ait herhangi bir difraksiyon piki belirlenmemiştir. Böylece katı hal sentezi yönteminin, heterojen ve katı fiziksel haldeki NaBH₄ yakıt pili atıklarının geri kazanım

çalışmalarında uygulanabileceği ispatlanmıştır.

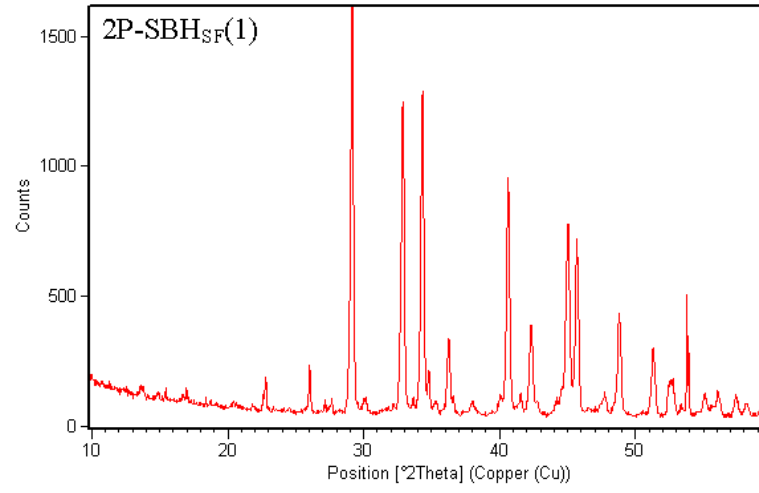
Deneyisel set-1 ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.9'da verilmektedir. Şekil 6.37'da verilmekte olan 1P-SBH_{SF}(1) ürününe ait XRD paternleri incelendiğinde, NaBO₂ fazının 00-037-0115 PDF No'lu standart ile eşleştiği belirlenmiştir. ICDD veritabanına göre karakteristik piklerinin 29.063° (%100), 32.865° (%60) ve 34.263° (%60) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir. 2P-SBH_{SF}(1) ve 3P-SBH_{SF}(1) ürünlerine ait XRD paternleri (Şekil 6.37) incelendiğinde ise NaBO₂ fazını tanımlayan standart numarasının 00-032-1046 olduğu belirlenmiştir. Standart fazın karakteristik piklerinin 29.131° (%100), 32.853° (%75) ve 34.277° (%75) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir.

Çizelge 6.9 Katı hal sentez yöntemi deneyisel Set-1 XRD analiz sonuçları

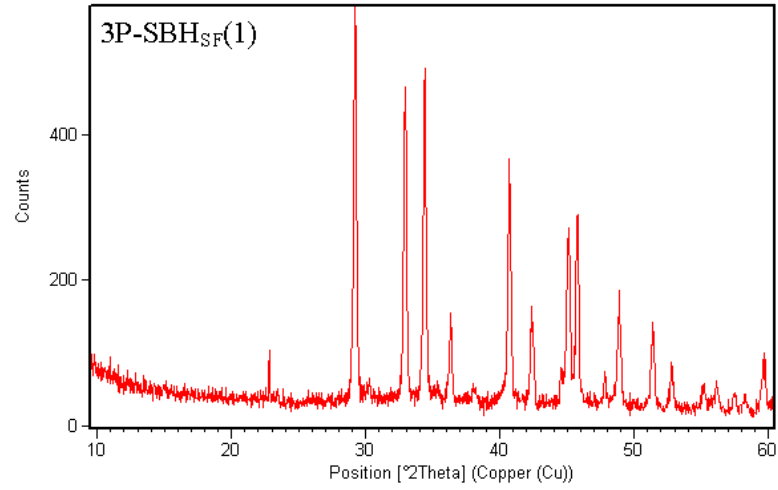
Örnekler	1P-SBH _{SF} (1)	2P-SBH _{SF} (1)	3P-SBH _{SF} (1)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	00-037-0115	00-032-1046	00-032-1046



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.37 Katı hal sentez yöntemi P- SBH_{SF}(1) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. Numune

Şekil 6.38’de verilmekte olan 1P-SBH_{SF}(2) ürününe ait XRD paternleri incelendiğinde, NaBO₂ fazının karakteristik piklerinin 01-076-750 PDF No’lu standart ile eşleştiği belirlenmiştir. ICSD veritabanına göre 01-076-750 PDF No’lu standardın karakteristik piklerinin 29.04° (%100), 32.70° (%88) ve 44.86° (%50) 2θ difraksiyon açılarında olduğu bilinmektedir. 2P-SBH_{SF}(2) ve 3P-SBH_{SF}(2) ürünlerine ait XRD paternleri (Şekil 6.38) incelendiğinde ise NaBO₂ fazını tanımlayan standart numarasının 00-032-1046 olduğu belirlenmiştir. Standart fazın karakteristik piklerinin 29.131° (%100), 32.853° (%75) ve 34.277° (%75) 2θ difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir. Deneysel set-2 ürünlerine ait kristal faz karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.10’da verilmektedir.

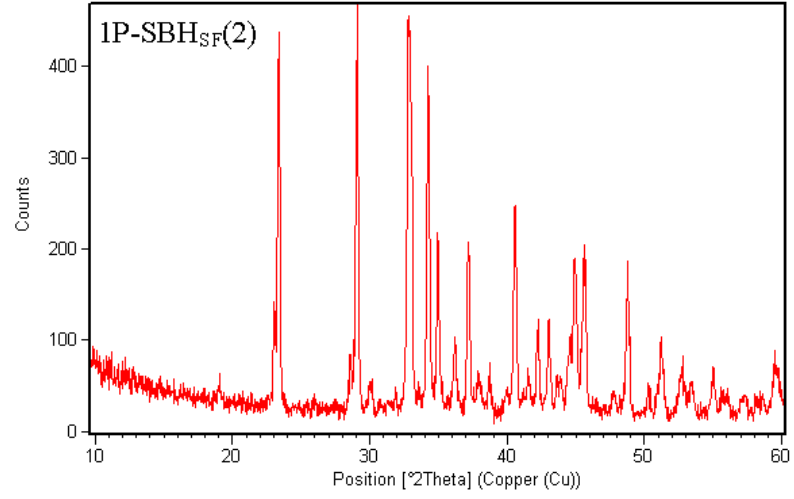
Çizelge 6.10 Katı hal sentez yöntemi deneysel Set-2 XRD analiz sonuçları

Örnekler	1P-SBH _{SF} (2)	2P-SBH _{SF} (2)	3P-SBH _{SF} (2)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	01-076-750	00-032-1046	00-032-1046

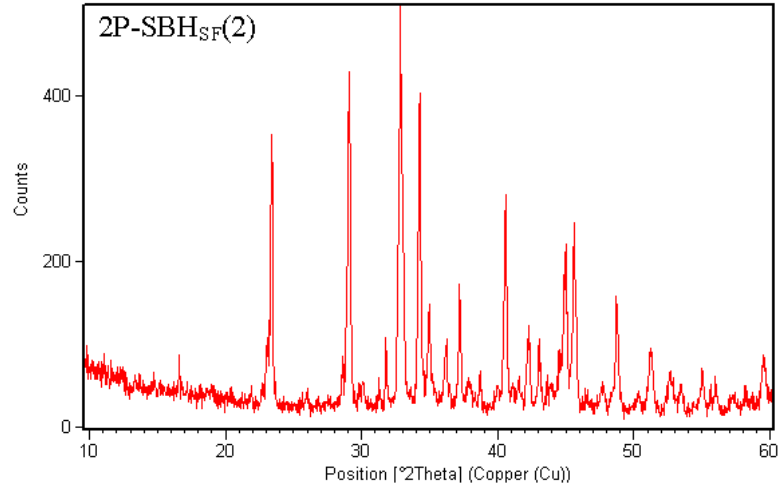
Şekil 6.39’da verilmekte olan deneysel Set 3 tüm numunelerine ait XRD paternleri incelendiğinde, NaBO₂ fazının karakteristik piklerinin: 29.04° (%100), 32.70° (%88) ve 44.86° (%50) 2θ difraksiyon açılarına sahip 01-076-750 PDF No’lu standart ile eşleştiği belirlenmiştir (Çizelge 6.11).

Çizelge 6.11 Katı hal sentez yöntemi deneysel Set-3 XRD analiz sonuçları

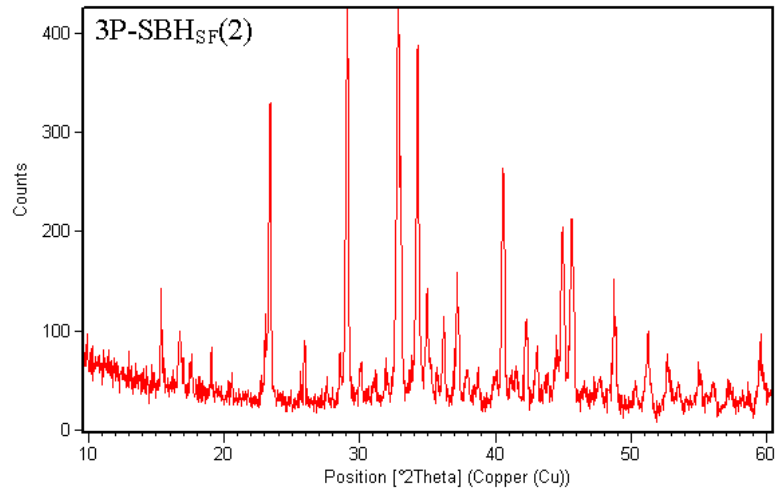
Örnekler	1P-SBH _{SF} (3)	2P-SBH _{SF} (3)	3P-SBH _{SF} (3)
Kristal Faz	Sodyum Borat	Sodyum Borat	Sodyum Borat
Formül	NaBO ₂	NaBO ₂	NaBO ₂
PDF No	01-076-750	01-076-750	01-076-750



(a)

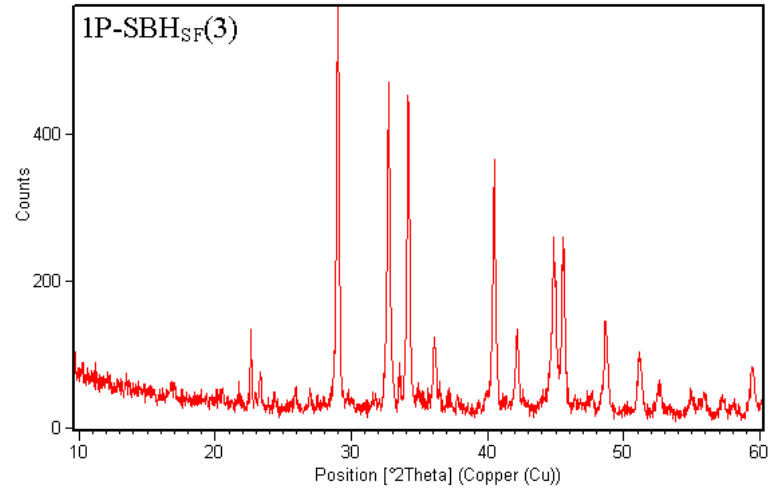


(b)

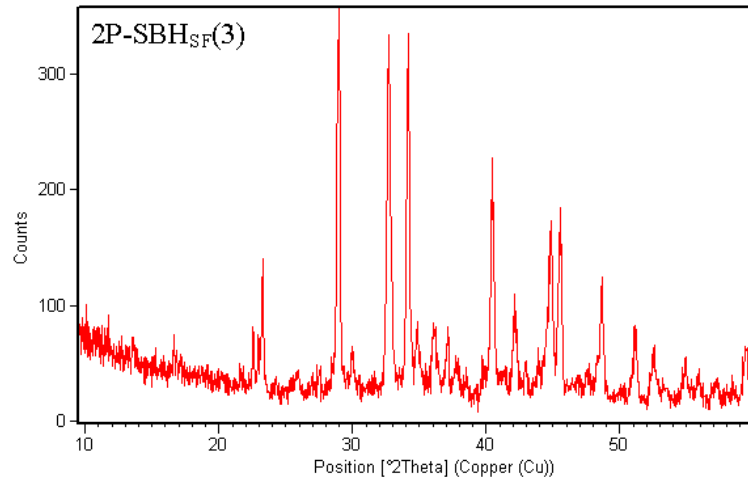


(c)

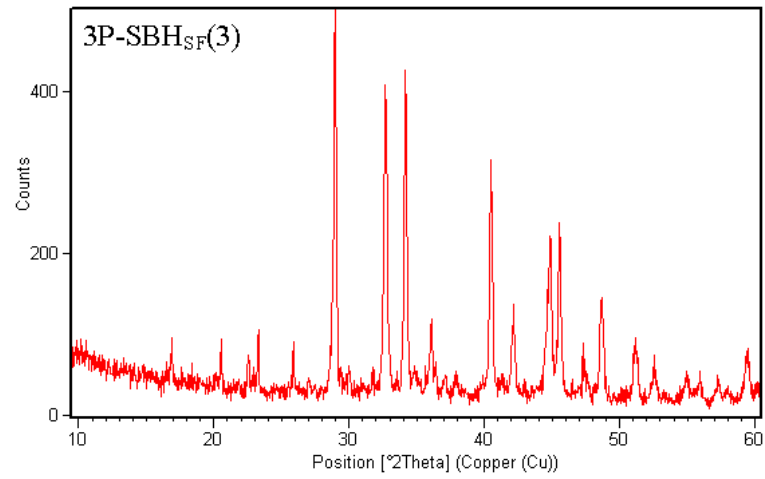
Şekil 6.38 Katı hal sentez yöntemi P-SBH_{SF}(2) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune



(a)



(b)

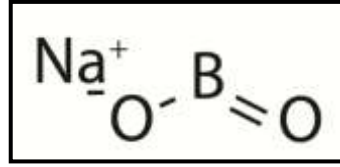


(c)

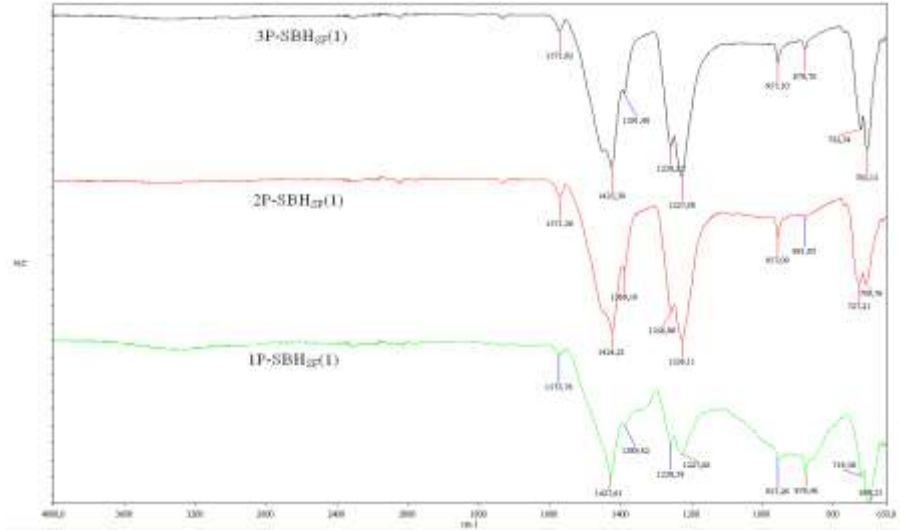
Şekil 6.39 Katı hal sentez yöntemi P-SBH_{SF}(3) XRD paternleri
(a) 1. Numune (b) 2. Numune (c) 3. numune

6.3.2 Katı Hal Sentez Yöntemi Ürünlerinin FT-IR Analiz Sonuçları

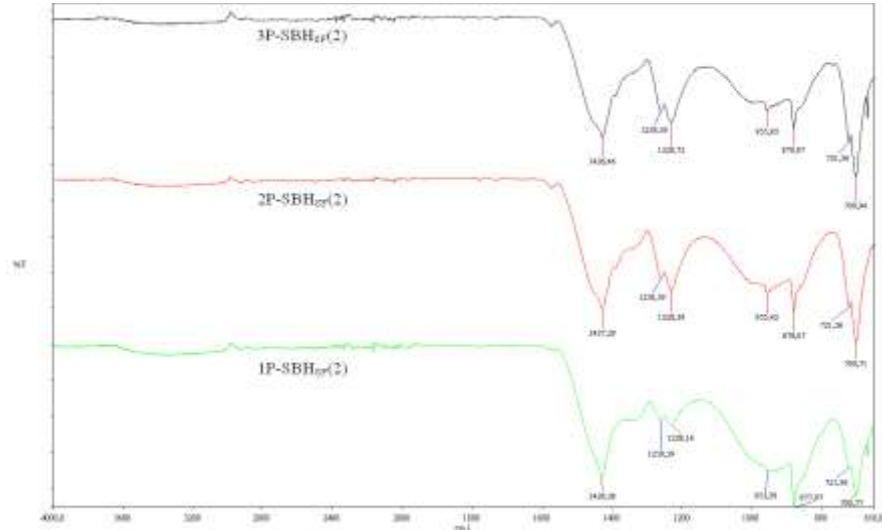
Katı hal sentez yöntemi sonucunda elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapısındaki değişimlerin belirlenebilmesi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.41’de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde $(OH)^{-1}$ gruplarını temsil eden kızılötesi bant bölgelerinin oluşmadığı belirlenmiştir. Katı hal sentez yöntemi sonucunda oluşan ürün $NaBO_2$ ’ın bağ yapısı Şekil 6.40’ta verilmektedir. Standart $NaBO_2$ ’ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde aynı dalga sayısı aralığında benzer absorpsiyon piklerinin elde edildiği gözlemlenmiştir (Figen Kantürk ve Pişkin, 2010).



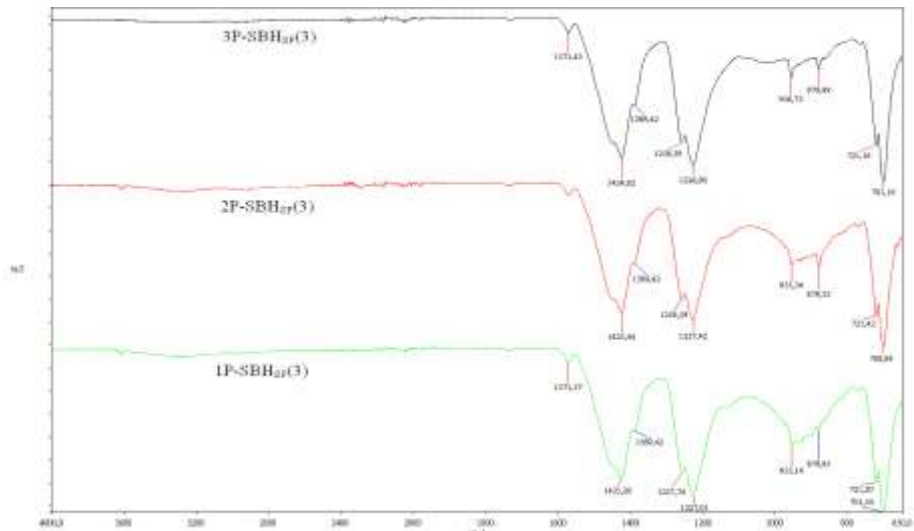
Şekil 6.40 $NaBO_2$ bağ yapısı [17]



(a)



(b)

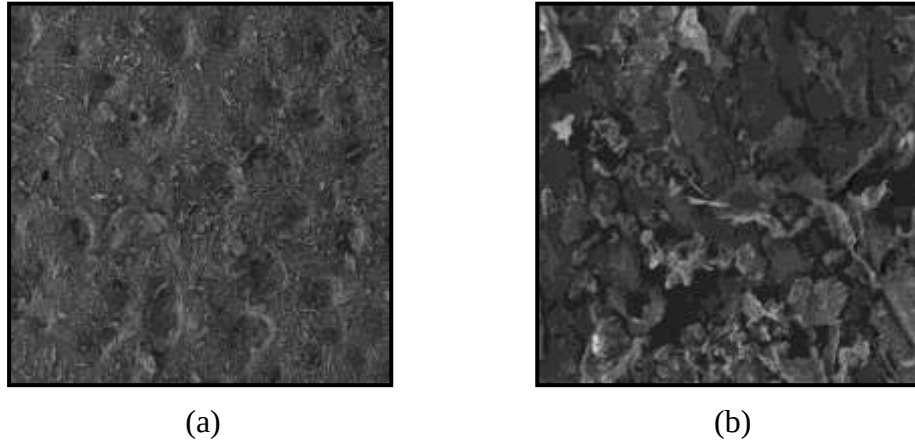


(c)

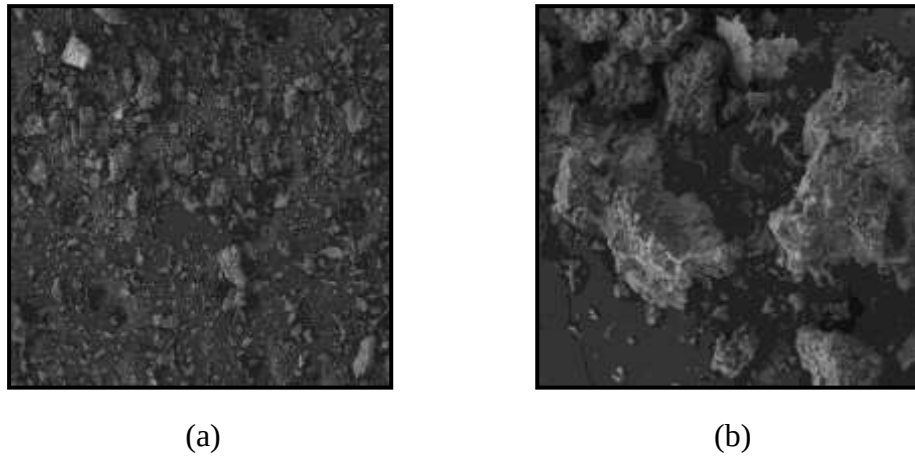
Şekil 6.41 Katı hal sentez yöntemi P-SBH_{2F} FT-IR spektrumları
(a) Deney Set-1 (b) Deney Set-2 (c) Deney Set-3

6.3.3 Katı Hal Sentez Yöntemi Reaksiyon Ürünlerinin SEM Görüntüleri

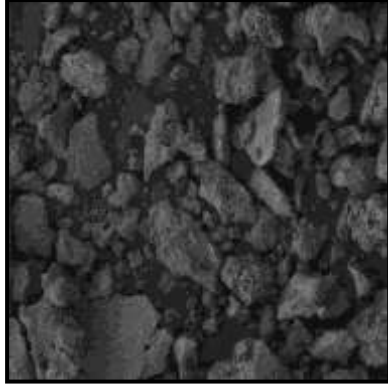
Katı hal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin ve kuru ürünlerinin mikro yapıları SEM kullanılarak incelenmiştir. 50 ve 350 kat büyütme oranlarına ait görüntüler aşağıda verilmektedir (Şekil 6.39-6.47). Görüntülerde daha açık renkli bölgeler ürün (NaBO_2) kristallerini göstermektedir. Reaksiyon ürünlerinin parçacık boyutu dağılımının belirlenebilmesi için, 150 kat büyütme oranında her numunede farklı 6 parçacık seçilmiş ve boyutları ölçülmüştür. Boyut dağılımı grafikleri Şekil 6.51’de verilmektedir.



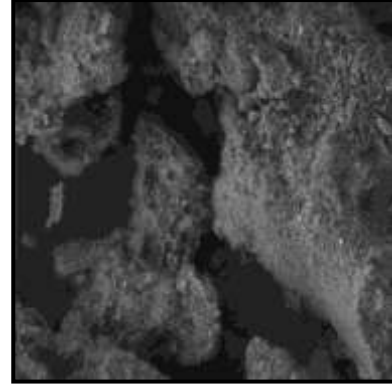
Şekil 6.42 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH_{SF}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350



Şekil 6.43 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH_{SF}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

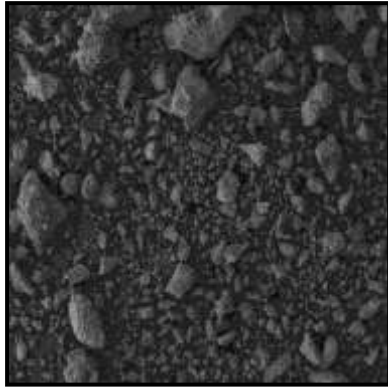


(a)

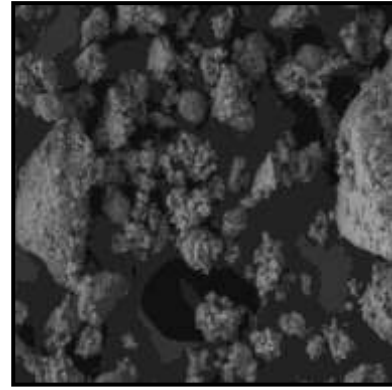


(b)

Şekil 6.44 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH_{SF}(1) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

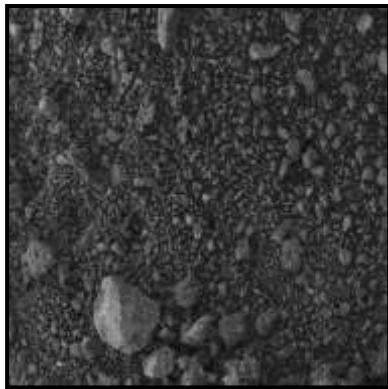


(a)

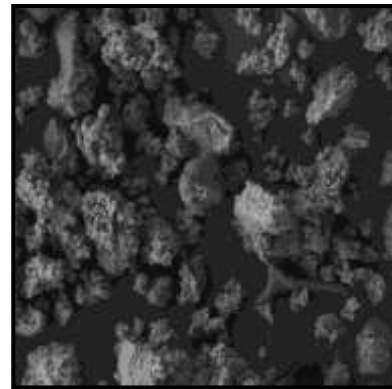


(b)

Şekil 6.45 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH_{SF}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

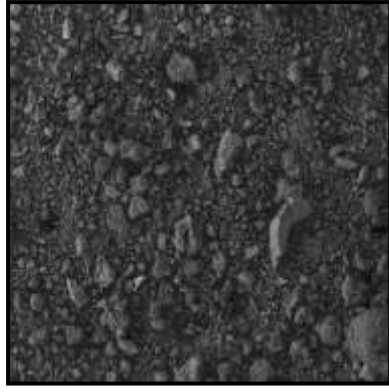


(a)

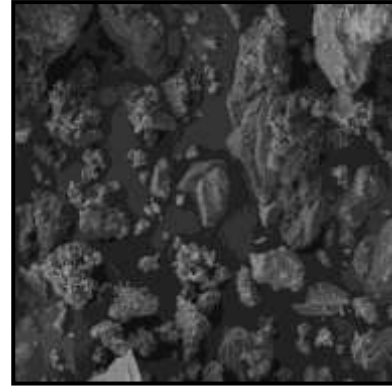


(b)

Şekil 6.46 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH_{SF}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

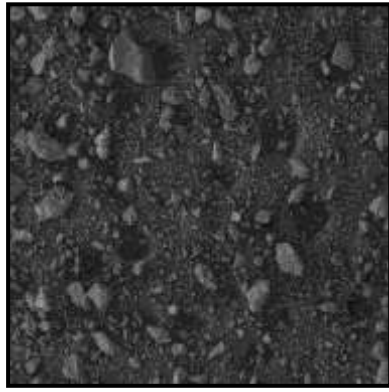


(a)

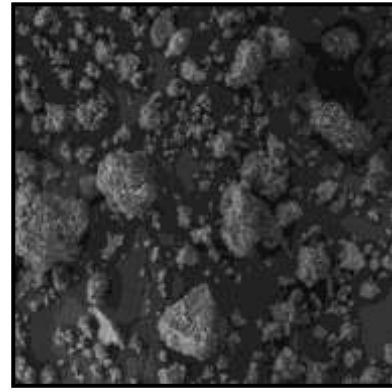


(b)

Şekil 6.47 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH_{SF}(2) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

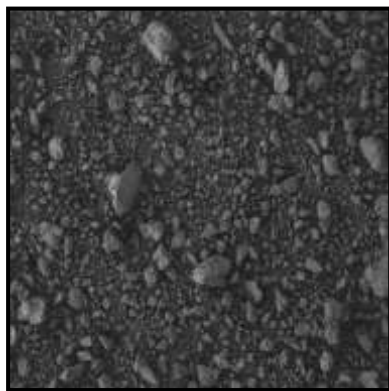


(a)

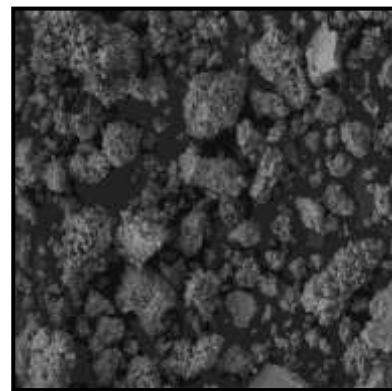


(b)

Şekil 6.48 Katı hal sentez yöntemi 1P-SBH_{SF}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

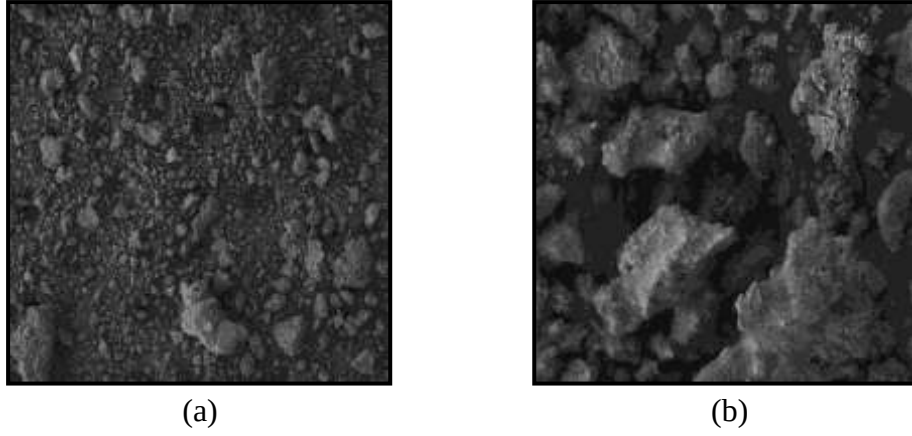


(a)



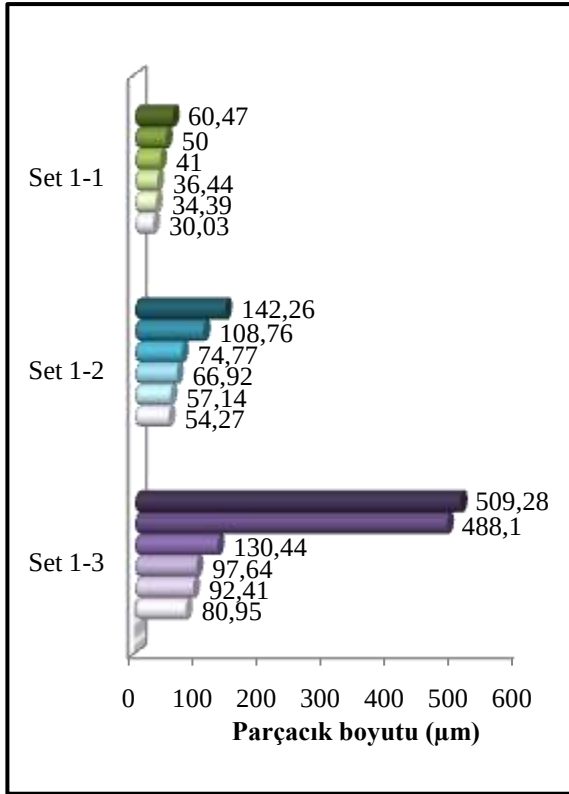
(b)

Şekil 6.49 Katı hal sentez yöntemi 2P-SBH_{SF}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

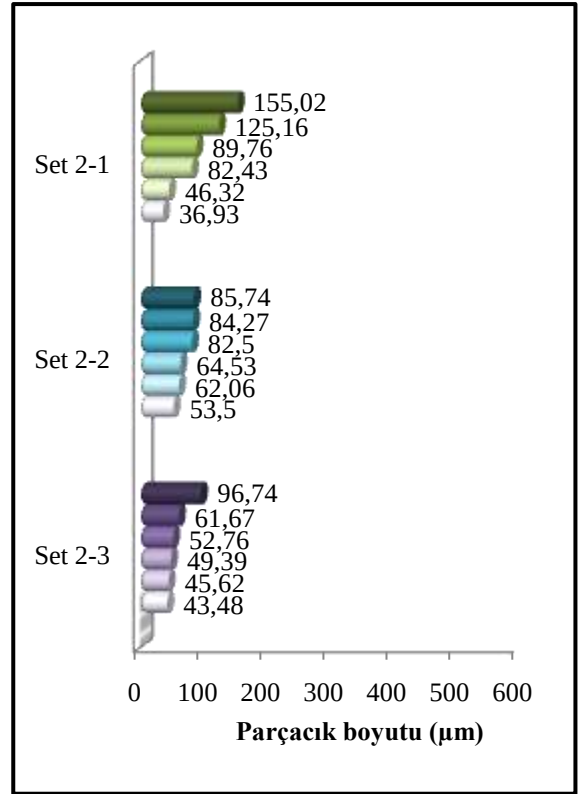


Şekil 6.50 Katı hal sentez yöntemi 3P-SBH_{SF}(3) SEM görüntüleri
(a) X 50 (b) X 350

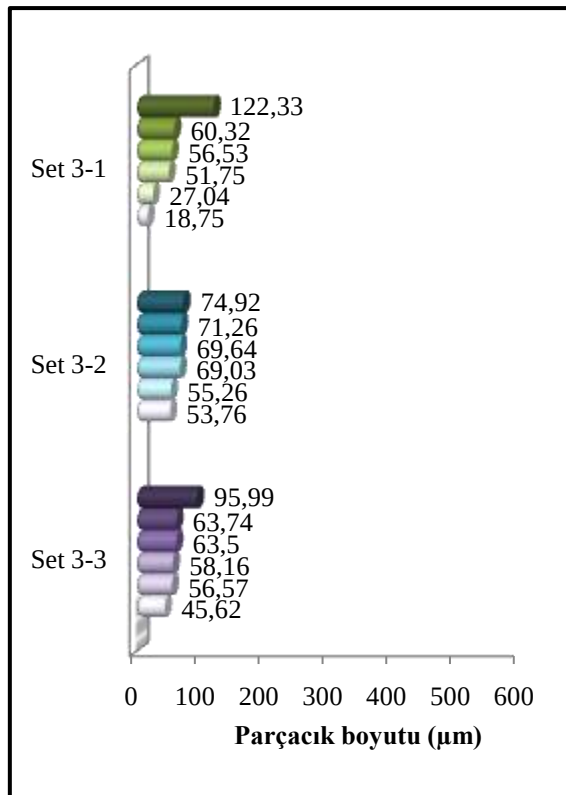
Katı hal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.42-6.51); parçacık boyutlarının hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin parçacık boyutlarına göre daha homojen ve daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen kuru ürünlerinin parçacık boyutu dağılımı ile katı hal sentez yöntemi reaksiyon ürünlerinin parçacık boyutu dağılımı karşılaştırıldığında benzerlik gösterdikleri belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.51 Hidrotermal sentez yöntemi parçacık boyutu dağılımı

(a) P-SBH_{SF}(1) (b) P-SBH_{SF}(2) (c) P-SBH_{SF}(3)

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fosil yakıtların oluşum süreçlerinden çok daha kısa zamanda tüketilmesi, bu yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan yanmamış hidrokarbon, is, koku, CO ve sera etkisi yapan CO₂ gibi zehirli atıkların çevre kirliliği ile ekolojik dengeyi bozarak insan sağlığına verdiği zararlar göz önünde tutulduğunda gelecekte çevre ve enerji sorunlarını aşacak alternatif enerji kaynakları araştırılmakta ve hidrojenin temiz enerji kaynağı/taşıyıcısı olarak kullanımıyla ilgili teknolojiler geliştirilmektedir.

Hidrojen, kimyasal enerjinin elektrik enerjisi, ısı ve suya çevrildiği yakıt pilleri için ideal bir yakıttır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. Bu nedenle diğer kimyasal hidrürlerle karşılaştırıldığında, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan borhidrürler hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanmaktadır. Ayrıca NaBH₄'ün hidrolizi ile üretilen hidrojenin yarısının borhidrürden, diğer yarısının ise sudan karşılanması bor hidrürlerin yakıt olarak kullanımının en önemli avantajlarından birini oluşturmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında şimdiye kadar literatürde yer almayan ve ilk kez uygulanan yöntem ile farklı fiziksel haldeki NaBH₄ yakıt pili atıklarının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmada atık çözeltiler; alkali çözelti (NaOH - H₂O) ve yan ürün (NaBO₂) olmak üzere iki fazlı olarak tanımlanmıştır. Fazların birbirlerine oranları; atıkların çözelti, heterojen karışım ve katı olmak üzere üç farklı fiziksel halde bulunmasına neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında NaBH₄ yakıt atığı geri kazanımı deneysel çalışmalarında, atığın fiziksel hali göz önünde bulundurularak çözelti haldeki atıklar için “Hidrotermal Sentez Yöntemi” , heterojen ve katı haldeki atıklar için ise “Katı Hal Sentez Yöntemi” olarak adlandırılan iki farklı deneysel yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemlerin en önemli noktası, atıktan yan ürünün ya da alkali dengeleyici ajanın ayrılmasına gerek kalmaması ve yöntemin direkt olarak atık çözeltilerine uygulanabilir olmasıdır. Geri kazanım çalışmaları için uygulanan her iki yöntemin ortak noktası atık çözeltilisine stokiyometrik oranda Na₂B₄O₇ eklenerek, atık içerisinde dengeleyici ajan olarak kullanılan NaOH ile reaksiyona girmesi sağlanarak NaBO₂ üretilmesidir. Hidrotermal sentez yönteminde, 90°C’de 3 saat boyunca 500 rpm hızında mekanik karıştırma sonunda kristalizasyon ve kalsinasyon işlemleri ile atık NaBO₂ fazına tamamen dönüştürülmüştür. Katı hal sentez yönteminde ise 500°C’de 7 saat boyunca ısıtılan atığın NaBO₂’a dönüşümü sağlanmıştır. Böylece farklı içeriğe sahip olan atıklar tek bir homojen faza dönüştürülmüştür. Geri kazanım çalışmaları sonucunda elde edilen NaBO₂

tekrar NaBH_4 üretiminde ana hammadde olarak kullanılabilir.

Kullanılan sentez yöntemlerinde; atık konsantrasyonunun, atık çözeltisinin geri kazanımına etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlarda üç deney seti oluşturulmuştur. Her deney setinde üç farklı çözelti yer almaktadır. Her iki yöntem sonunda elde edilen son ürünlerin XRD ve FT-IR teknikleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; sadece NaBO_2 içerdiği ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içermediği belirlenmiştir. Böylece atık içerisindeki kostik faz tamamen NaBO_2 'a dönüştürülerek farklı içerikteki NaBH_4 yakıt pili atıkları başarılı bir şekilde geri kazanılmıştır. Hidrotermal ve katı hal olmak üzere, geliştirilen iki farklı sentez yöntemi ile NaBH_4 yakıt pili atığının konsantrasyona bağlı kalınmadan NaBO_2 fazına dönüştürülerek geri kazanılabileceği ispatlanmıştır.

Sonuç olarak, geliştirilen hidrotermal ve katı hal sentez yöntemleri; membran ile ayırma gibi yüksek maliyet gerektiren teknolojilere gerek kalınmadan farklı konsantrasyonlardaki NaBH_4 yakıt pili atıklarına kolaylıkla uygulanabilmektedir.

Elde edilen deneysel sonuçlar neticesinde NaBH_4 yakıt pili atığının, konsantrasyonlara bağlı kalınmadan hidrotermal ve katı hal sentez yöntemleri ile geri kazanılması önerilmektedir. Yakıt pili atıklarının geri kazanımı ile elde edilen NaBO_2 , başta NaBH_4 üretimi olmak üzere; tekstil işlemleri, fotoğraf kimyasalları, kağıt katkı maddeleri, deterjan ve temizleyiciler ve korozyon koruyucuları gibi bir çok alanda kullanılabilir.

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., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Kelly M. T., Petillo P. J. ve Binder M. (2000), "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions And Ru Catalyst", *Journal Of Power Sources*, 85:186-189.
- 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. , Kelly, M.T. ve Wu Y. , (2003), "Process of Synthesizing Borohydride Compounds", *United State Patent No: 6,524,542*.
- Ashby, E. C. , Foster, W. E. , (1962), "A New Convenient Route to the Amine-Boranes", *Journal of American Chemical Society*, 84: 3407–3409.
- Barbir, F., (2003), "Safety Issues of Hydrogen in Vehicles", www.iahe.org.
- Baykara, Z.S. ve Figen, H.E., (2003), "Seyir halinde hidrojen üretimi", *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, 9 Temmuz 2003, Ankara, 99-105.
- Bıyıkoglu, A., (2003), "Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri Ve Bugünkü Durumu", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16:523-542.
- 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., 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.
- Brown, H.C., Brown, C.A., (1962), "A New Synthesis Of Mono- And Polycarbodiimides", *J. Am. Chem. Soc.* 84:1493.
- Cooper, H.B.H. , (1973), "Electrolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides", *United State Patent No:3,734,842*.
- Cowenden, R., Nahon, M., Rosen, M.A. (2001), " Modeling And Analysis of A Solid Polymer Fuel Cell System For Transportations", *International Journal Hydrogen Energy*, 26(6): 615–623.
- Davis, E.D.,(1962), "Boron Hydrides. IV. Concerning The Geometry of The Activated Complex In The Hydrolysis of Borohydride Ion by Trimethylammonium Ion", *J. Am. Chem. Soc.* 84:892.
- Davis, R. E., Bromels, E., Kibby, C. L., (1962), "Boron Hydrides. III. Hydrolysis of Sodium Borohydride In Aqueous Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 84:885.
- Demirci, U.B., (2007), "Direct Borohydride Fuel Cell: Main Issues Met By The Membrane-Electrodes- Assembly And Potential Solutions", *Journal of Power Sources*, 172(2):676-687.

- Demirci, U.B., (2009), "Ten-Year Efforts And A No-Go Recommendation For Sodium Borohydride For On-Board Automotive Hydrogen Storage", *Int. J. Hyd. Energy*, 34:2638-2645.
- Demirci, U.B., Miele, P., (2008), "Sodium Tetrahydroborate as Energy/hydrogen Carrier, Its History", *C. R. Chimie*, 1-8.
- Dinçer, İ., (2002), "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:265-285.
- Ersan Oğuz, A., (2006), "Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pili'nin Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Fakioğlu, E., Yürüm, 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.
- Goerrig, D., Schabacher, W. ve Schubert, F., (1964), "Process for production of Boranates", *United State Patent No:3,140,150*.
- Güldal, N. Ö., (2006), "Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü, Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul.
- Güvendiren, M., Öztürk, T., (2003), "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", *Mühendis ve Makine Dergisi*, Sayı:523.
- Hale, C.H. ve Sharifian, H., (1990), "Production of Metal Borohydrides and Organic Onium Borohdrides", *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*.
- İzgi, M. S., (2006), "Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003), "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları", *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5:59-72.
- Kantürk, A., Pişkin, S., (2010), "Solid-State Synthesis of Sodium Metaborate for Hydrogen Storage Application", *International review of Chemical Engineering*, 2(1):188-191.
- Kantürk, A., Sarı, M., Pişkin, S., (2008), "Synthesis, Crystal Structure and Dehydration kinetics of $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6):1331-1337.
- Kantürk, A., Pişkin, S., (2007), "Alternatif Enerji Taşıyıcısı: Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar", IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, 31 Ekim-2 Kasım, 2007.
- Kantürk, A., (2006), "Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul
- Kaufman, C.M. ve Sen, B., (1985), "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: Effects of Acids and Transsition 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.
- Levy, A., Brown, J. B., Lyons, C. J., (1960), "Catalyzed Hydrolysis Of Sodium Borohydride", Ind. Eng. Chem., 52:211
- Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K., Asaba, K., Suda, S., (2004), "Evaluation of Alkaline Borohydride Solutions as The Fuel for Fuel Cell", Journal of Power Sources, 126:28-33.
- 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.
- Liu, B.H., Li, Z.P., (2009), "A Review: Hydrogen Generation From Borohydride Hydrolysis Reaction", Journal of Power Sources, 187:527-534.
- Machalov, K. N., Khain, V.S. ve Gil'manshin, G.G., (1965), Kontika I Kataliz, Chem Abst., 6:541.
- Maraş, D., (2005), "Hidrojenin Elektroliz ve Gazifikasyon Yöntemiyle Üretiminin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Karaelmas Üniversitesi, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Mat, M.D., (2003), "Hidrojen Depolama Teknikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 123-155.
- Midilli, A., Ay, M. Ve Dinçer, İ. (2004), "Hidrojenin Dünya Barışına Katkısının Parametrik Değerlendirilmesi", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı. Cilt:2, 681–691, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Momirlan, M. Ve Veziroğlu, T.N., (2005), "The Properties Of Hydrogen As Fuel Tomorrow In Sustainable Energy System For A Cleaner Planet", Int. Journal Of Hydrogen Energy, 30: 795-802.
- 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. , NewYork.
- Paul, R., Busisson, P., Josph, N., (1952), "Catalytic Activity of Nicel Borides", Industrial and Engineering Chemistry, 44: 1006-1100.
- Pişkin, S., (1983), "Hidrat Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Pozio, A., De Francesco, M., Monteleone, G., Oronzio, R., Galli, S., D'Angelo, C., Marrucci, M., (2008), "Apparatus for the Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution", Int. J. Hyd. En., 33:51-56.
- Prokopciukas, A.ve Salkauskiene, J., (1970), Fiz. Khuim, Chem. Abst., 44: 2971.

- Sarıtaş, F., (2004), “Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki Önemi, Uygulama Alanları Ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Schlesinger, H. I., Sanderson, R. T. ve Burg, A. B. , (1940), “ Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride”, Journal of American Chemical Society, 62: 3421–3425.
- 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., 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 Componds. 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 Hight Temparature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters ”, Journal of American Chemical Society, 75: 205-209.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R., Hyde, E.K., (1953c), “Sodium Borohydride, Its Hydrolysis And Its Use As A Reducing Agent And In The Generation Of Hydrogen”, J. Am. Chem. Soc., 75:215.
- Schubert, F. , Lang, K. , Schabacher, W. ve Bürger, A. , (1963), “Method for Preparing Alkali Metal Borohydrides”, United States 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.
- Snover, J., Wu, Y., (2004), “Recycle of Discharged Sodium Borate Fuel”, United States Patent, Patent No:US 6,706,909 B1.
- Şenaktaş, B., (2005), “Hidrojen Enerjisi, Üretimi Ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.
- Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revankar, S., (2008), “Sodium Borohydride Hydrolysis Kinetics Comparison for Nickel, Cobalt and Boride Catalysts”, Journal of Power Sources, 179:335-339.
- Wee, J.H., Lee, K.Y., Kim, S.H., (2006), “Sodium Borohydride As The Hydrogen Supplier For Proton Exchange Membrane Systems”, Fuel Process. Technol., 87:811.
- Yıldızbilir, F., (2006), “Yakıt Pili İle Elektrik Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elektrik Eğitimi Anabilim Dalı, Elazığ.
- Zuttel, A., Borgschulte, A., Orimo, S.I., (2007), “Tetrahydroborates As New Hydrogen Storage Materials”, Scripta Mater., 56:823.

- [1] <http://www.tusiad.org.tr/FileArchive/21yy.pdf>
- [2] http://tr.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protokol%C3%BC
- [3] http://www.dektmk.org.tr/pdf/enerji_kongresi_10/GulbaharKurtulus.pdf
- [4] <http://www.fizik.us>
- [5] <http://viewzone2.com/verichipx.html>
- [6] http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen_depolama
- [7] <http://www.etimaden.gov.tr>
- [8] <http://www.millenniumcell.com>
- [9] <http://www.mam.gov.tr/populer/sodyum.html>
- [10] http://www.hydrogen.co.jp/merit/R&D/DBFC/Applications_and_prototypes/Applications_ad_prototypes.html
- [11] www.rohmhanns.com
- [12] <http://www.etimaden.gov.tr>
- [13] <http://www.etimineusa.com>
- [14] <http://www.merck-chemicals.com.tr>
- [15] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [16] <http://en.wikipedia.org>
- [17] <http://www.chemicalbook.com>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	04.07.1984	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1999-2002	Kabataş Erkek Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2007	Yıldız Üniversitesi Kimya-Metallurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007- 2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı