



**MAGNEZYUM HİDRÜR BİLEŞİĞİYLE KALSİYUM TUZLARINDAN
KALSİYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE
BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN KATALİTİK DEHİDROJENASYONU**

Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2016

Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ tarafından hazırlanan “MAGNEZYUM HİDRÜR BİLEŞİĞİYLE KALSİYUM TUZLARINDAN KALSİYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN KATALİTİK DEHİDROJENASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan : Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 1/12/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

1/12/2016

MAGNEZYUM HİDRÜR BİLEŞİĞİYLE KALSİYUM TUZLARINDAN KALSİYUM
BORHİDRÜR SENTEZİ VE BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN KATALİTİK
DEHİDROJENASYONU
(Doktora Tezi)

Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2016

ÖZET

Bilindiği üzere azalan enerji kaynakları ve artan enerji ihtiyacı alternatif enerji arayışını doğurmaktadır. Bu kapsamda, hidrojen ve hidrojen taşıyıcı malzemelerden borhidrürler üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Yüksek hidrojen içerikleri ve kontrol edilebilir hidrojen salınımları metal borhidrürleri dikkat çekici hale getirmektedir. Bu çalışmada, ilk olarak hidrojen taşıyıcısı olan kalsiyum borhidrür mekanokimyasal yöntemle kalsiyum klorür, bor oksit ve magnezyum hidrür reaktantlarından ekonomik olarak üretildi. Teorik reaksiyon katsayısına göre 2,85 kat aşırı MgH_2 'ün kullanıldığı $Ca(BH_4)_2$ sentez reaksiyonunda 1600 dakika reaksiyon süresinde en yüksek B-H pik alanı, yani verim FT-IR analizi ile tespit edildi. İkinci olarak, akrilamit ve akrilik asit monomerleri ile poli(akrilamit-ko-akrilik asit) hidrojeller hazırlanarak kobalt aktif mekezleri bu yapılara borhidrürlerin dehidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaları için eklendi. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin karakterizasyon çalışmaları AAS analizi ile yapılarak en yüksek kobalt miktarının 135,82 mg Co/g hidrojel olduğu bulundu. Metal kaynağı olarak ilk defa kobalt florür kullanılarak katalizörler hazırlandı. Son olarak, sodyum ve kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonları gerçekleştirilip kinetik incelemeleri yapıldı. Sodyum ve kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyon reaksiyon mertebesi sıfır ve gözlenen aktivasyon enerjileri sırasıyla 43,82 kJ/mol ve 71,39 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu çalışmada hazırlanan katalizör, $Ca(BH_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonunda 10 defa kullanılmış ve hidrojen üretim verimi % 98,5'den % 83,5'e düşmüştür.

Bilim Kodu : 91211
Anahtar Kelimeler : Bor oksit, kalsiyum borhidrür, hidrojen taşıyıcı, katalitik dehidrojenasyon, hidrojel destekli katalizör
Sayfa Adedi : 121
Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

CALCIUM BOROHYDRIDE SYNTHESIS BY MAGNESIUM HYDRIDE COMPOUND
FROM CALCIUM SALT AND CATALYTIC DEHYDROGENATION OF
BOROHYDRIDE COMPOUNDS

(Ph. D. Thesis)

Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2016

ABSTRACT

It is known that decreasing energy sources and increasing energy necessity bring about the search for alternative energy. Within this scope, intense research has been carried on hydrogen and borohydrides from hydrogen carrier materials. High hydrogen contents and controllable hydrogen emissions make metal borohydrides remarkable. In this study, first, hydrogen carrier of calcium borohydride was produced economically by using calcium chloride, boron oxide and magnesium hydride reactants via mechanochemical method. The highest B-H peak area in other words yield was determined at reaction time of 1600 minutes by FT-IR analysis for synthesis reaction of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ which MgH_2 was used 2,85 times excessive amount according to the theoretical reaction ratio. Second, poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels was prepared via monomers of acrylamide and acrylic acid and then active sites of cobalt was loaded in them to use as catalyst in dehydrogenation of borohydrides. Characterization studies of hydrogels that consist of different crosslinker were carried out by using AAS analysis and the most high amount of cobalt was found as 135,82 mg Co/ g hydrogel. Catalysts were prepared by using cobalt flouride as metal source for the first time. Finally, catalytic dehydrogenation of sodium and calcium borohydrides was performed and kinetic investigation of them was done. Dehydrogenation reactions order of sodium and calcium borohydrides are zero and observed activation energy of them were calculated 43,82 kJ/mole and 71,39 kJ/mole, respectively. The catalyst prepared in this study was used 10 times in dehydrogenation reaction of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and yield of hydrogen production decreased from 98,5% to 83,5%.

Science Code : 91211

Key Words : Boron oxide, calcium borohydride, hydrogen carrier, catalytic dehydrogenation, hydrogel supported catalyst

Page Number : 121

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın ve yaşamımın her döneminde maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, bana her konuda güvenen ve yoğun tez çalışmalarım sırasında oğluma bakan annem ve babama, uzun süren deneylerime eşlik eden eşime ve evde sabırsızlıkla beni bekleyen oğluma sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmakta bulunduğum kurumum ETİMADEN İşletmeleri/Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı ve doktora öğrencisi olduğum Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği Bölümü arasında ortak yürütülen “MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE KALSİYUM BORHİDRÜR ÜRETİLMESİ ve KATALİTİK DESORPSİYONLA HİDROJEN ELDESİ” projesi (Proje No: 400.02 TGD 2013/4) ile paralel yürüttüğüm tez çalışmam sırasında her iki kurumun laboratuvar vb. imkanlarını kullandığım için söz konusu kurumlara teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında gerek beraber çalıştığımız gerekse fikirlerinden yardım aldığım Ar. Gör. Ahmet Fırat KARABULUT' a emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Hidrojen	6
2.1.1. Hidrojen üretimi	6
2.1.2. Enerji kaynağı hidrojen	6
2.1.3. Hidrojenin taşınması	9
2.1.4. Hidrojenin depolanması	10
2.2. Metal Hidrürler	13
2.2.1. Metal borhidrürler	15
2.3. Bor	28
2.3.1. Bor tüketimi	29
2.3.2. Borun önemi ve gelecekteki yeri.....	31
3. METAL BORHİDRÜRLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ	41
3.1. Katalitik Dehidrojenasyon	41

	Sayfa
3.1.1. Heterojen katalizör.....	43
3.1.2. Katalizör destek malzemesi hidrojel 44	44
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
4.1. Cihaz ve Malzemeler.....	55
4.2. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Sentezi ve Karakterizasyonu.....	56
4.3. Saflaştırma Çalışmaları	58
4.4. Dehidrojenasyon için Heterojen Katalizör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu.....	59
4.4.1. Hidrojel sentezi	59
4.4.2. Aktif merkez kobalt içeren hidrojel katalizörlerin hazırlanması	61
4.4.3. Hidrojellerin karakterizasyonu	61
4.5. Dehidrojenasyon Çalışmaları	62
4.5.1. Sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu.....	63
4.5.2. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu.....	65
4.5.3. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.....	67
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
5.1. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Sentezi ve Karakterizasyonu Sonuçları.....	69
5.1.1. Reaksiyon verimi hesaplaması	75
5.2. Hidrojel Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu Sonuçları	77
5.2.1. Kobalt aktif merkez içeren hidrojel katalizörler	77
5.2.2. Hidrojel yapı ve katalizörlerin karakterizasyonu	78
5.2.3. Dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun katalizörün belirlenmesi	82
5.3. Dehidrojenasyon Çalışmalarının Sonuçları	83
5.3.1. Sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu	83
5.3.2. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu.....	93

	Sayfa
5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları	98
5.5. Kalsiyum Borhidrür Sentezi için Hammadde Bazında Maliyet Analizi.....	100
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	115
EK-1. Jasco 480 Plus marka FT-IR	116
EK-2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box	117
EK-3. Graseby specac marka pres cihazı.....	118
ÖZGEÇMİŞ	119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri	8
Çizelge 2.2. Bazı metal borhidrürlerin ve ihtiva ettikleri H ₂ yoğunlukları	16
Çizelge 2.3. Mekanokimyasal yöntemler ile metal borhidrürlerin sentezi, kullanılan reaktantlar, optimum reaktant oranı, oluşan yan ürün, süre ve hız	27
Çizelge 3.1. Başlangıç NaBH ₄ çözeltisine bağlı hidrojen üretim kapasiteleri	43
Çizelge 4.1. Hidrojel sentezinde kullanılan kimyasallar	60
Çizelge 4.2. Hidrojel kimyasal oranları	60
Çizelge 4.3. NaBH ₄ dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasal miktarları	63
Çizelge 4.4. Ca(BH ₄) ₂ dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasal miktarları	66
Çizelge 5.1. Hidrojel yapısına alınan kobalt miktarları	80
Çizelge 5.2. NaBH ₄ 'ün dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları	83
Çizelge 5.3. Co aktif merkezli hidrojel-2 destekli katalizör ile gerçekleştirilen NaBH ₄ dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları ..	86
Çizelge 5.4. lnk -1/T grafiği için veriler	91
Çizelge 5.5. Katalizör yüzey alanı değişimine bağlı üretilen hidrojen	92
Çizelge 5.6. Co aktif merkezli hidrojel-2 destekli katalizör ile gerçekleştirilen Ca(BH ₄) ₂ dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları	94
Çizelge 5.7. lnk -1/T grafiği için veriler	96
Çizelge 5.8. Katalizörün kullanım sayısına karşın elde edilen veriler	98
Çizelge 5.9. Sentez reaksiyonu, kullanılan hammadde ve elde edilen ürün fiyatları	101
Çizelge 5.10. Ca(BH ₄) ₂ sentezinde enerji maliyeti	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı metal borhidrürlerin gravimetrik hidrojen yoğunlukları.....	15
Şekil 2.2. Bor kimyasalları ve konsantre bor satışlarının yıllara göre değişimi (2000-2015)	31
Şekil 3.1. Metal katalizör varlığında BH ₄ - dehidrojenasyon davranışının şematik gösterimi	42
Şekil 4.1. Poli(akrilamit-ko-akrilik asit) hidrojel kimyasal yapısı	61
Şekil 4.2. Dehidrojenasyon deney düzeneği (1) reaktör, (2) NaBH ₄ -NaOH çözeltisi, (3) katalizör, (4) su dolu beher ve (5) büret	64
Şekil 5.1. 1600 dakika sabit reaksiyon süresinde kullanılan MgH ₂ miktarına göre B-H pik alanı değişimi	69
Şekil 5.2. B-H pik alanının reaksiyon süresine göre değişimi (kullanılan/teorik MgH ₂ oranı 2,85)	70
Şekil 5.3. FT-IR Spektrumu (kullanılan MgH ₂ / teorik MgH ₂ molar oranı=2,85, t=1600dakika)	71
Şekil 5.4. Ticari Ca(BH ₄) ₂ (Sigma-Aldrich) FT-IR analizi	72
Şekil 5.5. FT-IR analizi (kullanılan MgH ₂ / teorik MgH ₂ molar oranı=2,85, t=1600dakika)	72
Şekil 5.6. 300 °C’da sinterlenen ürün numunesi FT-IR analizi	73
Şekil 5.7. Ca(BH ₄) ₂ sentez reaksiyonlarında oluşan alt ve üst faz ürün numunesi FTIR analizi	74
Şekil 5.8. Ca(BH ₄) ₂ sentez reaksiyonu sonucu elde edilen ürün numunesi XRD analizi kullanılan MgH ₂ / teorik MgH ₂ molar oranı=2,85, t=1600dakika)...	75
Şekil 5.9. Hidrojel su tutma kapasitesi	79
Şekil 5.10. Hidrojel destek malzemeli Co aktif merkezli katalizörler ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T=25 °C, 0,0965 g NaBH ₄ , 0,5 gNaOH)	85
Şekil 5.11. Hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T= 25, 35 ve 45 °C, 0,0965 g NaBH ₄ , 0,5 g NaOH)	88

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Kullanılan NaBH_4 miktarına bağlı Co aktif merkezli hidrojel-2 varlığında üretilen H_2 miktarı ($T= 45\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5 g NaOH)	89
Şekil 5.13. NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği	91
Şekil 5.14. Islak ve kuru hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği ($T=45\text{ }^\circ\text{C}$, 0,0965 g NaBH_4 , 0,5 g NaOH)	93
Şekil 5.15. Hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile kalsiyum dehidrojenasyon grafiği ($T= 25, 35$ ve $45\text{ }^\circ\text{C}$, 0,02 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, 0,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$)	95
Şekil 5.16. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği	97
Şekil 5.17. Katalizör kullanım sayısına bağlı üretilen H_2 ve dehidrojenasyon reaksiyon süresindeki değişim ($T= 45\text{ }^\circ\text{C}$, 0,02 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, 0,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 250rpm)	99

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. (a) Speks 8000 öğütücü, (b) reaksiyon haznesi, conta ve bilyeler	22
Resim 4.1. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri	57
Resim 5.1. (a) Hidrojel, (b) Yapısında kobalt bulunan hidrojel	78
Resim 5.2. (a) Hidrojel-1 (b) Hidrojel-2 ve (c) Hidrojel -3, SEM görüntüleri	81
Resim 5.3. Dondurarak kurutulmuş kobalt yüklü hidrojel-2 SEM görüntüsü	82



HARİTALARIN LİSTESİ

Harita	Sayfa
Harita 1.1. Bor tüketiminin bölgesel dağılımı (%)	30



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

C	Derişim
k	Reaksiyon hız sabiti
n	Reaksiyon mertebesi
A	Arrhenius sabiti
Ea	Aktivasyon enerjisi

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
EIA	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgilendirme İdaresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Araştırmacılar ve bilim insanlarının vurguladığı ve herkes tarafından kabul gördüğü üzere, bir yandan dünya nüfusu artarken diğer taraftan bulunduğumuz yüzyılda dünya çapındaki teknolojik gelişmeler ilerlemekte olup fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye olan ihtiyaç hızla artmaktadır. 2007 yılında dünyada birincil enerji kaynağının % 86,4 oranında fosil yakıtlardan sağlandığı EIA (Energy Information Administration) tarafından bildirilmiştir. Günümüzde yoğun olarak daha doğrusu temel olarak enerji gereksinimimizi karşılayan fosil yakıtların (kömür, petrol ve doğal gaz vb.) sonsuza kadar var olmayacağı ise yadsınmaz bir gerçektir. Bu sebeple, enerji tüm dünya genelinde üzerinde durulması gereken ve durulan önemli bir konudur. Diğer bir ifadeyle, alternatif enerji kaynakları aramak zorunlu hale gelmektedir.

Fosil yakıtlar söz konusu olunca küresel ısınma da beraberinde akla gelen ve istenmeyen bir durumdur. EIA tarafından yapılan araştırmalar, fosil yakıtların yakılmasıyla 21,3 milyar ton karbondioksitin (CO_2) açığa çıktığı ancak bunların doğal kaynaklarca yaklaşık yarısının emilebildiği yani net olarak havaya 10,65 milyar ton CO_2 salındığını göstermektedir. Önlem alınmazsa gelecek yüzyılda sıcaklığın 5°C 'un üstünde bir artışla yükselmesi kaçınılmaz olacaktır. Bunun sonucunda yüzey oranları değişeceği gibi iklim dengesi bozulacak, bugünkü tarım alanları kurak alanlara dönüşecek, insanlığın yaşamı sınırlanacaktır [1]. Küresel ısınma ve iklim değişikliği, enerji kaynakları ve bunların kullanımı ile ilgili bir sorundur. Bu nedenle yeni ve alternatif enerji arayışları sürdürülmekte ve bu arayışlar içerisinde hidrojen enerjisinin öneminin farkına varılmıştır[2].

Günümüzde, çoğunlukla doğal gazdan buhar reformasyonu ile hidrojen üretilmektedir. Ancak, temel olarak hidrojenin fosil yakıtlardan emisyon kontrollü şekilde bir fabrikada üretilerek içten yanmalı motorlarda yani araçlarda emisyon üretmeden kullanılması mevcut durumda hidrojenin çevre dostu olmasını sağlamaktadır. Esasen, hidrojen enerjisine “21. yüzyılın enerjisi” gözüyle bakılmaktadır. Dolayısıyla, hidrojen enerjisi üzerinde yoğun olarak çalışmalar yürütülmektedir. Bu kapsamda, çeşitli hidrür bileşiklerinden kimyasal yöntemlerle hidrojen elde etme adına çok sayıda çalışma bulunmakta olup bunlar genellikle sodyum borhidrür üzerinedir. Diğer taraftan, hidrojen halen en ucuz olarak fosil

yakıtlardan buharla reaksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Ancak bu yöntem fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmamakta ve aynı zamanda hava kirliliğine sebep olmaktadır. Diğer en çok kullanılan yöntem elektrolizle suyun ayrıştırılmasıdır. Elektroliz yönteminin ve diğer yöntemlerin verimlerinin artırılması ve üretim maliyetlerinin azaltılması için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Hidrojeni elde ettikten sonra üretilmesi, depolanması ve taşınması için de ayrı bir çalışma gerekmektedir [3]. Dikkatleri çeken bu enerji kaynağının depolanması, ekonomik olarak üretilmesi ve mevcut sistemlere (otomobil, pil vs.) uygulanması ise konu ile ilgili darboğazlardır.

Hidrojen, basınçlı gaz halinde ve/veya çok düşük sıcaklıkta sıvı fazda tanklarda, aktif karbon üzerine adsorpsiyon yöntemiyle, karbon nano tüplerde ve metal hidrürler şeklinde depolanabilir. Bu yöntemler arasında metal hidrürler şeklinde depolama yakıt hücreli araçlar için önemli rol üstleneceğinden önemsenmektedir. Katı metal hidrürler geniş miktarda tersinir hidrojen desorpsiyonu, proses kolaylığı, düşük işletme basıncı ve nispeten düşük maliyet vb. özellikleri sebebiyle incelenen çok sayıda farklı hidrojen depolama alternatifleri arasında son derece dikkat çekici ve güvenli temel hidrojen depolama materyalleridir. Son zamanlarda, dikkatler alkali ve toprak alkali metal hidrürlerin sentezi ve dehidrojenasyonu üzerindedir [4]. 2000’li yılların başında, yaklaşık 70 °C gibi ılımlı bir sıcaklıkta NaAlH_4 bileşiğinin katalitik dehidrojenasyonu rapor edilmiştir [5]. Ancak, bu tip hidrürler çevresel nem ve oksijene çok duyarlı olup güvenlik problemleri pratik olarak kullanımları engellemektedir. Sulu çözeltide borhidrürler hidrojen depolama amacıyla ideal olarak görünmektedir. Çünkü, belirli şartlar altında kararlı olup güvenli ve kontrollü şekilde hidrojen salınabilir [6].

Dünyadaki iki büyük bor üreticisinden birisi olan ve dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70’ini topraklarında bulunduran ülkemizin bor ürünlerinden daha fazla kazanç sağlaması için borhidrürler gibi önemi ve getirisi yüksek spesifik bor ürünlerini kendi imkanları ile üretebilmesinin gerekliliği gündemde olan bir gerçektir [7]. Geçen on yıl boyunca, mekanokimyasal yöntemler yeni metal borhidrürlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olmuş ve yeni bileşiklerin sayısında belirgin artış olmuştur. Bu bileşiklerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili çalışmalarda da önemli bir artış meydana gelmiştir [8]. Metal borhidrürlerin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılması sonucu hidrojen elde edilmesine yönelik çoğunlukla NaBH_4 ile ilgili çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bunun yanı sıra, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ’ün alkali

borhidrürlerden (NaBH_4 , LiBH_4 vb.) daha az kararlı olduğu bildirilmiştir [9]. Bu sayede, söz konusu metal borhidrür bileşiklerinden hidrojenin koparılması nispeten kolay olacaktır. Yapısındaki hidrojen miktarları kütsel olarak karşılaştırıldığında yine $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ avantaj sahibidir. Bu özellikleri sayesinde toprak alkali metal borhidrürler dikkatleri çekmekte ve hidrojen depolama üzerine yapılan çalışmalar NaBH_4 'den farklı olarak bu metal borhidrürlere kaymaktadır.

Mekanokimyasal sentezleme yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde gerçekleştirilmektedir. Bu öğütücüler, kapasitelerine, alaşımlama veya reaksiyon verimleri gibi parametrelere bağlı olarak sınıflandırılan Speks değirmen, gezegen tipi değirmen ve atritör değirmenlerdir. Mekanik alaşımlama ile gerçekleştirilen metal borhidrür sentez prosesini etkileyen parametreler, öğütme süresi, öğütme hızı, bilya/toz ağırlık oranı, öğütme ortamı, öğütme cihazı, öğütme kabı ve elemanlarıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı, mikro ve nano boyutta toz elde edilebilmesidir. Bunun yanında, reaksiyon sonunda istenmeyen ara bileşik oluşumunun olmayışı, hedef fazların elde edilebilmesi açısından başarıyla sonuçlanmaktadır. Ayrıca, oda sıcaklığında ve kısa sürelerde istenen tozların sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Sonuç olarak, yüksek safiyette çok ince tozlar homojen bileşimde üretilmektedir [10].

Metal borhidrür bileşiklerinden hidrojen elde edilmesi amacıyla termal bozunma ve katalitik desorpsiyon olmak üzere iki yöntem kullanılabilir. Termal bozunma yönteminde verim sadece depolama materyalinin kütlece % 10'u hidrojen olarak bildirilmiş olup yaygın olarak dehidrojenasyon tekniği olarak katalitik desorpsiyon seçilmektedir. Termal bozunmanın sahip olduğu diğer dezavantaj ise gerçekleşmesi için yüksek ısıya gereksinim duyulmasıdır. Katalitik desorpsiyon prosesinde kullanılan suyun hidrojeninden yararlanılması ve çevre şartlarına yakın sıcaklıklarda yapılması bu tekniğin üstün yönü olarak ifade edilmektedir [11, 12]. Makul bir sürede yalnızca sulu çözelti içerisinde bulunan metal borhidrürlerin ihtiva ettiği hidrojen yapılarından tamamen alınamaz. Ekzotermik dehidrojenasyon reaksiyonu Co, Ni, Cu, Ru ve Pd gibi metaller veya metal aktif merkezli katalizörler varlığında etkin olarak gerçekleşir. Bunlardan, yüksek reaktif özellik göstermeleri ve diğerlerine göre ucuz olmaları sayesinde Co ve Ni en sık kullanılanlardır [13].

Katalitik dehidrojenasyon prosesinde, genellikle hangi metal borhidrür kullanılıyorsa aynı metalin hidroksiti kullanılarak bir alkali çözelti hazırlanır. Metal borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyon prosesinde alkali çözeltinin pH'nın 12-14 aralığında olması önemlidir [14,15]. Bu alkali çözelti içerisine metal borhidrürün eklenmesi ile dehidrojenasyon reaksiyonunun kendiliğinden başlamasının önüne geçilir.

Bilindiği üzere, γ - Al_2O_3 , silika, aktif karbon, yüzey aktif maddeler, alümina, zeolitler, kil ve son olarak da polimerik malzemeler katalizör destek materyali olarak geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda, hidrojel olarak bilinen kontrollü üç boyutlu çaprazbağlı polimer ağ yapılar özel bir dikkat çekmektedir [16].

Bu çalışmada; CaCl_2 , MgH_2 ve B_2O_3 kullanılarak Speks tipi öğütücüde mekanokimyasal olarak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi gerçekleştirildi. Ucuz bir kalsiyum tuzu CaCl_2 ve ülkemizde yüksek rezervi olan bor kaynağı B_2O_3 kullanılarak diğer sulu üretim yöntemlerine göre avantaj sahibi mekanokimyasal yöntemle ekonomik olarak söz konusu sentezin gerçekleştirilmesi temel hedeflerden biri olmuştur. Ayrıca, Co yüklü poli(akrilamit-ko-akrilik asit) (p(AAm-ko-AAc)) hidrojel destekli katalizör hazırlandı. Bu malzeme ilk defa bu çalışmada metal borhidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Aktif merkez olarak hidrojel yapıya eklenecek kobalt yine ilk kez bu çalışmada CoF_2 kaynağından sağlandı. Neticede, metal borhidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilip kinetik inceleme yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde dünya genelinde alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek hedefiyle çalışmalar yapılmaktadır. Enerji gereksinimi her geçen gün artarken, fosil yakıtlara yüksek ölçüde bağımlılık ülkelerin enerji arz güvenliğini tehdit etmektedir. Hidrojen, çevresel ve ekonomik açıdan bakıldığında önemli bir yakıt alternatifi olarak dikkatleri üzerine toplanmaktadır. Birçok enerji uzmanı, fosil yakıtlara göre yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönleri, tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebileceğini ileri sürmektedir. 21. yüzyılın enerjisi gözüyle bakılan hidrojeni aslında enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirmek gerekir. Elektrik enerjisinin depolanamaması hidrojeni bir depolama aracı olarak gündemde tutmaktadır. Hidrojen durağan güç üretme tesislerinde, ulaştırma alanında içten yanmalı bir motorda veya bir yakıt hücresinde kullanılabilir ve bunun sonucu ortaya çıkan salınım sudur [17]. Bu da hidrojenin son derece çevreci olduğunun göstergesidir.

Mevcut koşullarda hidrojenin kullanımının en geçerli olduğu alan taşınabilir enerji uygulamalarıdır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilmesi amacıyla yapılan çalışmaların büyük bir kısmı otomotiv sektörüne yöneliktir. Diğer taraftan, hidrojen depolayan ve hidrojeni yakıt olarak kullanarak enerji üreten yakıt pili teknolojilerine dair oldukça yoğun çalışmalar söz konusudur. Depolanmış hidrojen-yakıt pili sistemi mevcut pillerin kapasite ve ömür olarak gelişmiş şekli olup, bu alan gerek depolamada gerekse yakıt pilinde hafifliğin ön plana çıktığı uygulamalardır [18]. Bahsedilen iki başlık aslında bir çatı altında birleşmekte, otomotiv sektöründe faaliyet gösteren tanınmış birçok firma (Daimler Chrysler, BMW, Honda, Toyota, Ford vb.) hidrojen-yakıt pili esaslı araştırma çalışmalarına maddi olarak büyük destek vermiş ve vermektedirler. Bu konuda günümüzde geline nokta, 2014 Kasım ayında Toyota ürettiği hidrojen yakıt hücreli Mirai konsept arabayı Los Angeles otomobil fuarında sergilemiştir. Ayrıca, diğer firmalarında ürettiği konsept arabalar mevcuttur. Her ne kadar hidrojenin depolanması, taşınması ve ilk olarak da ekonomik şekilde üretilmesi halen çözüm bekleyen noktalara sahip olsa da taşımacılıkta hidrojenin kullanılır durumda olduğu görülmektedir. Bundan sonra sektörel olarak maliyetin düşürülmesi ve yaygınlaştırılması beklenmektedir.

2.1. Hidrojen

Hidrojen, evrende çok miktarda bulunan elementlerden biridir. Kokusuz, renksiz, tatsız ve zehirsiz bir gazdır. Hidrojen alternatif enerji kaynakları kullanılarak çeşitli yöntemlerle üretilir [19].

2.1.1. Hidrojen üretimi

Hidrojenin üretimi denildiğinde akla gelen ve bilinen ilk yöntem suyun elektrolizidir. 1960'larda yavaş yavaş fosil yakıtlardan hidrojen üretimine geçiş olmuştur [20]. Fosil yakıtlardan petrol ve doğal gaz, yenilenebilir enerji kaynaklarından su, güneş ve biyokütle hidrojen üretimi için kullanılmaktadır. Ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucunda hidrojen elde edilmektedir. Güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda geliştirme çalışmaları da devam etmektedir [18]. Ayrıca, biyolojik, kimyasal, termokimyasal fotolitik ve elektrolitik yöntemler de kullanılabilir.

2.1.2. Enerji kaynağı hidrojen

Hidrojenin anahtar özelliği birincil enerji kaynağı olması değildir. Ancak, bir enerji taşıyıcısıdır ve elektrik enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarından üretilmesi gerekir [19]. Elektrik enerjisinin depolanamaması hidrojeni bir depolama aracı olarak gündemde tutmaktadır. Hidroelektrik enerji kaynağı çok olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerde hidroelektrik santrallerin belirli yoğunlukta sürekli çalıştırılması esas alınmış ve bu düzenleme sayesinde ihtiyaç fazlası enerji ile suyun elektrolizi gerçekleştirilerek hidrojen üretilmektedir. Neticede, bu şekilde enerji depolanabilmektedir[18].

Günümüzde, hidrojen temelde hemen her yerde kolaylıkla kullanılabilir. Evlerde, ısıtma amacı ile kalorifer, fırın ve şöfbenlerde doğal gaz yerine rahatlıkla kullanılabilir [22].

Yakıt alternatifi olarak ise, hidrojen 1839'lar kadar öncesinden beri desteklenmektedir. Fakat, gelişimi ve kabul edilmesi yavaş olmuştur. İçten yanmalı bir motorda hidrojen yandığında neredeyse sıfır emisyon üretir ve yan ürün yalnızca sudur [19]. Hidrojenin içten

yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılması konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Benzine göre tasarlanmış olan motorların kullanıldığı bu çalışmalarda söz konusu motorlar hidrojen kullanımına imkan sağlayacak şekilde modifiye edilmektedir. Hidrojenin yakıt olarak içten yanmalı motorlarda, yani otomobil, otobüs, kamyon, traktör ile tarım makineleri gibi tüm taşıtlarda kullanılabilmesi, sınırlı rezerve sahip petrol ürünlerinin yerini alması ve çevreye dost bir enerji olması, araç üretici şirketler için büyük ilgi uyandırmıştır. Bu alanda, ciddi yatırımlar gerektiren çalışmalar yapılmış ve günümüzde dünyada önde gelen araç üretici firmalar hidrojen enerjisi ile çalışan konsept araç üretimleri gerçekleştirmişlerdir.

İçten yanmalı motorlarda kullanılması için yakıtların temelde bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Öncelikle, kolaylıkla ve güvenli olarak her yere taşınabilmelidir. Her yerde (sanayide, evlerde, taşıtlarda) kullanılabilmeli, depolanabilmelidir. Birim kütle başına yüksek ısı değeri, temiz, güvenli, hafif olmalıdır. Isı, elektrik ve mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmelidir. Yüksek verimle enerji üretilebilmeli ve ekonomik olmalıdır. Bunlar idealde olması istenen özellikler olup, hali hazırda kullanılan yakıtlar gerçekte bu özellikleri tam olarak karşılayamamaktadırlar. Hidrojen bu kategoriye uygun bir yakıt olduğu söylenebilir [23].

Temel olarak, Çizelge 2.1’de hidrojen ve diğer yakıtların özelliklerinin karşılaştırılması verilmektedir. Tutuşma aralığının geniş olması, hidrojenin daha geniş karışım aralığında (% 4 ile % 75 oranları arasında) düzgün yanmasını sağlar ve yanma sonucunda daha az kirletici oluşur [24].

Gaz halindeki hidrojen, aynı hacimdeki havadan yaklaşık 14 kez daha hafiftir. İçten yanmalı motorlarda kullanılmakta olan yakıtlarla karşılaştırıldığında ise, sıvı hidrojenin sıvı hidrokarbon yakıtlara oranla yaklaşık 10 kere daha hafif, gaz halindeki hidrojen ise metan, doğal gaz vb. gaz halindeki yakıtlardan yine 10 kere daha hafiftir [22].

Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m^3)	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu (cm^2/s)	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçta özgül ısısı (J.g/K)	1,2	2,22	14,89
Havada ateşlenme sınırı (%hacim)	1,0 - 7,6	5,3 -15	4,0 – 75,0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşlenme sıcaklığı($^{\circ}\text{C}$)	228 -471	540	585
Havada alev sıcaklığı($^{\circ}\text{C}$)	2197	1875	2045
Patlama enerjisi (g.TNT . k/J)	0,25	0,19	0,17
Alev yayılması (emissivitesi), (%)	34 - 42	25-33	17-25

Hidrojen çok hafif bir gaz olması sayesinde beklenmedik veya istenmeyen bir durumda ortamdan uzaklaşır ve tehlike riskini azaltır. Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığı yüksek olmasına rağmen, hidrojen-hava karışımlarının tutuşturulabilmesi için gerekli enerji miktarı düşüktür. Hidrojenin yüksek basınçlı gaz halinde depolanması halinde yüksek sıkıştırma oranlarında, fakir karışım ile yanabilmesi yakıt tüketimini azalttığı gibi, yanma sonucu oluşan maksimum sıcaklığı da azaltır. Yanma sonucu partikül madde oluşmadığından bujiler kirlenmez. Alev parlaklığının düşük olması, diğer karbon esaslı

yakıtlara göre radyasyon yolu ile olan ısı kaybını azaltacağından daha yüksek verim sağlar [24]. Ayrıca, hidrojenin alt ısı değeri mevcut motor yakıtlarından daha yüksektir (hidrojen için 119,93 kJ/g, benzin için 43,4 kJ/g) [22].

2.1.3. Hidrojenin taşınması

Hidrojen sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı ve katı metal hidrür olarak taşınabilir. En ucuz yöntem taşınacak hidrojen miktarı ve taşıma mesafesine bağlı olacaktır. Hidrojen teslimi için düşünülen yöntemler, kamyon, demir yolu, gemi ve boru hattı ile taşımadır.

Sıkıştırılmış gaz olarak taşıma

Sıkıştırılmış gaz yüksek basınçlı silindirler, tüp treyler veya boru hatları ile taşınabilir. Eğer hidrojen gaz olarak taşınacaksa, tank kapasitesini maksimumda kullanmak için çok yüksek basınca sıkıştırılmalıdır. Örneğin, yüksek basınç gaz silindirleri 40MPa'a kadar yüksek basınç altında yaklaşık 1,8 kg hidrojen taşıyabilmektedir. Ancak, bu yüksek basınç silindirlerin yapımı ve taşımacılığı çok pahalıdır. Koruyucu çerçeveye monteli birkaç çelik boru içeren tüp treylerler, kullanılan tüplerin sayısına bağlı olarak 63-460 kg hidrojen taşıyacak şekilde ayarlanabilmektedir. İşletme basıncı 20-60 MPa'dır [25]. Amerika, Kanada ve Avrupa'da birkaç endüstriyel alanda hidrojen boru hatları ile taşınmaktadır. Karakteristik işletme basıncı 1-3 MPa'dır. Almanya 1939'dan beri işletilen 210 km boru hattına sahiptir. Kuzey Fransa'dan Belçikaya kadar uzanan 400 km'lik dünyadaki en uzun hidrojen boru hattına sahip olan Air Liquide firmasıdır. Amerika, Büyük Göller bölgesinde ve Gulf sahilinde yoğunlaşmış 720 km'den fazla boru hattına sahiptir [25].

Hidrojenin en önemli özelliği sıvı ve gaz olarak kullanılabilmesidir. Uygun şartlar sağlandığında sıvı ve gaz halde depolanabileceği gibi tankerler ve boru hatlarıyla da sevk edilebilecek bir yakıttır [23]. Hidrojen gaz olarak uzun mesafeler boyunca boru hatları sayesinde elektrik kadar ucuz taşınabilir [21]. Hidrojen alıcı noktaya ulaştığında elektrik enerjisine dönüştürülecektir.

Sıvı hidrojen taşıma

Sıvı hidrojen çift duvarlı izolasyona sahip özel tanklarda taşınmaktadır. Bazı tankerlerde, sıvı hidrojen tankının dış yüzeyini soğutarak ısı transferini minimize etmek için ayrıca sıvı azot ısı kalkanı olarak kullanılır. Yakıt tankerleri 360 – 4,300 kg sıvı hidrojen taşıyabilir. Buharlaşma kayıpları % 0,3-0,6'dır.

Deniz aracı ile uzun mesafeli hidrojen taşımacılığı için ilgilenilmektedir. Kanada Atlantik okyanusunda hidrojen taşımacılığı için birkaç gemi tasarımı geliştirmiştir. Sıvı hidrojen taşımacılığında temel problem özel izolasyon gereksinimidir [25].

Metal hidrür taşıma

Hidrojen bir metal hidrür ile absorbe edilerek hidrojen taşıma amacıyla kullanılabilir. Müşteriye taşımak için bir kamyon üzerine yekpare olarak konteyner yüklenir. Burada hidrür dolu konteyner ile boş olan değiştirilir [25].

2.1.4. Hidrojenin depolanması

Hidrojen enerji sistemi üretim, taşıma, depolama ve tüketim kısımlarından oluşmakta olup bu kısımda hidrojen depolama teknikleri ele alınacaktır. Önceki bölümlerde anlatıldığı üzere, hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra enerji taşıyıcı olarak öncelikle boru hatlarıyla ya da araçlar ile taşınmaktadır. Genel olarak, durağan hidrojen depolama, yüksek basınçta çelik tüplerde veya kriyojenik dewar-termosu içinde hem gaz hem de sıvı hidrojen olarak ele alınmaktadır. En gayret gerektiren girişim hidrojenin motorlu taşıtlara yerleşik tanklarda taşınmasıdır. 500 km'lik sıradan bir araç menzili için hidrojen gaz tankı 700 bar iç basınç gerektirmektedir. Basınçlı gaz veya sıvı hidrojen yüklü kamyon, treyler ve vagonlar ile yerel hidrojen dağıtımı günden güne pratik edilmektedir [26].

Hidrojenin depolanması iki grup altında ele alınmaktadır. İlk grupta sıkıştırma ya da sıvılaştırma gibi fiziksel prosesleri içeren fiziksel metotlar yer almaktadır. Fiziksel metotlarla H₂ moleküllerinin depolama ortam ile herhangi bir etkileşimi yoktur. Kimyasal metotlarda ise fiziksel-kimyasal yöntemlerle hidrojen depolama sağlanır. Bu yöntemlerin

tanımlanmasında, hidrojenin depolama ortamı ile etkileşimi göz önünde bulundurulmaktadır [27].

Fiziksel yöntemler

Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolama: Bu teknikte sıkıştırılmış hidrojen gazı, gaz tanklarında, uluslararası depolarda, boru hatlarında ve cam mikro kürelerde depolanabilir [27].

Hidrojen oda sıcaklığında basınca dayanıklı tanklara sıkıştırılmaktadır. Basınca dayanıklı tanklar maliyet bakımından önemli yük getirmektedir. Ayrıca bu tip tanklar ek malzeme ile güçlendirildikleri ve bu işlem ekstra ağırlığa sebep olduğu için depolanan hidrojen kütlece % 1-7 civarında kalmaktadır. Hidrojen nakli halen, küçük miktarlar için bile büyük tanklarla yapılmaktadır ve en küçük moleküle sahip olması sebebiyle de bulunduğu kaplarda hidrojen kırılgenliğine (korozyona) yol açmaktadır. Çelik tanklarda 150 barda saklanabilen hidrojen, özel alaşımlı tankların kullanılması ile 700 bar basınca kadar saklanabilmektedir. Bu basınçtaki hidrojen yoğunluğu sıvı haldekinin yarısına eşittir. Gelecekte araçların bu şekilde enerji sağlamaları mümkündür. Fakat toplu taşıma araçlarının ve dolum tankerlerinin bu basınçta hidrojenle yerleşim alanlarında bulunması ürkütücüdür.

Cam mikrokürelerin kullanılması durumunda, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen küçük, içi boş ve duvar kalınlıkları ~1mm olan cam küreler 200-400 °C'da 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 [28].

Düşük sıcaklıkta sıvı hidrojen depolama: Bu teknikte sabit ve mobil kriyojenik rezervuarlar kullanılmaktadır [27].

Hidrojenin kritik sıcaklığı 33,2 °C'dur. Dolayısıyla sıvılaştırma işlemi sıcaklığın 20 K'e kadar düşürülmesi ile gerçekleştirilir. Sıcaklığı bu kadar aşağı çekebilmek için saklanan hidrojenin % 40'ı enerji gereksinimi olarak harcanır. Bu yöntemde kütlece % 16'ya kadar yakıt depolanabilir. Bu formdaki hidrojen eş ağırlıktaki benzinden 3 kat fazla enerji içerir.

Bu tip tankların çok iyi izole edilmiş olmaları gerekmektedir. Lakin her koşulda tanka ısı sızacağı için buharlaşma olacak ve tankın basıncı artacaktır. Artan basınç da ek maliyet ve malzeme sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bazı otomobil firmaları sıvı hidrojen ile çalışan, geleneksel motora sahip araçlar üretme yolunda mesafe almışlardır. Bu araçlarda yakıt pilleri aracın klimasının elektrik ihtiyacını karşılamak için kullanılmıştır. Araçta günlük % 1'i bulan buharlaşma kaybı ve sıvılaştırma masrafları sistemin olumsuzluklarıdır.

Tabiki sıvılaştırılmış hidrojen basınçlı gaz hidrojenden daha pahalıdır. Nihayetinde, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu yüksek fiyatını dengeleyecektir [26].

Kimyasal yöntemler

Hidrojen kimyasal olarak depolanması adsorpsiyon, katılarda absorpsiyon ve kimyasal etkileşim yöntemleri ile gerçekleştirilebilir.

Adsorpsiyon: Zeolitler, aktif karbon, karbon nano malzemeler ve metal-organik adsorbentler bu yöntem için kullanılabilir.

Oda şartlarında veya soğutulmuş ortamlarda uygulanan karbon adsorpsiyon tekniğinde basınç tankının içi gözenekli süperaktif grafit ile doldurulmuştur. Tutunan H_2 'nin Van der Waals bağlarından dolayı oluşan adsorpsiyon ısısının sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Depolanan H_2 'nin atomlarına ayrılması ile kimyasal sorpsiyonun oluşması durumunda H_2 'nin geri kazanımı için yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine çıkmak gerekecektir. Bu sorunu aşmak için 80 K'de çalışmak veya adsorpsiyon ısısı, normal fizisorpsiyon ısısından daha büyük olan bir yüzey bulmak gereklidir. Tankın doldurulması sisteme ek ağırlık getirmesine rağmen depolanan hidrojen yüzdesini % 4'e çıkarttığı için kullanışlıdır. Kullanılan grafitin iyileştirilmesi ile depolanabilen miktarın artacağı umulmaktadır

Katılarda absorpsiyon: Bu çalışma kapsamında sentezlenmesi planlanan metal hidrür bu kategoride yer almaktadır. Metal hidrür sistemi ile depolamada, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Birçok metal bu amaçla kullanılmaktadır.

Katı metal hidrürler geniş miktarda tersinir hidrojen desorpsiyonu, proses kolaylığı, düşük işletme basıncı ve nispeten düşük maliyet vb. özellikleri sebebiyle İncelenen çok sayıda farklı hidrojen depolama alternatifleri arasında son derece dikkat çekici temel hidrojen depolama materyalleridir. Yüksek hidrojen kapasiteleri ve DOE hedeflerini karşılayabilme potansiyeli olduğu düşünülen kompleks metal borhidrüllere ($M(BH_4)_n$) artan bir ilgi bulunmaktadır.

Kimyasal etkileşim: Sıvı (organik) hidrürler, amonyak ve metanol, su ile etkileşen malzemeler bu yöntemde kullanılmaktadır.

Örneğin, bir teknikte metal hidrür tekniğine benzer şekilde metal yerine sıvı hidrokarbon veya diğer kimyasallar kullanılmakta ve yine diğer bir teknikte toz demir ve su kullanılarak yüksek sıcaklıkta pas ve hidrojen üretilmektedir [28].

2.2. Metal Hidrürler

Hidrojen, bazı metal ve alaşımlar ile metal hidrürleri oluşturarak ılımlı bir sıcaklık ve basınç altında katı faz depolamayı sağlar. Bu onlara gaz ve sıvı depolama yöntemlerine göre güvenlik bakımından önemli bir avantaj sağlar. Metal hidrürler hidrojen gazı ve sıvı hidrojene göre daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir [29]. Örneğin, magnezyum hidrür (MgH_2) için hidrojen yoğunluğu $6,5 \text{ H atom/cm}^3$ iken hidrojen gazı ve sıvı hidrojen için sırasıyla $0,99 \text{ H atom/cm}^3$ ve $4,2 \text{ H atom/cm}^3$ 'dür [30]. Dolayısıyla, metal hidrür şeklinde depolama araca monte uygulamalar için güvenli, hacimsel olarak verimli bir depolama yöntemidir. Bir metal hidrür oluşturmak için direkt kemisorpsiyon ve elektrokimyasal olmak üzere aşağıda verilen iki reaksiyon ile hidrojeni bağlamak mümkündür.



Bu eşitliklerde M metali temsil etmektedir. Metal ve hidrojen genellikle hidrojenin az miktarda absorplandığı α -fazı ve hidrürün tamamen oluştuğu β -fazı olmak üzere iki farklı tür hidrür oluşturur. Metal hidrürler ile hidrojen depolama farklı parametrelere bağlı ve birçok basamak içermektedir. Metal, yüzey yapısı, morfoloji ve saflığa bağlı olan hidrojen dağılım özelliğini farklılaştırmaktadır [31]. Li, Be, Na, Mg, B ve Al gibi hafif metaller metal hidrojen bileşiklerinin geniş bir kısmını oluşturur. Hafif ağırlıkta olmaları ve çoğu durumda $H/M = 2$ olan metal atomu başına düşen hidrojen atom sayısı bakımından oldukça ilgi çekicidirler. Hem hali hazırda bilinen hidrojen depolama malzemelerinin modifiye edilmesi ve optimizasyonu hem de yeni kaynaklar ile ilgili yapılan araştırmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmalar optimum katı hidrojen depolama sistemi bulmak üzere yürütülmektedir [32].

Yüksek hidrojen kapasiteleri ve düşük maliyetleri sayesinde magnezyum ve alaşımları ile ilgili araca monte hidrojen depolama için dikkate değer araştırmalar bulunmaktadır [33]. Mg ve Mg içerikli çeşitli alaşımlar ve intermetallikler yüksek sıcaklık hidrürler grubunda yer almaktadır. Yüksek sıcaklık hidrürlerin, düşük sıcaklık hidrürlerine göre en büyük avantajı daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Ayrıca, diğer sistemlere göre ucuzdurlar [27]. Ancak, MgH_2 formunda hidrojen depolamanın temel dezavantajı yüksek sıcaklıkta hidrojen deşarjı, yavaş desorpsiyon kinetiği ve hava ve oksijen ile yüksek reaktivite göstermesidir [34].

One-pass olarak bilinen kompleks hidrürler su reaksiyonları sonucunda taşıdıkları hidrojeni serbest hale geçirmekte olduğundan böyle adlandırılmaktadırlar. Kompleks hidrürler arasında özellikle, alanatlar $[AlH_4]^-$ ve borhidrürler $[BH_4]^-$ düşük ağırlıkları ve H_2 depolama kapasiteleri yönüyle dikkat çekmektedir. Diğer taraftan, kompleks hidrürlerin H_2 depolamada kullanımları kinetik ve termodinamik özelliklerinden dolayı sınırlıdır [29].

Özellikle son 10 yıldır yüksek hidrojen depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Metal borhidrür şeklinde hidrojen depolanmasında, yapı içerisinde kütlece % 18,5 oranına erişebilen hidrojenden yararlanma imkânı doğar. Bazı süreçlerde sudan gelen hidrojen ve kullanılan suyun döngüsü ile bu oran % 37'lere çıkabilmektedir. Yüksek hidrojen kapasiteleri ve DOE hedeflerini

kompanse edilir. Bu elektronik yapı gösteriyor ki metal katyonlardan anyonlara olan yük transferi $M(BH_4)_n$ termodinamik kararlılığının belirlenmesinde anahtar özelliktir [36, 37].

Çizelge 2.2. Bazı metal borhidrürlerin ve ihtiva ettikleri H_2 yoğunlukları [35]

$M(BH_4)_n$	CAS No.	Yoğunluk (g/mol)	H_2 Yoğunluğu (% ağırlık)	H_2 Yoğunluğu (kg/m^3)
$LiBH_4$	16949-15-8	21,78	18,5	122,1
$NaBH_4$	16940-66-2	37,83	10,7	114,5
KBH_4	13762-51-1	53,94	7,5	87,8
$RbBH_4$	20346-99-0	100,31	4,0	76,8
$CsBH_4$	-	147,75	2,7	65,3
$Be(BH_4)_2$	17440-85-6	38,70	20,8	146,0
$Mg(BH_4)_2$	16903-37-0	53,99	14,9	147,4
$Ca(BH_4)_2$	17068-95-0	69,76	11,6	124,1
$Mn(BH_4)_2$	-	84,62	9,5	117,8
$Al(BH_4)_3$	16962-07-5	71,51	16,9	133,5
$Zr(BH_4)_4$	12370-59-1	150,6	10,7	126,2
$Hf(BH_4)_4$	53608-70-1	237,6	6,8	112,2

Katı faz hidrojen depolama potansiyeline sahip materyallerden, $LiBH_4$, $NaBH_4$, $Mg(BH_4)_2$ ve $Ca(BH_4)_2$ gibi alkali ve toprak alkali metal borhidrürler yüksek gravimetrik ve volumetrik hidrojen yoğunluklarından ilgileri üzerine çekmektedir. Bunlar arasında $LiBH_4$ teorik olarak en yüksek ağırlıkça hidrojen yoğunluğuna (% 18,5) sahiptir. Ancak, pratikte $LiBH_4$ dehidrojenasyonu sırasında LiH , B ve ağırlıkça % 13,5 H_2 olduğu bilinmektedir [38]. Bunun yanı sıra, rehidrojenasyon için gerekli basınç ve sıcaklık uygulanamaz görülmektedir [39]. İlk bakışta, Çizelge 2.2’de $Ca(BH_4)_2$ ’ün gravimetrik H_2 yoğunluğu $LiBH_4$ ’ün gravimetrik H_2 yoğunluğundan düşük olduğu görülse de daha sonra $Ca(BH_4)_2$ ’ün hacimsel H_2 yoğunluğunun $LiBH_4$ ’ün hacimsel H_2 yoğunluğundan yüksek olduğu fark edilmektedir. Dolayısıyla, $Ca(BH_4)_2$ dikkatleri üzerine çekmektedir. Ayrıca, $Ca(BH_4)_2$ ’ün dehidrojenasyon veya bozunma sıcaklığı $LiBH_4$ ’ünkünden düşüktür. Son

zamanlarda, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün termal bozunma çalışmaları rapor edilmektedir ancak hidrojen salınımı hakkında oldukça az bilgi bulunmaktadır [40].

Metal borhidrürlerin genel üretim yöntemleri

İlk metal borhidrür LiBH_4 , Schlesinger ve Brown tarafından 65 yıl önce $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ve B_2H_6 reaksiyonu ile sentezlenmiştir [41]. Hemen hemen aynı zamanda keşfedilmesine rağmen sodyum borhidrür (NaBH_4) sentezi çok daha sonra rapor edilmiştir. NaBH_4 en yaygın ticari üretime sahip borhidrürdür. Kağıt, tekstil endüstrilerinde ve organik sentezlerde indirgeyici madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca diğer metal borhidrürlerin sentezinde başlangıç materyali olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [42].

Li, Na, K, Mg ve Ba borhidrürler elementlerden direk sentezlenirse yükseltilmiş basınç ve sıcaklık istenir. Uygulamada yalnızca dolaylı yöntemler kullanılarak metal borhidrürler sentezlenmektedir.

Metal borhidrürlerin hazırlanmasında dört genel yöntem kullanılmaktadır [42]:

- i. Metal hidrürlerle B_2H_6 (diboran) ilave edilmesi,
- ii. Metal alkiller veya alkoksidler ile B_2H_6 (diboran) reaksiyonu,
- iii. Metal hidrürlerin bor bileşikleriyle reaksiyonu,
- iv. Metal borhidrürler ve diğer metal tuzları arasında yer değiştirme reaksiyonu.

Tarihsel gelişim sürecinde ilk olarak B_2H_6 (diboran) kullanımına dayalı reaksiyonların yer aldığı çalışmalar yapılmıştır. Li, Na ve Mg metal hidrürler gibi metal hidrür kararlı ise reaksiyon metal borhidrür oluşumu için kolayca ilerleyecektir (Eş. 2.3).



Ancak, Be ve Al metal hidrürler gibi kararlı olamayan metal hidrürlerde metal alkiller ve alkoksidler kullanılmalıdır (Eş. 2.4).



Toksik özellik ve düşük termal kararlılık sebebiyle B₂H₆ (diboran) kullanılan Eş. 2.3 ve 2.4 denklemleri pratik olarak uygulanmamaktadır.

Toprak alkali borhidrürlerin (M=Mg, Ca, Sr, Ba) sentezinde B₂H₆ (diboran) yerine alkil diboranlar kullanılır (Eş. 2.5). Söz konusu reaksiyonlarda oluşan bor-alkiller distilasyon ile giderilir ve saf ürün elde edilir.



Metal hidrürler (Eş. 2.6) ve LiAlH₄ (Eş. 2.7), BF₃. Et₂O veya alkil boratlar ile metal borhidrürlerin oluşum reaksiyonunu meydana getirirler.



1A grubu metallerin oluşturduğu metal borhidrürlerin hazırlanmasında kullanılan yaygın yöntem yer değiştirme reaksiyonudur (Eş. 2.8).



Borhidrür kaynağında kullanılan metal genellikle Li ve Na'dur. Ancak, K, Ca ve Al gibi diğer metaller de kullanılabilir.

Metal hidrürlerin bor bileşikleriyle reaksiyonlarında ve metal borhidrürler ile diğer metal tuzları arasında yer değiştirme reaksiyonlarında son yıllarda yaygın olarak mekanokimyasal yöntem kullanılarak metal borhidrürler elde edilmektedir. Mekanokimyasal yöntemde sıvı metotlarda olduğu gibi ek basamaklar gerekmemekte dolayısıyla uygulamada avantaj sağlamaktadır. Uçucu borhidrürler (Be, Al ve Zr metal borhidrürler) için mekanokimyasal yöntem çok uygundur. Yan ürün olarak M'X'in oluşmakta ve elde edilen üründen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple, uçucu olmayan M(BH₄)_n üretimlerinde tercih edilmeyebilmektedir. Ancak, uygun bir yöntemle elde edilen borhidrür saflaştırılabilmektedir.

Yoğun olarak üzerinde çalışmalar yürütülen veya ticari üretimi mevcut başlıca metal borhidrürlerin özellikleri ve üretimleri ile ilgili aşağıda kısaca bilgi verilmektedir.

Lityum Borhidrür: En elverişli ve uygulanabilir üretim yöntemi LiCl ile NaBH₄ yer-değiştirme reaksiyonu olduğu kabul edilmektedir. LiBH₄ yoğunluğu 0,68g/cm³ olan beyaz katıdır. LiBH₄ su ile H₂ üretmek için şiddetli reaksiyon verir. Kuru havada nispeten kararlı yapıdadır. Sıvı LiBH₄ ayrışması ile hidrojen salınımı 320-380 °C'da başlar. Önceki çalışmalarda rapor edildiği üzere, yalnızca yapıdaki hidrojenin % 50'si salınır ve belirlenemeyen bir fazda LiBH₂ oluşur [41]. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise ortam basıncında LiBH₄'ün ayrışması ile yapıda bulunan hidrojenin % 80 oranında salınımı olduğu bildirilmiştir [43]. Ancak, en son yayınlarda özellikle düşük ısıtma hızında LiBH₂ ve diğer yan ürünlerin oluşumu doğrulanmıştır. LiBH₄ dehidrojenasyon reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir [42].



Sodyum Borhidrür: NaBH₄ yüksek erime sıcaklığına (505 °C) ve nispeten düşük reaktiviteye sahip bir katıdır. NaBH₄ üretim proseslerinden iki yöntem ticarileşmiştir. Muhtemelen en uygun yöntem, Amerika'da geliştirilen, madeni yağ ortamında metil boratlar ile NaH reaksiyonu olan borat yöntemidir (Eş. 2.10). Literatürde Schlesinger prosesi olarak bilinmektedir. Bu reaksiyonda hidrojen basıncına ihtiyaç yoktur. Ancak, söz konusu reaksiyon 250-280 °C sıcaklıklarda gerçekleşir [42].



Bayer tarafından geliştirilen borosilikat prosesinde ise daha ucuz bor bileşikleri kullanılır (Eş. 2.11). Ancak bu proseste daha yüksek sıcaklıkta (400-500 °C) ve hidrojen basıncında çalışılır. Diğer taraftan teorik verim % 25'dir. NaBH₄'ün ayrılması için sıvı NH₃ ile basınç altında ekstraksiyon yapılır [42].



NaBH₄'ün katalitik dehidrojenasyon yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanım potansiyeli olduğu için NaBO₂'dan rejenerasyonu yoğun şekilde çalışılmaktadır. NaBH₄ oluşumunda

30'dan fazla reaksiyonun termodinamik analizinde bu amaç için CaH_2 kullanımının uygun olduğu görülmüştür (Eş. 2.12) [44].



Berilyum Borhidrür: $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ en yüksek hidrojen kapasitesine (ağırlıkça % 20,8) sahip metal borhidrürdür. Aslında BeMe_2 ile B_2H_6 (diboran) reaksiyonu sonucu sentezlenir [45]. Ancak, BeCl_2 ile alkali metal borhidrürlerin mekanokimyasal yer-değiştirme reaksiyonu daha uygun bir yöntemdir. Bu yöntem sonunda 140°C 'da vakum distilasyonu uygulanır [46]. Be-BH_4 kovalent karakteri yüksek uçuculuk dolayısıyla çok yüksek reaktivite göstermesinin sebebidir. Düşük ayrışma sıcaklığı ve oluşum entalpisine sahip olmasına rağmen son derece toksik olması ve yüksek reaktivitesi sebebiyle $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ maalesef hidrojen depolama materyali olmak için uygun değildir [42].

Magnezyum Borhidrür: $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ilk olarak 50 yıl önce sentezlenmiştir. Örneğin; Konoplev ve Bakulina MgCl_2 ve NaBH_4 yer değiştirme reaksiyonu ve bu reaksiyon sonucunda XRD verileri ile iki kristal yapı bildirmişlerdir [47]. Çözücü kullanılmadan yapılan sentezlere ait literatür verileri tartışmalıdır. Aynı zamanda, yapının tahmin edilmesi için kullanılan yöntemler de tartışılmaktadır. GE GRC grubu, modifiye yer-değiştirme yöntemi kullanarak $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ elde etmişlerdir. Daha önce bildirilenlerden farklı iki XRD analiz sonucu bildirilmiştir. Hegzagonal faz oda sıcaklığında kararlı ve 185°C 'da ortorombik faza dönüşmektedir. Ayrıca, oda sıcaklığında depolanabilir. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ termal analizinde diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) verilerinde 300 ve 376°C 'da iki endotermik ve 357°C 'da bir ekzotermik pik görülmüştür. Bu ekzotermik pik $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ bozunmasına ait olup burada amorf yapıdaki MgH_2 'ün kristal yapıya dönüşür ve MgH_2 elementlerine ayrışır (Eş. 2.13) [48].



Kalsiyum Borhidrür: $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, B_2H_6 (diboran) ile CaH_2 (kalsiyum hidrür) veya alkoksitlerin reaksiyonu sonucu sentezlenir. Ancak, CaCl_2 ve NaBH_4 arasında mekanokimyasal yöntemle (ball milling) veya THF içinde yer değiştirme reaksiyonu söz konusu metal borhidrür üretimi için daha uygun bir yöntemdir [42,49]. Yoğunluğu 1,12

g/cm³ ve uçucu olmayan katı formdadır. Kuru havada tamamen kararlı halde olup suda bozunmaya uğramadan çözünmektedir.

İyonik yapıya sahip Ca(BH₄)₂ incelendiğinde Ca⁺² iyonlarının altı tetrahedral -BH₄ grubu tarafından sarıldığı ve her bir -BH₄ grubunun üç adet Ca⁺² iyonu ile temasta olduğu görülmektedir. Nispeten düşük hidrojen kapasitesine sahip olmasına rağmen Ca(BH₄)₂'ün hacimsel hidrojen yoğunluğu Mg(BH₄)₂ sahip olduğu yüksek hidrojen yoğunluğu ile kıyas götürür durumdadır. Ca(BH₄)₂'ün ayrışması 360 °C'da başlayıp 500 °C'da % 9,6 hidrojen salınımı ile tamamlanır (Eş. 2.14) [50].



Çinko Borhidrür: Zn(BH₄)₂, ZnCl₂ ve NaCl ile NaBH₄ karışımı mekanokimyasal yöntemle (ball milling) çözücü içermeyen formda sentezlenir. Zn(BH₄)₂'ün ayrışması endotermik bir reaksiyon olup B₂H₆ (diboran) oluşur (Eş. 2.15) [51].



Alüminyum Borhidrür: Al(BH₄)₃ ilk olarak, B₂H₆ (diboran) ve trimetil-alüminyum (Al₂(CH₃)₆) veya Al₂Me₆ veya (AlMe₃)₂ veya TMA) reaksiyonu ile sentezlenmiştir [38]. Mekanokimyasal yöntem ile AlCl₃ ve NaBH₄ arasında yer değiştirme reaksiyonu ve sonrasında vakum distilasyonu ile hedef ürün elde edilmesi daha uygundur. Al(BH₄)₃ 150 °C'da ayrışmaya başlar ve söz konusu reaksiyon birinci dereceden olup hidrojen varlığından etkilenmez [42].

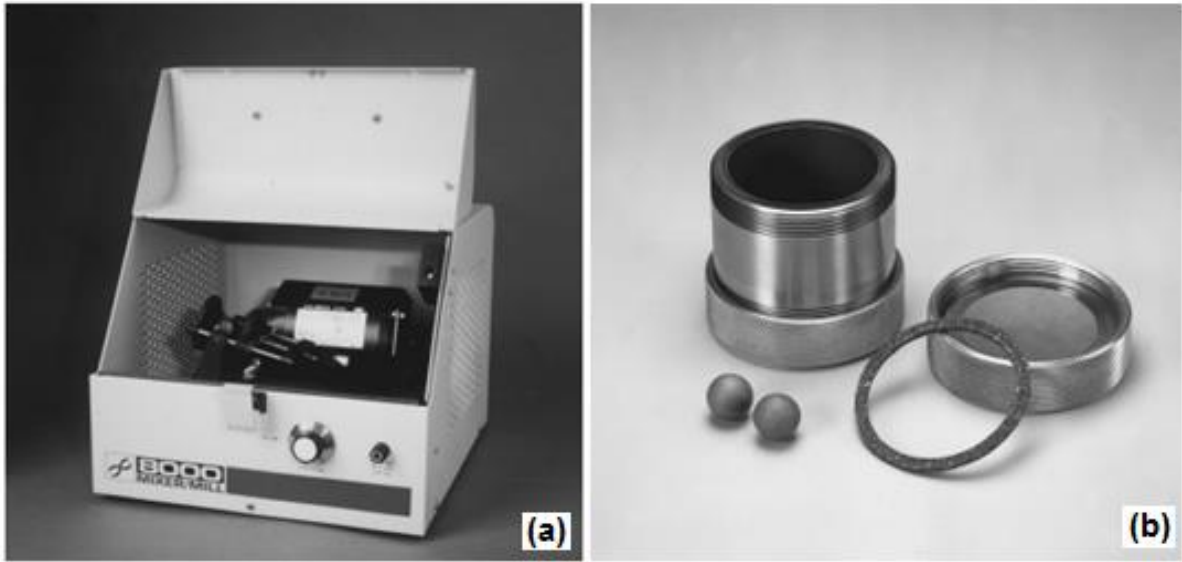
Skanyum Borhidrür: Sc(BH₄)₃·2THF ve Sc(BH₄)₃·DME bilinmekte ancak bu komplekslerden çözücü uzaklaştırılamamaktadır. ScCl₃ ve LiBH₄ bilyeli öğütücüde amorf bir ürün meydana getirir. Bu ürün, Raman spektrumunda 2200–2500 cm⁻¹ aralığında n(B-H) vibrasyonu verir. Bu yapı 150 °C üzerinde bozunmaya başlamaktadır [42].

Mekanokimyasal yöntem ve metal borhidrürlerin sentezi

Mekanokimyasal proses bir dizi teknik için bahsedilir ve bunlar mekanik öğütme, mekanik alaşımlama ve reaksiyon öğütme olarak uygun şekilde sınıflandırılabilir. Tüm bu teknikler

yüksek enerji mekanik proses temelli olmasına rağmen proses süresince reaktantların yapısal ve kimyasal değişime uğramasına göre birbirinden ayrılır. Mekanik öğütme spesifik olarak reaktant tozun kimyasal kompozisyonunda değişim olmadığında gerçekleşir. Mekanik alaşımlamada öncü malzemelerin öğütülmesi ile alaşımların oluşumundan bahsedilir. Sonuncu olarak, reaksiyon öğütme şeklinde isimlendirilen proses kimyasal reaksiyonları indirgeyen yüksek enerji mekanik prosesidir [52].

Mekanokimyasal proseslerin deneysel çalışmalarında en yaygın kullanılan öğütücü vibrasyonlu Speks 8000 öğütücüdür [52].



Resim 2.1. (a) Speks 8000 öğütücü, (b) reaksiyon haznesi, conta ve bilyeler [53]

Resim 2.1'deki gibi bir Speks öğütücüde tek seferde yaklaşık 10-20 g toz öğütülebilir. Çoğunlukla numune ve öğütücü bilyeleri içeren ve cihaza sabitlenen dakikada birkaç bin defa sallanan bir öğütücü haznesine sahiptir. İleri ve geri sallanma hareketleri haznenin sonunda yanal hareketlerle birleşir. Son tasarımlarda, üretim hacmini arttırmak için eşzamanlı toz öğütme sağlayan karşılıklı iki hazne vardır. Speks öğütücü için çeşitli hazne malzemeleri bulunmaktadır. Bunlar sertleştirilmiş çelik, alüminyum, tungsten karbür, zirkonyum, paslanmaz çelik, silisyum karbür, agat, plastik ve metakrilattır. Bilye hızları yüksek (5 m/s) ve dolayısıyla bilyelerin çarpma kuvveti alışılmamış şekilde büyüktür. Bu sebeple, bu öğütücüler yüksek enerjili bir çeşit olarak kabul edilir [53].

Çalışmalarda kullanılan diğer bir öğütücü uydu (planetary) öğütücüdür. Bu öğütücü adından anlaşılacağı üzere, bilye muhafaza kutusu birbirine paralel ayrı iki eksen üzerinde dünyanın güneş etrafında dönüşüne benzer şekilde döner. Öğütme hareketi geleneksel döner bir öğütücüde gerçekleşen harekete benzer şekilde gerçekleşir. Ancak, öğütme ortamındaki hız merkezkaç kuvvetleri ile sınırlı değildir [52]. Birkaç yüz gram toz tek seferde öğütülebilir. Hazneler ve destek diskler zıt yönlerde döndüğünden, merkezkaç kuvvetleri sırasıyla benzer ve zıt yönlerde hareket eder. Bu öğütücü bilyelerin haznelerin iç duvarının alt kısmına çarpmasına sebep olur (sürtünme etkisi) ve böylece malzemeler öğütülür. Öğütücü bilyeler kalkar ve iç çember boyunca serbest olarak gezinerek karşısındaki iç duvara çarpar (çarpma etkisi). Tek bir öğütücüde 2 ya da 4 öğütme haznesi bulunmaktadır. Son zamanlarda, tek bir öğütme haznesi olan öğütücüler geliştirildi. Agat, silisyum nitrür, sinterlenmiş alümina, zirkonyum, krom çeliği, Cr-Ni çelik, tungsten karbür ve plastik poliamit olmak üzere sekiz farklı öğütme haznesi ve bilye çeşidi bulunmaktadır. Bu tür öğütücülerin çizgisel hızı Speks öğütücülerin çizgisel hızından yüksek olmasına rağmen çarpma sıklığı Speks öğütücüde çok daha fazladır. Dolayısıyla, Speks öğütücü ile karşılaştırıldığında düşük enerjili öğütücü olarak kabul edilir [53].

Attritor öğütücü, pervane ile döndürülen öğütücü bilye dolu yerleşik bir hazne içermektedir. Öğütme ortamının hızı uydu ve Speks tipi öğütücülere göre belirgin şekilde düşüktür [52]. Geleneksel bir bilyeli öğütücü küçük çelik bilyeler ile yarıya kadar dolu yatay döner bir tamburdan oluşur. Bir attritör, yatay bir tambur onun içinde bir seri pervane içermektedir. Güçlü bir motor pervaneleri döndürür ve bu dönüş esnasında tamburdaki bilyeler çalkalanır. Bu öğütücüde, 0,5'den 40 kg'a kadar geniş ölçüde toz tek seferde öğütülebilir. Öğütme ortamının hızı çok düşük (0,5 m/s) ve sonuç olarak attritör enerjisi düşüktür. Farklı boyut ve kapasitelerde attritör mevcuttur. Öğütme tamburu paslanmaz çelik veya paslanmaz çelik kaplı alümina, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonyum, kauçuk ve poliüretan olabilir. Bu öğütme, yaklaşık 250 rpm dönme hızında basit bir prosestir [53].

Mekanokimyasal alaşımlama kompleks proses bir proses olduğundan istenilen ürün fazı ve mikro yapısını elde etmek için çok sayıda değişkenin optimizasyonunu gerektirir. Elde edilen son toz yapı üzerinde önemli etkisi olan bazı parametreler aşağıda verilmektedir [53].

- Öğütücü tipi

- Öğütme haznesi
- Öğütme hızı
- Öğütme süresi
- Bilye türü, boyutu ve boyut dağılımı
- Bilye/toz ağırlık oranı
- Öğütücü haznesinin doluluk derecesi
- Öğütme atmosferi
- Proses kontrol ajanı
- Öğütme sıcaklığı

Tüm bu proses değişkenleri tamamen bağımsız değildir. Örneğin, optimum öğütme süresi öğütücü tipi, bilye boyutu, öğütme sıcaklığı, bilye/toz oranı vb.

Daha önce belirtildiği üzere farklı tiplerde öğütücüler mevcuttur. Bunlar kapasite, işletme hızı ve öğütme sürecindeki sıcaklık değişiminin ve toz kontaminasyonunun minimize edilmesi bakımından kontrol edilebilirlik yönleriyle birbirinden farklıdır. Çeşitli şekilde adlandırılan öğütme haznelerinin yapıldığı malzeme önemlidir. Çünkü, öğütme ortamının hazne iç duvarlarına çarpmasına bağlı olarak hazne malzemesinden kopan parçalar toz içine dahil olur. Bu tozun kontamine olmasına veya tozun kimyasal yapısının değişmesine sebep olabilir [53]. Yüksek öğütme hızında öğütme haznesinin sıcaklığı yüksek değerlere ulaşabilir. Bu bazı durumlarda avantaj sağlarken bazı durumlar için dezavantaj olabilir. Örneğin, artan sıcaklık dönüşüm prosesini hızlandırır ve doygun toz çözeltisinin bozunması ile sonuçlanır veya yarı kararlı fazlar oluşabilir. Dolayısıyla, maksimum öğütme hızı için bir sınır olmalıdır [54].

Öğütme süresi en önemli parametredir. İstenilen süre öğütücü tipi, bilye/toz oranı ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Eğer toz gerekli süreden daha fazla öğütülürse, kontaminasyon derecesi artışı ve bazı istenmeyen fazların oluştuğu düşünülmektedir [55]. Dolayısıyla, tozun sadece gerekli süre öğütmeye tabi tutulması istemektedir.

Bilye olarak, sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, temperli çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbür- kobalt ve rulman çeliği en çok kullanılan malzeme

türleridir. Bu bilyelerin toz üzerinde yeterli bir çarpma kuvveti oluşturması için bilye yoğunluğu yeterli ölçüde yüksek olmalıdır. Ayrıca, öğütme haznesi ve bilyelerin aynı malzemeden yapılması tozun öğütülmesi sırasında çapraz kontaminasyona uğramasından kaçınmak için istenmektedir [53]. Bilye boyutu da öğütme verimi üzerinde oldukça etkilidir. Genellikle, büyük boyutta bilye kullanımının yüksek ağırlıklı bilyeden toza daha fazla çarpma enerjisi transferi olacağından daha kullanışlı olacağı söylenmektedir. Tozun son yapısının kullanılan bilye boyutuna bağlı olduğu rapor edilmiştir. Örneğin, Ti-Al toz harmanını karıştırmak için 15mm çapında bilyeler kullanıldığında, titanyum içinde alüminyum katı çözeltisi oluşmuştur. Diğer taraftan, 20 ve 25 mm çapında bilyeler kullanılarak yapılan uzun bir öğütme işlemi sadece titanyum ve alüminyum fazları ile sonuçlanmıştır [56]. Çoğu araştırmacı genellikle tek boyutta bilye kullanarak öğütme yapsa da farklı boyutta bilyelerin aynı araştırmada kullanıldığı örnekler vardır. Farklı boyutta bilyeler kullanılırsa en yüksek çarpışma enerjisi elde edilebileceği öngörülmektedir [57, 58]. Sonuç olarak, bilyeler rastgele bitiş yüzeyine çarpmaktansa iyi tanımlanmış bir yörünge boyunca yuvarlanır. Bu sebeple, genellikle küçük ve büyük bilyelerin birleşiminden oluşan birkaç bilyeye gereksinim vardır [59].

Bilye/toz oranı (BPR) öğütme prosesinde önemli bir değişkendir. Bu değer, farklı araştırmacılar tarafından en düşük 1/1'den en yüksek 220/1'e kadar çeşitli oranlarda alınmıştır [60, 61]. Genellikle, Speks gibi küçük kapasiteli öğütücülerde 10/1 en yaygın kullanılan değerdir. Attritör gibi büyük kapasiteli öğütücülerde ise 50/1 hatta 100/1 BPR kullanılmaktadır [53]. BPR, öğütülmüş tozun özel bir faz olarak elde edilmesi için istenilen süre üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Yüksek BPR proses için gereken süreyi kısaltır. Örneğin, Ti - % 33 Al toz karışımı Speks cihazında 10/1 BPR'de öğütüldüğünde 7 saatte, 50/1 BPR' de öğütüldüğünde 2 saatte, 100/1 BPR'de öğütüldüğünde 1saatte amorf faz oluşumu sağlandı [62]. Yüksek BPR, bilye ağırlık dağılımını arttırması sebebiyle birim zamanda gerçekleşen çarpışmayı arttırır ve sonuç olarak toz parçacıklara daha fazla enerji transferi olarak alaşımlama daha hızlı gerçekleşir [53].

Uygulanan çarpma kuvvetine bağlı olarak toz parçacıkları arasında alaşımlama gerçekleştiğinden öğütme haznesinde bilyeler ve toz parçacıkların serbest bir şekilde hareket edebilmesi için yeterli alana gereksinim vardır. Bu sebeple, öğütücü haznesinin bilye ve toz ile doluluk derecesi önemlidir. Diğer taraftan, öğütücü haznesinin doluluk derecesi yüksek ise bilyelerin ortamda hareketi için yeterli alanı olmaz ve çarpma enerjisi

düşüktür. Dolayısıyla, öğütücü haznenin tamamının dolu olmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, haznenin yaklaşık % 50'si boş bırakılmalıdır [53].

Öğütme atmosferinin belirgin etkisi tozun kontaminasyonu üzerindedir. Bu sebeple, öğütme hazneleri ya vakum yapılarak ya da argon veya helyum gibi inert bir gaz ile doldurularak tozlar öğütülmektedir. Normalde, tozların öğütme haznelerine doldurulması ve boşaltılması atmosfer kontrollü Glove-Box içerisinde gerçekleştirilir. Bu atmosfer kontrollü cihazlar genellikle tekrar tekrar argon gazı ile doldurulup boşaltılır. Belirgin amaçlar için farklı atmosferler öğütme işleminde kullanılmaktadır. Örneğin, hidrürlerin üretilmesinde hidrojen atmosferi kullanılmıştır [63]. Ayrıca, atmosfer tipi nihai fazın niteliğini etkilemektedir.

Eğer, toz parçacıkları arasında doğru bir alaşımlama gerçekleşirse soğuk kaynak etkisi ve parçacıkların kırılımı arasında bir denge olur. Bir proses kontrol ajanı (PCA) soğuk kaynak etkisini azaltmak için toz karışımına öğütme sürecinde eklenir. Bunlar, katı, sıvı ve gaz olabilir. Bu ajanlar, toz parçacıkların yüzeyine adsorplanarak toz parçacıklar arasındaki soğuk kaynak etkisini minimize eder ve aglomerasyonu önler. PCA seçimi öğütülen tozun niteliğine ve istenilen nihai ürünün saflığına bağlıdır. Genel geçer bir PCA olmadığı anlaşılmaktadır. PCA miktarı, toz parçacıkların soğuk kaynak karakteristiğine, PCA'nın kimyasal ve termal kararlılığına ve toz ve kullanılan bilye miktarına bağlıdır.

Öğütümüş toz yapıyı belirlemek için öğütme sıcaklığı önemli diğer bir parametredir. Öğütme sıcaklığının isteğe bağlı değiştirildiği durumlar için sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir. Bu amaçla, öğütme haznesine sıvı nitrojen damlatarak sıcaklık düşürülür veya öğütme haznesinin elektriksel olarak ısıtılması ile öğütme sıcaklığı artırılır [53].

Metal borhidrürler indirgeyici ajan ve nötron absorplayıcı özellikleri ile bilinmektedirler. Ancak, yüksek gravimetrik hidrojen yoğunlukları sayesinde bu sınıftaki malzemeler son zamanlarda hidrojen depolama malzemesi olma potansiyeli ile artan bir ilgi görmektedir. İlk defa, metal borhidrürlerin mekanokimyasal sentezi Schlesinger ve arkadaşları tarafından 1953 yılında bildirilmiştir. Bu çalışmada, sodyum hidrür (NaH) ve borik asitten (B_2O_3) sodyum borhidrür ($NaBH_4$) eldesi Eş. 2.16'da görüldüğü üzere gerçekleştirilmiştir [46].



Benzer yöntem, alkali borhidrürlerden NaBH_4 veya KBH_4 'ün sırasıyla $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ veya KBO_2 ve MgH_2 ' den sentezlenmesinde araştırılmaktadır [64, 65]. Alkali borhidrürlerin yüksek termal kararlılık göstermeleri sebebiyle sentez çalışmalarına ve yeni metal borhidrürlerin karakterizasyon çalışmalarına çok fazla ilgi verilmektedir. Son on yılda, mekanokimyasal yöntemler yeni metal borhidrürlerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntem olmuş ve yeni bileşiklerin sayısında ve yapısal, fiziksel ve kimyasal özellik çalışmalarında belirgin artış görülmüştür [66]. Mekanokimyasal sentez sürecinde çeşitli reaksiyonlar meydana gelebilir. Bazı durumlarda, birbiriyle rekabet eden eş zamanlı reaksiyonlar gözlenir. Çizelge 2.3'de belirli koşullar altında metal borhidrürlerin sentezinde kullanılan reaktantlar ve yan ürünler genel değerlendirme amacıyla verilmektedir [67].

Çizelge 2.3. Mekanokimyasal yöntemler ile metal borhidrürlerin sentezi, kullanılan reaktantlar, optimum reaktant oranı, oluşan yan ürün, süre ve hız [67]

Bileşik	Reaktantlar	Opt. oran	Yan ürünler	Süre (dakika)	Hız (rpm)
NaBH_4	$\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4:1	MgO , B_2O_3	60	2750
KBH_4	$\text{MgH}_2 + \text{KBO}_2$	2:1	MgO	120	490
$\text{Sr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$	$\text{LiBH}_4 + \text{SrCl}_2$	1:1	LiCl , $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$	120	400
$\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$	$\text{LiBH}_4 + \text{SrCl}_2$	1:1	LiCl , $\text{Sr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$	120	400
$\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$	$\text{LiBH}_4 + \text{ScCl}_3$	4:1	LiCl	180	500
$\text{NaSc}(\text{BH}_4)_4$	$\text{NaBH}_4 + \text{ScCl}_3$	2:1	Na_3ScCl_6	120	400
$\text{KSc}(\text{BH}_4)_4$	$\text{KBH}_4 + \text{ScCl}_3$	2:1	K_3ScCl_6	120	400
$\text{Y}(\text{BH}_4)_3$	$\text{LiBH}_4 + \text{YCl}_3$	3:1	LiCl	120	200
$\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$	$\text{NaBH}_4 + \text{YCl}_3$	2:1	Na_3YCl_6 , $\text{Na}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{Cl}_x$	120	200
$\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$	$\text{LiBH}_4 + \text{MnCl}_2$	2:1	LiCl	350	600
$\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$	$\text{LiBH}_4 + \text{ZnCl}_2$	5:2	LiCl	120	200
$\text{NaZn}_2(\text{BH}_4)_5$	$\text{NaBH}_4 + \text{ZnCl}_2$	5:2	Na_2ZnCl_4 , NaCl	120	200
$\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$	$\text{NaBH}_4 + \text{ZnCl}_2$	3:1	Na_2ZnCl_4 , NaCl	120	200

Çizelge 2.3. (devam) Mekanokimyasal yöntemler ile metal borhidrürlerin sentezi, kullanılan reaktantlar, optimum reaktant oranı, oluşan yan ürün, süre ve hız [67]

Bileşik	Reaktantlar	Opt. oran	Yan ürünler	Süre (dakika)	Hız (rpm)
$KZn(BH_4)_3$	$KBH_4 + ZnCl_2$	2:1	$K_2Zn(BH_4)_xCl_{4-x}$, $K_3Zn(BH_4)_xCl_{5-x}$	350	-
$KZn(BH_4)Cl_2$	$KBH_4 + ZnCl_2$	1:1	-	120	200
$Cd(BH_4)_2$	$LiBH_4 + CdCl_2$	2:1	LiCl	30	200
$KCd(BH_4)$	$KBH_4 + CdCl_2$	1:1	$KCdCl_3$, $K_2Cd(BH_4)_4$, $Cd(BH_4)_2$	20	200
$K_2Cd(BH_4)_4$	$KBH_4 + CdCl_2$	4:3	$KCdCl_3$	20	200
$Li_4Al_3(BH_4)_{13}$	$LiBH_4 + AlCl_3$	13:3	LiCl	300	500
$Li(BH_4)_{0.9}Cl_{0.1}$	$LiBH_4 + LiCl$	-	-	120	200
$Li(BH_4)_{0.47}Br_{0.53}$	$LiBH_4 + LiBr$	-	-	120	200
$Li(BH_4)_{0.3}I_{0.7}$	$LiBH_4 + LiI$	-	-	120	200
$Na(BH_4)_{0.9}Cl_{0.1}$	$NaBH_4 + NaCl$	-	-	120	200
$Ca(BH_4)_{1.6}I_{0.4}$	$Ca(BH_4)_2 + CaI_2$	-	-	120	250

2.3. Bor

Bor element olarak doğada B^{10} ve B^{11} olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B^{10} izotopunun doğada bulunma oranı % 19,1 – 20,3, B^{11} 'in ise % 19,7 – 80,9'dur. Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olmasından dolayı sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biridir. Metal ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri; sodyum bazlı tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kalsiyum bazlı kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve sodyum ile kalsiyum bazlı üleksittir ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$).

Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 73'üne sahiptir. 1983 yılında çıkartılan 2840 sayılı Devletçe işletilecek madenler kapsamında Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından maden yataklarının işletilmesi görevi sürdürülmektedir. Bor mineralleri, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra fiziksel işleme tabi tutularak

zenginleştirilir ve konsantre bor olarak adlandırılan ürünler elde edilir. Konsantre veya tüvenan cevher kimyasal süreçlere tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. 2015 yılında Etimaden ürün portföyünde 16 çeşit bor ürünü bulunmaktadır. Bunlar, bor oksit (B_2O_3), camsı ve gözenekli B_2O_3 , toz ve granüler boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), susuz boraks ($Na_2B_4O_7$), toz ve granüler boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), Etidot-67 ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$), öğütülmüş kolemanit (-45 ve -75 mikron), öğütülmüş üleksit (-45 ve -75 mikron), granüler kolemanit (2-4 mm), granüler üleksit (2-4 mm), sentetik kolemanittir (Eticol-Ceramic, $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$). Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak da doğrudan tüketilmektedir. Bor ürünlerinin % 52'si cam, % 15'i tarım, % 12'si seramik-frit, % 2'si deterjan-temizlik sektöründe yoğunlaşmış olup toplam kullanımın yaklaşık % 85'lik kısmı bu alanlarda yapılmaktadır. Geri kalan pay ise elektronik ve iletişim sektörü, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalürji ve inşaat sektörüne aittir. Bor ürünleri tüketim alanlarının hiçbirinde ana bileşen olmayıp, diğer endüstriyel minerallerle birlikte bir karışım içinde prosese beslenerek üretilen nihai ürünün bünyesine girmekte ve malzemeye farklı bir özellik katmaktadır. Endüstride bor ürünleri % 20 - % 0,01 arasında değişen oranlarda nihai ürünlerin bünyesine girmektedir [68].

2.3.1. Bor tüketimi

Dünya bor ürünleri tüketimi, 2000 yılında 3,1 milyon ton iken, bu değer 2014 yılında % 39 artışla yaklaşık 4,3 milyon ton değerine ulaşmıştır. 2015 yılında tüketim önceki yıla göre yaklaşık % 12 düşerek 3,8 milyon ton olmuştur. 2015 yılında dünya bor tüketiminin 2014 yılına göre azalmasında küresel ekonomik faaliyetlerdeki zayıflık ve kırılganlıklara bağlı olarak yurtdışı piyasalarda yaşanan önemli talep daralmasının etkisi büyüktür. Mevcut durumda, nihai ürün bünyesinde bor kullanımı sınırlı olmakla birlikte Avrupa Birliği, REACH kararları çerçevesinde bor madeninin kullanıldığı ürünlere yasak getirme çabasında faaliyetler göstermektedir. Bu durum, sektörel olarak borun alternatifi olarak kullanılabilecek bileşenlerin kullanımını gündeme getirmiştir. Bor tüketiminin en yoğun olduğu bölge Asya olup, özellikle Çin'in bor talebi önemli yer tutmaktadır. Harita 1.1'de bor tüketiminin bölgesel dağılımı görülmektedir [68].

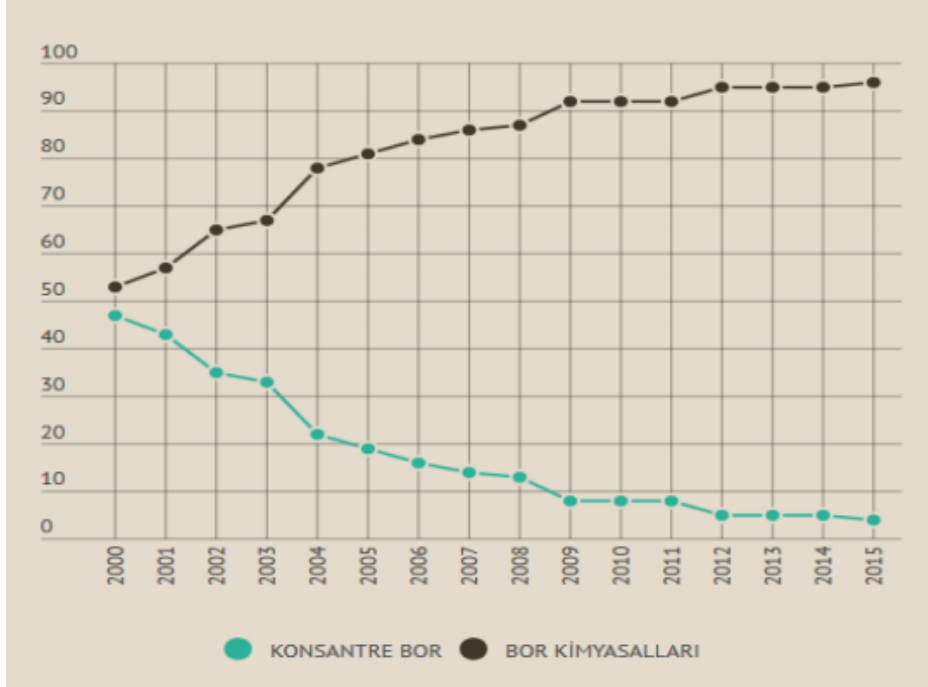
Etimaden yatırım faaliyetleri kapsamında, 2015 yılında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kapasitelerinde artış sağlayacak yeni yatırımlar ile tesvii yatırımlarına devam etmiştir. Bu kapsamda, bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasitesi 2,186 milyon ton/yıl değerine ulaşmıştır. Etimaden' in bor satışları 2015 yılında değer bazında 809 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir [68].



Harita 1.1. Bor tüketiminin bölgesel dağılımı (%) [68]

Son yıllarda gerçekleşen söz konusu tüketim düşüşünün tersine çevrilmesine dair çalışmalar lider firmalar tarafından sürdürülmektedir. Ar-Ge faaliyetleri kapsamında yeni ürün geliştirilerek ve mevcut proses sorunlarının çözülmesi veya çözülmesine yönelik ürünlerin geliştirilmesi ile Etimaden hem borun kullanım alanlarını arttırmayı hem de katma değeri yüksek ürün elde etmeyi hedeflemektedir. Bu hedefe uygun olarak gerçekleştirilen uygulamalar neticesinde bor ihracatında konsantre ürünlerin payı azalırken, katma değeri yüksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin payı sürekli artmaktadır. Etimaden'in 2000 yılında toplam ihracatının % 47'si konsantre bor satışından, % 53'ü de bor kimyasallarından oluşurken; 2015 yılında toplam ihracatının içerisindeki katma değeri yüksek bor kimyasallarının payı % 96 olarak gerçekleşmiştir. Şekil 2.2'de

Etimaden'in satış miktarlarındaki konsantre bor ile bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerinin paylarının yıllara göre (2000-2015) değişimleri verilmektedir.



Şekil 2.2. Bor kimyasalları ve konsantre bor satışlarının yıllara göre değişimi (2000-2015) [68]

2.3.2. Borun önemi ve gelecekteki yeri

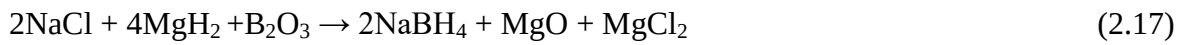
Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi ABD' nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. Bugün bor madeni Türkiye'nin elinde bulundurduğu önemli, stratejik ve geleceğinde çok önemli bir rol oynayacak olan bir madendir. Bor madeninin kullanım miktarındaki asıl önemli artış, borun yakıt taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla sağlanabileceği öngörülmektedir. Birçok pil, akümülatör vs. enerji üretim aygıtında yakıt olarak kullanılan hidrojenin elde edilme, nakil ve depolama yöntemleri bu aygıtların verimliliğinin artırılması karşısındaki en önemli sorunlardır. Çünkü hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvılaşmakta, (-252 °C), gaz halindeyken çok yer kaplamakta, patlayıcı bir gaz olması sebebiyle taşıma ve depolama işlemleri sırasında tehlike arz etmektedir. Bu sebeple, bor bileşiklerinin hidrojen taşıma kapasiteleri, bu bileşiklerin yakıt taşıyıcısı olarak yeni bir öneme kavuşabileceğine işaret etmektedir. Gelecekte ihtiyacımız olacak cevherleri, bugün, hammadde olarak ihraç ettiğimiz bir gerçektir. Hammadde ihracı ile yeterli katma değer sağlanamamaktadır. Katma değer

yurt içinde kalması için Ar-Ge'ye ve teknolojik yatırımlara önem verilmesi bir gerekliliktir. Yüzlerce bilim adamının "21.yüzyılın petrolü" diye tanımladığı ve uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiye savaş sanayine kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde durumuna gelen bor madeni ülkemizin ve çocuklarımızın geleceği konumundadır. Bu zenginliğin stratejik ve ekonomik öneminin farkına varmamız, bugünümüzü ve yarınımızı daha iyi değerlendirmemizi sağlayacaktır. Deterjan sanayinden uzay teknolojisine kadar yüzlerce değişik alanda kullanılan bor minerali, petrol ve doğalgaz kadar büyük bir stratejik öneme sahiptir[69].

Neticede, bor madeni ve hidrojen "21.yüzyılın yakıtı" olma potansiyelleri ile ortak bir noktada buluşmaktadır. Dünya genelinde bor ve hidrojenin bir arada bulunduğu metal borhidrürlerin hidrojen daha doğrusu hidrojen enerjisi depolama materyali olarak kullanılması üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Bu noktada, ülkemiz en büyük rezerv sahibi olarak elinde önemli bir avantaj bulundurmaktadır.

Bor kaynağı kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile metal borhidrür sentezlenen prosesler

Bilen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sodyum klorür (NaCl), B₂O₃ ve MgH₂ kullanarak mekanokimyasal reaksiyon sayesinde tamamen uygulanabilir NaBH₄ sentezi için takip edilecek yolu anlatmıştır. NaBH₄ aşağıda verilen Eş. 2.17'ye göre Speks 8000 M bilyeli öğütücüde sentezlenmiştir.



FT-IR, mekanokimyasal proses süresince meydana gelen kimyasal değişimi belirlemek için kullanılmıştır. MgH₂/NaCl mol oranları 0,65, 1 ve 1,3 olarak düzenlenmiştir. Tüm çalışmalar inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. 300, 600 ve 1000 dakika bilyeli öğütme reaksiyon süreleri incelenmiştir. 2200-2400 cm⁻¹ aralığında görülen pikler borhidrür sentez reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Optimum reaksiyon süresi 1000 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca, MgH₂/NaCl mol oranı 1 iken en iyi sonuç elde edilmiştir. Bu çalışmada ilk defa bilyeli öğütücüde NaCl kullanılarak NaBH₄ sentezinden söz edilmiştir [70].

Bilen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada LiBO_2 ve MgH_2 kullanarak mekanokimyasal reaksiyon yardımıyla LiBH_4 sentezi ile ilgilenmiştir. LiBH_4 Eş. 2.18'e göre Speks 8000 M bilyeli öğütücüde sentezlenmiştir.



Farklı reaktant oranı ve çalışma süresi değerleri analiz edilerek hem ekonomik olması hem de yüksek verim elde edilebilmesi bakımından optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bilyeli öğütme reaksiyon süreleri 300, 600, 800 ve 1000 dakika olarak seçilmiştir. FT-IR analizlerinde, çalışma süresinin arttırılması ile ürün veriminin arttığı $2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan B-H piki ile gözlenerek kanıtlanmıştır. Bu nedenle, optimum reaksiyon süresi 1000 dakika olarak belirlenmiştir. $\text{MgH}_2/\text{LiBO}_2$ mol oranları 0,65, 1,0 ve 1,3 olarak düzenlenmiştir. Ayrıca, en iyi sonuç $\text{MgH}_2/\text{LiBO}_2$ mol oranının stokiyometrik orana eşit olduğu 1,0 değerinde elde edilmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen ürünün kristal yapıda olduğu ve parçacıkların nano boyutta olduğu görülmüştür. Ancak, LiBH_4 'e ait pik şiddeti zayıf olduğundan yüksek verim elde etmek ve oluşan yan ürünü uzaklaştırmak için saflaştırma prosesi zorunlu bulunmuştur [71].

Çakanyıldırım ve Gürü yaptıkları çalışmada, inert gaz koşulu altında bilyeli öğütücüde yüksek sıcaklık ve basınç uygulamaksızın NaBO_2 ve MgH_2 'den NaBH_4 sentezlemiştir. Bu çalışma için NaBO_2 Etimaden İşletmelerinden sağlanmış olup tüm deneylerde kullanım öncesi $270\text{ }^\circ\text{C}$ 'da kurutulmuş ve argon atmosferinde muhafaza edilmiştir. Hidrojen ve oksijen atomlarının yer değiştirmesi ile gerçekleşen sentez reaksiyonu Eş. 2.19'da verilmiştir.



Reaksiyon süreleri 400 dakikadan 800 dakikaya kadar değiştirilmiş ve kullanılan MgH_2 teorik olarak olması gerekenden % 5, 27, 50 ve 70 fazla eklenmiştir. 1,75 g MgH_2 ve NaBO_2 reaktant karışımı 45 mL hacmindeki Speks tipi öğütücünün reaksiyon haznesine konulmuştur. 5 farklı boyutta bilye varlığında çalışılmıştır. Reaktantların oranı ve işletme süresi üzerinde çalışılmıştır. Ürünler FT-IR ve iyodimetrik yöntemle karakterize edilmiştir. Derlenen sonuçlar, 11 saatte (660 dakika) teorik değerden % 30 fazla MgH_2 kullanılarak

bilyeli öğütme gerçekleştirilirse % 73 verimle NaBH₄ elde edilebildiğini göstermiştir. Dahası, etilendiamin (EDA) ile saflaştırılırsa verim % 92,33'e kadar arttırılabilmektedir [72].

Karabulut ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Etimaden İşletmelerinden temin edilen sentetik kolemanit ve CaH₂ reaktantları ile katı faz reaksiyonu sayesinde Ca(BH₄)₂ sentezini gerçekleştirmiştir. Eş. 2.20'de görülen mekanokimyasal reaksiyon için üç boyutlu yüksek enerjili Speks cihazı seçilmiştir. Farklı boyutlarda bilyeler kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde bilye/toz ağırlık oranı (BPR) 1/4'dür. Reaktantların tartılması ve Speks reaktör haznesine yerleştirilmesi atmosfer kontrollü cihazda gerçekleştirilmiştir.



Böylece, reaktantlar oksijen ve havanın nemine maruz kalmamıştır. Yukarıda verilen eşitlik gereğince kullanılması gereken CaH₂ reaktant miktarının fazlasının kullanımının ve sürenin reaksiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla beş farklı reaksiyon süresi ve beş farklı CaH₂ reaktant miktarı için iki set deney gerçekleştirilmiştir. Reaktant miktarı araştırılırken süre, süre araştırılırken reaktant miktarı sabitlenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin FT-IR analizi yapılmış ve standart madde ile örtüşen B-H bağları belirlenmiştir. Ayrıca, reaksiyon verimi 2000-2500 cm⁻¹ adsorpsiyon bandında gözlenen B-H pik alanlarına göre tayin edilmiştir. Sonuç olarak, teorik olarak kullanılması gerekenin 2,1 katı CaH₂ reaktant miktarında 2500 dakika sürede reaksiyon verimi maksimum değer almıştır [73].

Agresti ve Khandelwal yaptıkları çalışmada, LiH ve kristal bor (B) karışımı ile yüksek enerjili bilyeli öğütücüde hidrojen atmosferinde LiBH₄ oluşumunu ilk defa göstermiştir. 1 g LiH tozu ve stokiometrik oran 1:1'den az B kullanılmıştır. Reaktiviteyi azaltabilen oksit katmanlarının doğal pasifleştirme etkisini düşürmek için bor bir parça az kullanılmıştır. Speks 8000 M öğütücü ve 40 cm³ hacminde güçlendirilmiş paslanmaz çelik öğütme haznelerinde 30/1 BPR oranında paslanmaz çelik ve tungsten karbür (WC) bilyelerle Eş. 2.21'de görülen reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



Beş farklı numune (A, B, C, D, E) hazırlanmıştır. Bunlar sırasıyla, A, B, C, D paslanmaz çelik bilyelerle 3 atm H₂ basıncında 12 saat, 3atm H₂ basıncında 30 saat, 4,5 atm H₂ basıncında 120 saat ve 10 atm H₂ basıncında 138 saat koşullarında bilyeli öğütmeye tabi tutulmuştur. E numunesi ise WC bilyelerle 10 atm H₂ basıncında 138 saat öğütülmüştür. Öğütme haznelerinde bulunan bir valf ile tekrar H₂ dolurulması sağlanmış ve içerde oluşan basınç değişimleri kontrol edilmiştir. Metil tert bütıl eter saflaştırma için kullanılmıştır. Öğütülen numunelerin X ışını difraktometresi paternleri alınmıştır. Ayrıca, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri yapılarak gerçekleştirilen termal analiz XRD için tamamlayıcı karakterizasyon yöntemi olmuş ve amorf fazların davranışı izlenmiştir. Artan H₂ basıncı, öğütme süresi ve bilye sertliğinin LiBH₄ oluşum verimini arttırdığı belirtilmiştir. Sonuç olarak, E numunesinin ihtiva ettiği hidrojenin tamamıyla LiBH₄'den geldiği düşünülürse, LiBH₄ oluşum verimi yaklaşık ağırlıkça % 27 olarak bildirilmiştir [74].

Jeon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, NaBH₄ ve ZnCl₂ reaktantlarını 200 °C 24 saat vakum altında kuruttuktan sonra mekanokimyasal reaksiyon yöntemiyle Zn(BH₄)₂ sentezlemiştir. Tüm materyaller argon ile doldurulmuş Glove-Box içerisinde muhafaza edilmiş ve kullanılmıştır. Oksijen ve su buharı seviyesinin 1ppm' in altında olması sağlanmıştır. 0,378 g NaBH₄ ve 0,681 g ZnCl₂ karışımı 17 adet kromlanmış çelik bilye (7,9 mm çapında) Glove-Box içerisinde contalı kapaklı 70 cc hacminde sertleştirilmiş öğütme haznesine yüklenmiş ve kapatılmıştır. BPR oranı yaklaşık 35/1'dir. Yüksek enerjili bilyeli öğütme Speks 8000 Mixer/Mill cihazında 30 dakika sürede ve oda sıcaklığında Eş. 2.22'de görüldüğü üzere gerçekleştirilmiştir.



Öğütülen tozların kompozisyonları XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, FT-IR spektrumları alınmıştır. İnert yan ürün NaCl varlığında Zn(BH₄)₂ termal bozunma davranışı termal analiz ile incelenmiştir. Ne ZnCl₂ ne de NaBH₄ pikleri XRD deseninde gözlenmemiştir. Bu, 30 dakika sonunda öğütme reaksiyonunun tamamladığının göstermiştir. Şu ana kadar, kristal yapıda Zn(BH₄)₂ bilgisi mevcut olmadığı bildirilmiştir. Ayrıca, 1 hafta boyunca öğütme haznesinde ağzı kapalı şekilde Glove-Box'da muhafaza edilen öğütülmüş numunenin XRD analizinde serbest Zn görüşmüştür. Bu, Zn(BH₄)₂ oda sıcaklığında kararsız yapıda olduğunu açıkça göstermiştir. FT-IR spektrumunda 2600 ve

2200 cm^{-1} aralığında B-H gerilmesinden kaynaklı pikler belirlenmiştir. Aynı zamanda, tespit edilen B-H birleşimine ait 1614 and 2083 cm^{-1} pikleri, Zn-H gerilmesine ait 1409 cm^{-1} piki ve BH_2 deformasyonuna ait 1127 cm^{-1} piki metal borhidrürlerde görülen tipik banttır. Bu sonuç, mekanokimyasal reaksiyon ile $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ oluşumunun gerçekten olduğunu göstermiştir [51].

Bateni ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, MgBr_2 ve NaBH_4 reaktantları kullanarak 1:2 ve 1:2,15 karışım oranında sırasıyla 6, 12 ve 18 saat süre ile bilyeli öğütme prosesi gerçekleştirilerek $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ oluşumunu incelemiştir. Mekanokimyasal yer değiştirme reaksiyonu sonucunda Eş. 2.23’de verilen reaksiyon ürünlerine dietileter ile sokslet ekstraksiyonu yapılması sonucunda $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ elde edilmiştir.



Bu reaksiyon, uydu tipi bilyeli öğütücüde 600 rpm hızda 3mm’lik zirkonyum oksit bilyeler kullanılarak zirkonyum haznelerde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin hazırlanması ve toz karışımların haznelere yüklenmesi inert Glove-Box ($\text{O}_2 \leq 1\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 1\text{ppm}$) ortamında yapılmıştır. Bilyeli öğütme sonucunda elde edilen ve oldukça hidroscopik özellik gösteren beyaz ham ürün sokslet ekstraksiyon için Glove-Box ortamında hazırlanmıştır. XRD ve termal analiz yöntemleriyle elde edilen numunelerin karakterizasyon yapılmıştır. $\text{MgBr}_2/\text{NaBH}_4$ 1:2 karışım oranı için 6 ve 18 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde sırasıyla öncüler ve bir miktar reaksiyona girmeyen MgBr_2 ile NaBr görülmüştür. XRD analiz sonuçları bu koşullarda $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ oluşum reaksiyonunun tamamlanmadığını doğrulamıştır. $\text{MgBr}_2/\text{NaBH}_4$ 1:2,15 karışım oranı için 6 saatten 18 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise elde edilen ürünlerin XRD analizlerinde söz konusu reaksiyonun tamamlandığını kanıtlayan yalnızca NaBr piki elde edilmiştir. Bu çalışmada, saflaştırma için ekstraksiyon işleminde dietileter kullanılmıştır. Saflaştırma ve 190 °C’luk ısıtma işlem sonrası β - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ XRD ile gözlemlenebilir hale gelmiştir. Bu durum, diğer araştırmacılarında rapor ettiği üzere belirtilen koşullar altında amorf yapıda $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, saflaştırılmış $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 600 °C’a kadar ısıtıldığında sadece H_2 salınımından yaklaşık % 11 ağırlık kaybı göstermiştir [75].

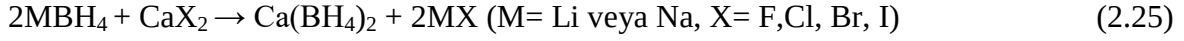
Rongeat ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, LiBH_4 ve CaCl_2 reaktantlarından bilyeli öğütücü kullanarak seramik zirkonyum haznelerde iki farklı koşulda $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Eş. 2.24'de verilen yer değiştirme reaksiyonuna göre $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezlemiştir.



LiBH_4 ve CaCl_2 tozları Glove-Box içerisinde argon atmosferinde Speks tipi öğütücüde seramik zirkonyum haznelere doldurularak öğütme gerçekleştirilmiştir. Haznelerin ağzı sıkı şekilde kapatılmıştır. $\text{LiBH}_4 / \text{CaCl}_2$ reaktant oranı 2/1,2 için 1 bar Ar basıncında 10mm'lik 7 ve 5mm'lik seramik zirkonyum bilye kullanarak 5 saat sürede öğütme prosesi gerçekleştirilmiştir. BPR oranı 8:1 olarak seçilmiştir. CaCl_2 'nin stokiyometrik olarak kullanılması gerekenden bir miktar fazlası kullanılmıştır. Bunun sebebi, daha öncesinde 15 dakika öğütmeye tabi tutulması ve bu sırada hazne çeperine yapışarak reaksiyona giremeyen bir miktarın oluşmasıdır. İkinci sentez çalışmasında, $\text{LiBH}_4 / \text{CaCl}_2$ reaktant oranı 2/1 için 10 bar H_2 atmosferinde 20 saat süreyle uydu tipi öğütücüde 10mm'lik 37 bilye kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BPR oranı 50:1 olarak seçilmiştir. CaCl_2 ön öğütme işlemine tabi tutulmamıştır. Ar atmosferinde 5 saat sürede gerçekleştirilen sentez sonucunda elde edilen numunenin XRD paterninde reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren LiCl piki bulunmakta CaCl_2 piki bulunmamaktadır. Ancak, net bir $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ piki görülmemiştir. Borhidrürlerin zayıf kristal yapı oluşturabilirliği XRD ile incelenmelerini güçleştirmektedir. Dolayısıyla Raman spektroskopisi ile numune kompozisyonu hakkında daha fazla bilgi edinilmiştir. Ayrıca, termal analiz de yapılmıştır. Sonuçta, bu koşullar altında yer değiştirme reaksiyonunun mümkün olmadığı belirlenmiştir. H_2 atmosferinde gerçekleştirilen diğer koşulda elde edilen ürünün XRD analizinde ise reaktantların pikleri gözlenmezken LiCl gözlenmiştir. Gözlenen diğer pikler $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'e ait piklere benzer ama şiddetleri daha azdır. Literatürde yer alan başka bir çalışmada benzer şekilde $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ içersine % 10 CaCl_2 ilave edildiğinde pik şiddetlerinde nispeten daha az da olsa bir azalma rapor edilmiştir. Kristal yapıdaki bu deformasyonun daha küçük atomların $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ yapı içinde yer değiştirmesinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Cl^- iyonları ile $[\text{BH}_4]^-$ kısmen yer değiştirmektedir [76].

CN 102219187 A yayın numaralı patentte sunulan çalışma, bilyeli öğütücüde basınca dayanıklı bir kap içersinde bir kalsiyum metal halojenür ve bir metal borhidrür reaktant

varlığında Eş. 2.25’de verilen mekanik yer değiştirme reaksiyonu sonucunda kalsiyum borhidrür hidrojen depolama malzemesi hazırlama yöntemini tarif etmektedir.

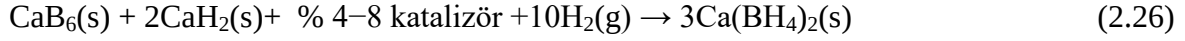


Öncelikle, kalsiyum metal halojenür ve metal borhidrürün oda sıcaklığında tam bir yer değişim tepkimesi gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlarda BPR 10-100:1 olarak alınmaktadır. Daha sonra, reaksiyon ürünlerini ayırmak için uygun miktarda bir organik çözücü eklenmesi veya diğer bir ifadeyle muamelesi ile kalsiyum borhidrür elde edilir. Bu buluş, basit hazırlık evresi, seri üretim, yüksek verim ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir [77].

CN 102198933 A yayın numaralı patentte sunulan çalışma, yüksek kapasiteli kompozit hidrojen depolama maddesi, kalsiyum borhidrür/lityum borhidrür amin hazırlanması için bir yöntem tarif etmektedir. Sırasıyla, ağırlıkça % 11,6 ve % 18,5 hidrojen depolama kapasitesi olan hafif metal borhidrürlerden $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ve LiBH_4 son zamanlarda bu alanda gündem maddesi olmuşlardır. Ancak, hidrojen salınımı için yüksek sıcaklık gereksinimi göstermeleri ve yavaş hidrojen salınımı göstermeleri geniş ölçekli uygulamalarda kullanımını sınırlamıştır. Amonyum boran kompleksleri ise düşük sıcaklıkta başlayan hidrojen salınımları ve yüksek hidrojen kapasiteleri ile geniş ölçüde ilgi uyandırmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışma $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiBH}_4$ reaktantları 1:1 mol oranında karıştırılmış ve üstün bir hidrojen salınımı gösteren kompozit oluşturulmuştur. İstenen ürünün elde edilmesi için inert bir gaz atmosferinde bilyalı öğütme yapılmıştır. Yeni nesil hidrojen depolama malzemesi olan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ yüksek hidrojen salma özelliği gösterir. 80 °C sıcaklığa ısıtıldığında hidrojeni yavaş yavaş serbest bırakır ve ağırlıkça % 12,3 hidrojen salınımı gerçekleşir [78].

US 7608233 B1 yayın numaralı patentte sunulan çalışma, toprak alkali metal hidrür ve alkali toprak metal borürden $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ’ün hazırlanmasını tarif etmektedir. Toprak alkali metal borhidrürün sentezi üç basamaktan oluşan bir proses olarak özetlenmiştir. İlk basamak reaktant tozların mekanik olarak öğütülmesini, ikinci basamak öğütülen tozların mekanik olarak sıkıştırılmasını ve son basamak yükseltilmiş sıcaklıkta yüksek basınçlı H_2 uygulanmasını içermektedir. $\text{CaH}_2/\text{CaB}_6$ reaktantları kabaca 1:2 mol oranında az miktarda

RuCl_3 , TiCl_3 veya TiCl_3 ve palladyum metal karışımı gibi metal klorür katalizör bileşiği ile karıştırılır ve inert atmosferde bilyeli öğütme gerçekleştirilir (Eş. 2.26).



Bu çalışmada Speks tipi öğütücü kullanılmış ve BPR 9:1 olarak uygulanmıştır. Öğütme sonrasında atmosfer kontrollü Glove-Box'da numuneler haznelerden alınarak pellet yapımı için hazırlanmıştır. Pelletlerden birkaç yüz atmosfer basıncında yüksek saflıkta H_2 gazı geçirilmiştir. Bu yöntem önceki ıslak kimyasal yöntemlerle nispeten basit ve ucuzdur [79].

CN 102225747 B yayın numaralı patentte sunulan çalışmada, inorganik ve katı maddelerin hazırlanması ile ilgili olarak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez metodu bildirilmiştir. Belirli bir hidrojen basıncında ve normal sıcaklıkta reaktanların bilyeli öğütme ile katı faz reaksiyonu sonucu kalsiyum borhidrür sentezi gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum hidrür (CaH_2) ve kalsiyum-borür (Ca_2B_6) reaktantları mekanik kuvvet etkisi altında, geçiş metali elemanları katalizörler eşliğinde reaksiyona sokularak söz konusu sentez gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında reaksiyon parametreleri değiştirilerek dokuz adet örnek çalışma yapılmış ve FT-IR analizinde elde edilen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ürün pikleri bildirilmiştir. $\text{CaH}_2/\text{Ca}_2\text{B}_6$ reaktant oranı 2,1 olarak sabit tutulurken, BPR 20:1'den 120:1'e kadar, öğütme süresi, 10 ile 100 saat arası, ve öğütme haznesi basıncı 10-150 atm arasında çeşitli değerlerde alınmıştır. Numunelerin FT-IR analizi sonucunda 2292, 2225, 1189 ve 1124 cm^{-1} 'de kalsiyum borhidrür absorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Buluş tarafından sağlanan avantajlar: basit sentez yöntemi, sürecin ve ekipmanların kolaylıkla ayarlanabilir ve kontrol edilebilir olması, güvenlik, vb olarak sıralanabilir [80].



3. METAL BORHİDRÜRLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Metal borhidrürlerden hidrojen üretimi için termal bozunma ve katalitik desorpsiyon olmak üzere iki alternatif yöntem mevcuttur. Borhidrürlerden hidrojen daha yaygın olarak katalitik desorpsiyon yöntemiyle elde edilmektedir. Bunun sebebi, termal bozunma veriminin depolama ortamının sahip olduğu hidrojenin kütlece sadece % 10'u olmasıdır. Bu yöntemin diğer dezavantajı ise termal bozunmanın gerçekleşmesi için yüksek sıcaklığa gereksinim duyulmasıdır. Ayrıca, katalitik uygulamalarda suyun hidrojeninin kullanılması ve böylece borhidrürün ihtiva ettiği hidrojenin yaklaşık iki katı hidrojen elde edilebilmesi bu yöntemi avantajlı duruma getirmektedir [11,12].

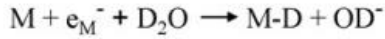
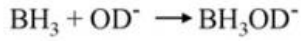
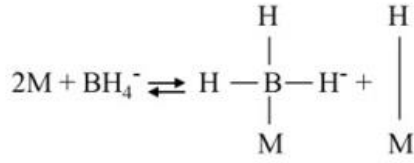
3.1. Katalitik Dehidrojenasyon

Kimyasal hidrojen depolama, bir molekülde kovalent bağlı hidrojen atomlarının katalitik reaksiyonlar ile H₂ gazı şeklinde salınımı durumunda hidrojen için gelecek vadetmektedir. DOE hedeflerini karşılayabilmek için bir hidrojen depolama malzemesi pratikte kullanılabilir olabilmesi için düşük moleküler ağırlık ve yüksek hidrojen ağırlık yüzdesine (kütlece % 9) sahip olmalıdır [81].

1950lerin başlarında Schlesinger ve arkadaşları NaBH₄ kullanarak ortam koşullarında hidrojen üretmeyi önermiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonu gereğince stokiyometrik miktarın % 90'ının NaBH₄ çözeltisinden salındığı bildirilmiştir [82]. Genel şekliyle [BH₄]⁻ dehidrojenasyon reaksiyonu Eş. 3.1'de görüldüğü şekilde tanımlanabilir [83].



Hidrojen üretim hızının [BH₄]⁻ derişimi ve [BH₄]⁻ çözeltisinin pH değeri ile orantılı olduğu rapor edilmiştir. Co ve Ni heterojen katalizörler kullanılarak [BH₄]⁻ dehidrojenasyon davranışının katalizlenmesi incelenmiştir [84]. [BH₄]⁻ iyonlarının katalizör M (M=Co, Ni) üzerine dissosiyatif adsorpsiyonu Şekil 3.1'de görüldüğü üzere bulunmuştur.



Şekil 3.1. Metal katalizör varlığında BH_4^- dehidrojenasyon davranışının şematik gösterimi

Metalik katalizör elektronları hidrojen üretmek için H_2O molekülüne transfer eder [83]. Literatürde, iki önemli basamağa işaret edilmiştir. Bunlar, katalizör yüzeyine BH_4^- adsorpsiyonu ve katalizör yüzeyine adsorplanan türlerin reaksiyonudur.

Dehidrojenasyon proseslerinde bir alkali çözelti hazırlanır ve böylece metal borhidrürün kendiliğinden dehidrojenasyonu önlenir. Bu amaçla, genellikle metal borhidrürün ihtiva ettiği metalin hidroksiti kullanılmaktadır. $NaBH_4$ ile yürütülen çalışmalarda alkali çözelti hazırlamak için kullanılan $NaOH$ derişiminin etkisinin incelendiği araştırmalar mevcuttur. Hidrojen üretim hızı $NaBH_4$ alkali çözeltisinde düşük $NaOH$ derişimlerinde yüksek olup maksimum ağırlıkça % 15 $NaOH$ değerine ulaştıktan sonra hız düşmektedir. Genellikle, % 3-5'lik $NaOH$ miktarının hidrojen salınımının kontrol edilmesi için yeterli olduğu düşünülmektedir. $NaOH$ varlığı sebebiyle proses süresince pH değeri 12 - 14 aralığında kalmaktadır [14].

Eş. 3.2'de verilen $NaBH_4$ dehidrojenasyon reaksiyonuna göre teorik olarak % 10,8 hidrojen açığa çıkmakta ve bunun yarısı sudan gelmektedir.



Yakıt enerji yoğunluğunu arttırmak için borhidrür derişimi mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. Ancak, $NaBH_4$ derişimi yeteri kadar yüksek olduğunda reaksiyon ürünü olan su ile birleşen boratlar çözeltiden çökerek katalizörün aktif sitelerini bloke edecektir. $NaBH_4$ derişiminin arttırılması veya diğer bir ifadeyle su miktarının azaltılması durumunda teorik

olarak gerçekleştirilecek dehidrojenasyon reaksiyonu Eş. 3.3'de görülmektedir.



İlgili reaksiyonlara dayalı yapılan hesaplamalar ile NaBH_4 derişiminin hidrojen üretim kapasitesi üzerindeki etkisi Çizelge 3.1'de görülmektedir [83].

Çizelge 3.1. Başlangıç NaBH_4 çözeltisine bağlı hidrojen üretim kapasiteleri

NaBH_4 (kütlece %)	H_2 üretim kapasitesi (kütlece %)
0 -12,3	0-2,6
12,3-25,9	2,6-5,5
25,9-34,4	5,5-7,3
34,4-51,2	7,3-10,8
51,2-100	10,8-0

Konsantre alkali NaBH_4 çözeltisi kullanıldığında, yalnız NaOH derişimi değil aynı zamanda NaBH_4 derişimi hidrojen üretim hızına etki etmektedir [85, 86].

3.1.1. Heterojen katalizör

Metal borhidrürlerin yapısındaki hidrojen yalnız su kullanılarak makul bir süre zarfında tamamen elde edilemez. Bu nedenle, uygun bir katalizör kullanılması gerekmektedir.

Bilindiği üzere, borhidrür alkali çözeltisi katı katalizör yüzeyinden geçirildiğinde hidrojen salınımı gerçekleşir. Dolayısıyla, katalizör yüzeyinden geçirilen çözelti akış hızı sayesinde hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir [83]. Önerilen diğer bir kontrol yöntemi ise hidrojen üretiminin alkali borhidrür çözeltisi içersine katalizör konulması veya çözelti içinde bulunan katalizörün çıkarılması ile kontrol edilmesi şeklindedir [87]. Bu sebeple, heterojen katalizörler borhidrür dehidrojenasyon reaksiyonunu kontrol etmek için dikkate alınan metotlardan biridir. Hidrojen üretim hızının heterojen katalizör kullanımı sayesinde kolaylıkla kontrol edilebildiği rapor edilmiştir [84].

Metal borhidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonları Co, Ni, Cu, Ru ve Pd gibi metal

katalizörlerin varlığında etkin şekilde gerçekleşmektedir. Yüksek reaktivite göstermeleri, düşük maliyet ve çeşitli formülasyonlarının geliştirilebilmesi sayesinde Co ve Ni en sık kullanılan katalizör aktif merkezleridir [13]. Kobalt ve nikel borürler en çok incelenen katalizörlerdir [83]. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genellikle katalizör hazırlamak için metal kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, önceki çalışmalarda CoI_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 ve CuCl_2 farklı destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörlerde metal kaynağı olarak kullanılmıştır [11, 12, 72].

Bilindiği üzere, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, silika, aktif karbon, yüzey aktif maddeler, alümina, zeolitler, killeri ve son olarak da polimerik malzemeler katalizör destek malzemesi olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Yüzey ve özellikle gözenek çapı reaksiyonun difüzyon ya da kinetik kontrollü olması bakımından etkilidir. Hazırlama teknikleri veya katalizör destek malzemesi tipi yüzeyin farklı karakteristik göstermesine sebep olabilir [12, 88].

3.1.2. Katalizör destek malzemesi hidrojeller

Son zamanlarda, hidrojel olarak bilinen ve üç boyutlu çapraz bağlı polimer ağ yapıları özellikle ilgi çekmektedir [16]. Hidrojeller sulu ortamda şişebilen ağ yapılı polimerik malzemelerdir. Polimer zincirleri üzerinde bulunan negatif yükler birbirlerini iter ve bu yapıyı genişletir. Çapraz bağların bulunması polimer zincirlerinin çözünmeksizin jel halinde şişmesini sağlar. Çapraz bağlı polimerlerde zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından dolayı çözücülerde çözünmezler. Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle kimyasal çapraz bağlı jellerde yapısal bir değişiklik olmaz. Bu jellerin hazırlanmasında, monomer, doğrusal veya dallanmış homopolimer veya kopolimer ile birlikte bir miktar çapraz bağlayıcı kullanılır. Hidrojel oluşumunda kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile reaksiyon başlatılır. Kopolimerleşme/çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması dört basamaktan oluşur. Bu basamaklar başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme veya ayrı ayrı sonlanmadır. Çapraz bağlayıcılar varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturmakta, monomerlerin bazılarının bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirine bağlanması ile jel yapısı oluşmaktadır. Hidrojelin yapı ve esnekliği jel içerisindeki çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Genellikle hidrojellerin çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça denge şişme oranı azalır. Bunun sebebi, hidrojel içindeki çapraz bağlanma noktalarının artması ile suyun jel içine difüzenmesinin güçleşmesidir.

Sulu ortamda şişebilmesi ve susuz ortamda büzüşmesi bütün hidrojel için ortak ve en önemli özelliktir. Ancak, sadece bu davranış hidrojellerle ilgilenmek için yeterli değildir. Jel sentezinde kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak çok farklı özellikler oluşturulabilmektedir [89].

Belirtildiği üzere hidrojel çeşitli monomerler kullanılarak hazırlanmaktadır. Hidrojel ağ yapı içerisindeki metal bağlayıcı fonksiyonel gruplar ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$ ve $-\text{NH}_2$ gb.) kullanılan monomerlere göre değişmektedir. Karboksilik asit grupları oldukça etkili metal iyonu bağlama kapasitesi göstermektedir [86]. Araştırmacılar, gözeneklilik, hidrofilik özellik ve yapıya metal nanoparçacık alma yönleriyle hidrojel üzerinde çalışmaktadır. Hidrojel diğer bir ifadeyle polimerik destek malzemeleri biyouyumlu ve çevre dostu olma gibi bazı avantajlara sahip olup kozmetik sektörü, doku mühendisliği ve su arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu pozitif karakteri herhangi bir amaç için kullanımlarını mantıklı hale getirmektedir. Hidrojen üretim hızı destek malzemesine bağlı olarak ayarlanabilir. Bu bilgiler doğrultusunda yürütülen çalışmada, metal borhidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonlarında destek malzemesi olarak hidrojel metal kaynağı olarak CoF_2 yapısındaki kobalt kullanılmıştır.

Hidrojel destekli ve metal aktif merkezli katalizörlerin kullanıldığı dehidrojenasyon çalışmaları

Sagbas ve Şahiner yaptıkları çalışmada, Co ve Ni metal nano parçacıkları için temel oluşturmak için poli (2-akrilamido 2-metil-1-propan sülfonik asit) p(AMPS) jelleri hazırladıktan sonra NaBH_4 dehidrojenasyonunda kullanmıştır. Anyon içeren farklı kaynaklardan Co(II) iyonları sağlanarak p(AMPS) jel yapısına yüklenmiştir. Ayrıca, gözenekli p(AMPS) jeller hazırlanmış ve metal iyonları yüklenmiştir. p(AMPS) ve p(AMPS)-silika jellere nispeten gözenekli p(AMPS) jellere daha fazla Co(II) yüklenebilmiştir. Dolayısıyla, Co nano parçacık içeren kompozitlerin katalitik performanslarında da bu düzen geçerli olmuştur. p(AMPS)-Co jel ile gerçekleştirilen NaBH_4 dehidrojenasyonu için aktivasyon enerjisi 29,80 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer Ru nano parçacık içeren p(AMPS) hidrojel kullanıldığında bulunan değer kadar düşük olduğu bildirilmiştir. Dahası, p(AMPS) temelli jellerin tekrar kullanılabilirliği için 5 deney yapılmıştır. Beş kullanım sonunda yalnızca % 3 katalitik aktivite düşüşü görülmüş olup dönüşüm değerinde herhangi bir kayıp olmamıştır [13].

Seven ve Şahiner yaptıkları çalışmada, poli(akrilamit-ko-vinil sülfonik asit) p(AAm-co-VSA) hidrojel yapıya Co ve Ni aktif merkezlerini ekleyerek katalizör hazırlamış ve bu katalizörleri hidrojen üretiminde kullanmışlardır. Monomerler akrilamit ve vinil sülfonik asit, çapraz bağlayıcı N,N'- metilenbisakrilamit (MBAAm), başlatıcı amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı N, N, N', N'-tetrametilendiamin (TEMED) kullanılarak hidrojel hazırlanmıştır. Hidrojel yapıya eklenecek metal kaynağı olarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Farklı AAm:VSA mol oranlarında (4:1, 1:1,5, 1:1, 1:0,6 ve 1:0,2) molar olarak % 0,5 MBAAm ve %1 APS alınarak kopolimerik hidrojeller hazırlanmıştır. Monomerler, çapraz bağlayıcı ve hızlandırıcı karıştırılmış plastik kalıplara dökmeden hemen önce başlatıcı APS eklenip karıştırılmıştır. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları eş zamanlı olarak 8 saat sürmüştür. Deiyonize su ile yıkanan hidrojellerin şişmeleri incelenmiştir. En yüksek şişme derecesi 1:1,5 mol oranı için sağlandığından sonraki aşamalarda bu hidrojel kullanılmıştır. Hidrojellere metal iyonlarının yüklenmesi için 100 mL 500 ppm'lik metal çözeltileri hazırlanmış ve 0,1 g kurutulmuş hidrojel çözeltide yaklaşık 24 saat bekletilmiştir. Hidrojeller deiyonize su ile 3 saat yıkanarak böylece yapıya alınamayan metal iyonları uzaklaştırılmış ve kurutularak metal borhidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hidrojel yapıya alınan metal iyon miktarının belirlenmesi için 50 mL 5 M HCl ile 3 defa 8 saat müdehale yapılmış ve elde edilen çözeltilere atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile analiz edilmiştir. Hidrojeller Ni iyonlarını Co iyonlarından daha fazla absorplamıştır. Bunun sebebinin, $-\text{SO}_3$ gruplarının Ni iyonları ile kompleks oluşturma eğiliminin daha yüksek olması şeklinde ifade edilmiştir. Yapısında bulunan metal iyon miktarı bilinen belirli miktar hidrojel katalizör ile 50 mL 50 mM NaBH_4 içeren kütlece % 5 NaOH içeren çözelti 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 g p(AAm-ko-VSA) hidrojel yapıya 41,103 mg Co ve 58,215 mg Ni alınabildiği belirlenmiştir. Dolayısıyla, 0,1 g Co yüklü ve 0,07 g Ni yüklü hidrojeller ile aynı koşullarda NaBH_4 dehidrojenasyonu gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonu Co yüklü hidrojel katalizör ile 35 dakika, Ni yüklü hidrojel katalizör ile 160 dakika sürmüştür. Bu sebeple, Co yüklü p(AAm-ko-VSA) hidrojel katalizörün kullanıldığı NaBH_4 dehidrojenasyon prosesinin katalitik performansı incelenmiştir. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Üretilen hidrojen miktarının sıcaklıkla değişmediği ancak aynı miktar hidrojenin farklı sürelerde üretildiği belirlenmiştir. 60 °C'da 8 dakika süren dehidrojenasyon reaksiyonu 30 °C'da 35

dakikada gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler ve Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi $E_a=34,505 \text{ kJ/mol.K}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 25, 50, 100 ve 150 mM olmak üzere farklı derişimlerde NaBH_4 ile dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve başlangıçta kullanılan borhidrür derişiminin üretim hızına etkisi incelenmiştir. Üretilen hidrojen miktarının NaBH_4 derişimi ile lineer olarak arttığı ve dolayısıyla hidrojen üretim hızının değişmediği görülmüştür. Dehidrojenasyon reaksiyonu derişimden bağımsızdır. p(AAm-ko-VSA)-Co katalizörün NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliği üzerinde yapılan çalışmalarda 5 kullanım sonunda katalitik aktivitenin % 45 düştüğü bildirilmiştir [16].

Şahiner ve Seven yaptıkları çalışmada, ilk defa poli (AAc (p(akrilik asit)) jel destekli metal aktif merkezli katalizörlerin hazırlanması ve bu katalizörlerin NaBH_4 dehidrojenasyonu ile hidrojen üretiminde kullanımını rapor etmiştir. AAc monomer, N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAm), başlatıcı potasyum persülfat (KPS) ve hızlandırıcı N, N, N', N'-tetrametilendiamin (TEMED) veya sodyum metabisülfat (SMS) kullanılarak serbest radikal polimerizasyon tekniği ile jeller hazırlanmıştır. İki farklı formda jel sentezlenmiştir. Bunlardan birincisi için 5 mL AAc, 0,055 g MBAAm (% 0,5) ve 10 µl TEMED 4 mL saf su ile karıştırılmıştır. 1mL suya 0,165 g APS eklenerek ayrıca hazırlanan çözelti eklenerek birlikte karıştırılmış ve plastik kalıplara dökülmüştür. Plastik kalıplar 40 °C'luk su banyosuna daldırılarak 4 saatte polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. İkinci form için 0,76 mL AAc ve 0,254 g MBAAm 5,24 mL suda çözünmüş ve ayrı bir yerde hazırlanan 0,0291 g KPS ve 0,0411 g SMS başlatıcı sistemi 1 ml saf suda çözünmüş ve $0\pm 2^\circ \text{C}$ su banyosunda soğutulmuştur. Başlatıcı sistem monomer çözeltisine eklenmiş ve hızlı bir şekilde plastik kalıplara alınarak -18°C 'da 24 saat soğutulmuştur. Son olarak hazırlanan jeller belirli miktar saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. 100 mg jel 100 mL 500 ppm'lik metal iyon çözeltisinde 24 saat bekletilerek metal iyonların jel yapıya alınması sağlanmıştır. Serbest metal iyonlarının uzaklaştırılması için deiyonize su ile belirli süre jeller yıkanmıştır. Metal iyon yüklü jellere HCl ile muamele edilerek elde edilen çözeltiler sayesinde metal parçacıkların miktarı AAS analizi ile belirlenmiştir. Polimerik yapıların ve oluşturulan katalizörlerin karakterizasyonu şişme deneyleri, metal iyon absorplama kapasiteleri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile yapılmıştır. Hazırlanan jeller sırasıyla % 360 ve % 150 şişme göstermiştir. Şişme derecesindeki bu farklılık ihtiva ettikleri çapraz bağlayıcı miktarından kaynaklanmıştır. Yüksek çapraz bağlayıcı kullanımı, yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve daha düşük şişme ile

sonuçlanmıştır. Mikroskopik uygulamalarda yüksek çapraz bağlayıcı ihtiva eden jellein gözenek boyutunun 100 μm olduğu belirlenmiştir. İlk olarak hazırlanan ve daha az çapraz bağlayıcı içeren geleneksel jel yapının ihtiva ettiği Co metal parçacık miktarı 234,5 mg/g olarak bulunmuştur. Yüksek çapraz bağlayıcı içeren jel yapının ihtiva ettiği Co ve Ni metal parçacık miktarı sırasıyla 128,3 ve 152,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu jelin yapısına alınan Co miktarı geleneksel jelin ihtiva ettiği Co miktarının neredeyse yarısıdır. Bu durum, fazla çapraz bağlayıcı miktarının karboksilik asit gruplarının metal bağlama kapasitesini engellemiş olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Kobalt yüklenen 0,1 g yüksek çapraz bağlayıcı içerikli jel ve 0,0546 g geleneksel hidrojel alınarak (her iki jelin metal içeriği aynı olup 12,82 mg Co'dur.) 50 mL 50 mM NaBH_4 ve kütlece % 5 NaOH içeriğinin 30 °C sıcaklıkta 1000 rpm karıştırma hızında katalitik dehidrojenasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen H_2 miktarları aynı olup reaksiyon hızlarında farklılık gözlenmiştir. Aynı miktar H_2 üretimi için ilgili reaksiyonun tamamlanması sırasıyla 11 ve 75 dakika süre almıştır. Yüksek çapraz bağlayıcı içerikli süper-gözenekli jel katalizör NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonunun daha hızlı şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır. Kobalt yüklü jel yapıların katalizör olarak kullanıldığı dehidrojenasyon reaksiyonları daha hızlı gerçekleşmiştir. 0,1 g p(AAc)-Co katalizör % 5'lik NaOH çözeltisi varlığında ve yokluğunda olmak üzere iki koşulda aynı şartlar (50 mL 50 mM NaBH_4 ve 12,82 mg Co metal parçacık içeriği, 30 °C sıcaklık ve 1000 rpm karıştırma hızında) altında reaksiyon ortamına yerleştirilmiştir. Alkali ortamın varlığında 11 dakikada gerçekleşen reaksiyon alkali ortam bulunmadığında 51 dakika süre sonunda tamamlanmaktadır. Her iki sitemde aynı miktarda H_2 üretilmiştir. NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ve Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisi $E_a=29,4$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonu 0,1 g kobalt yüklü jel kullanılarak 30°C'da 5 defa tekrar edimiştir. Katalitik aktivitenin 5 kullanım sonunda % 55,5'e düştüğü belirlenmiştir [90].

Şahiner ve Sagbas yaptıkları çalışmada, yeni poli(vinil fosfonik asit) (p(VPA)) mikro parçacık ve p(VPA)-silika kompozit mikro parçacık hidrojelieri mikro-emülsiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlemiştir. Kısaca, MBAAm çapraz bağlayıcı 5 mL VPA monomerinde çözölmüştür ve 80 mg UV başlatıcı çözelti 200 μl deiyonize suda hazırlanmıştır. Bu başlatıcı çözelti VPA çözeltisine eklenmiş ve sonra bu çözeltiden alınan 0,5 mL 0,1 M 15 mL lesitin içerisine dağıtılmıştır. Foto-reaktör içerisinde 4 saat çapraz

bağlanma polimerizasyonu 1200 rpm şiddetli karıştırma hızında gerçekleşmiştir. VPA mikro parçacıklar santrifüjleme ve sonrasında lesitinin uzaklaştırılması için sikloheksan ile yıkanıp kurutularak kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir. Gözenekli p(VPA) oluşturmak için, p(VPA)-silika mikro parçacıklar, VPA polimerizasyonundan farklı olarak monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı karışımı lesitin çözeltisinde dağıtılmadan önce 0,25 mL tetraetil ortosilikat eklenmiştir. Daha önce belirtilen prosedür gereği p(VPA)-silika kompozit parçacıklar elde edilmiş ve 0,5 M NaOH çözeltisinde 24 saat 500 rpm karıştırma hızı uygulanarak ihtiva ettiği silika parçacıklar çözülerek gözenekli p(VPA) meydana getirilmiştir. 100 mg p(VPA) jeller 50 mL 500 ppm'lik Co, Ni ve Cu metal iyon çözeltiğinde 2 saat bekletilerek metal iyonları jel yapılarına eklenmiştir. Serbest metal iyonları uzaklaştırılmak için deiyonize su ile yıkanan jeller kurutulup NaBH_4 ve amonyum boran (AB) dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Termal analiz sonucunda, p(VPA)-Cu, p(VPA)-Ni ve p(VPA)-Co jellerin kütlece % 41,9; 43,6 ve 47,2 metal içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca, p(VPA)-Co jellerin termal analizinde belirlenen metal içeriği ilk metal yükleme sonrası % 47,2 iken beş defa yükleme yapıldıktan sonra % 62,79 olmuştur. p(VPA)-M jellerin metal miktarının tam olarak belirlenmesi için AAS analizi yapılmış ve p(VPA) jelin sırasıyla 136,67 mg/g Co, 112,6 mg/g Ni ve 104,84 mg/g Cu iyonu absorpladığı görülmüştür. Gözenekli p(VPA) jel ise 176,7 mg/g Co absorplamıştır. Jel yapıdaki fonksiyonel gruplara ulaşılabilirliğin daha iyi olması sayesinde metal yükleme kapasitesi bu jellerde daha yüksek olduğu bildirilmiştir. p(VPA)-Co jellerin hidrojen üretim sistemlerinde diğer katalizörlerden daha etkili olduğu görülmüştür. Aynı p(VPA) jel yapıya metal parçacıklar yüklendiğinde katalizörlerin hidrojen üretim hızı p(VPA)-Co > p(VPA)-Ni > p(VPA)-Cu olarak sıralanmıştır. Jel yapıya tekrar tekrar metal yükleme prosedürü uygulanmış ve her defasında jel yapıdaki metal parçacık miktarı arttırılmış ve dolayısıyla hidrojen üretim hızı da artmıştır. 5 defa metal yüklenen 0,1 g p(VPA)-Co katalizör kullanılarak sıcaklığın NaBH_4 ve AB dehidrojenasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı şartlar altında 30, 50 ve 70 °C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve sıcaklık 30 °C'dan 70 °C'a arttırıldığında NaBH_4 ve AB dehidrojenasyonunda hidrojen üretim süreleri sırasıyla 130 saniyeden 35 saniyeye ve 88 saniyeden 24 saniyeye düşmüştür. Ayrıca, yapılan kinetik incelemeler sonucunda NaBH_4 ve AB dehidrojenasyon reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri sırasıyla 28,002 ve 25,511 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. p(VPA)-Co jel katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu bir günde 10 defa tekrarlanmıştır. Dönüşüm yüzdesi her seferinde %100 iken katalitik aktiflik 10 kullanım sonunda % 90'a

düşmüştür [91].

Seven ve Sahiner yaptıkları çalışmada, metal iyonları (Co(II) ve Ni(II)) varlığında serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle metal iyon bulunduran poli (2-akrilamido 2-metil -1-propan sülfonik asit) p(AMPS) hidrojelleri hazırlamıştır. Bu metal iyon yüklü (IIHs) ve metal iyon yüklü olmayan (NIHs) hidrojel ile Co ve Ni katalizör sistemini oluşturarak NaBH_4 ve NH_3BH_3 dehidrojenasyon reaksiyon kinetiğini incelenmiştir. IIHs ve NIHs katalitik performansı NaBH_4 ve NH_3BH_3 dehidrojenasyon reaksiyon kinetiği yönüyle karşılaştırılmıştır. p(AMPS) hidrojel içerisindeki Co nano parçacıkların miktarını arttırarak daha iyi katalitik aktivite sağlamak için birkaç defa yeniden yükleme ve Co(II) iyonlarının indirgenme çevrimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, p(AMPS)-Co kompozit katalizör sistemi NaBH_4 dehidrojenasyonu ile hidrojen üretiminde kullanılarak test edilmiştir. Co(II) iyonlarının yükleme sayısı ve indirgenme çevrimi arttırıldıkça metal miktarı ve katalizör katalitik performansı artmıştır. Kinetik çalışmalarda üç defa Co(II) iyonu yüklenen ve 36,80 mg/g Co içeren p(AMPS)-Co katalizör kullanılmıştır. Üç defa Co(II) iyonu yüklenmiş p(AMPS)-Co katalizör NaBH_4 'ün çok hızlı dehidrojenasyona uğramasını sağlamıştır. NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu 50 saniyede tamamlanmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışmalarında 10 defa kullanılan katalizörün katalitik aktivitesi % 86,5'e düşmüştür [92].

Sahiner ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, fotopolimerizasyon yöntemiyle 2-akrilamido 2-metil -1-propan sülfonik asitten p(AMPS) hidrojelleri sentezlemiştir. Bu hidrojel metal nano parçacıklar için kalıp olarak oluşturulmuş ve katalizör olarak NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonundan hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Metal iyon kaynağı olarak RuCl_3 seçilmiştir. Metal iyonları hidrojel yapıya yüklemek için yıkanıp kurutulan p(AMPS) hidrojel 25 mL, 0,05 M Ru (III) çözeltisine konularak 24 saat çalkalayıcı su banyosunda bekletilmiştir. Absorplanan Ru (III) miktarı ICP-AES kullanılarak metal iyon çözeltisinden 69,4 mg/g Ru (III) olarak tayin edilmiştir. Başlangıçta alınan NaBH_4 derişimi alkali çözeltideki NaOH yüzdesi, katalizör miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin dehidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. p(AMPS)-Ru katalizör ile NaBH_4 'ün dehidrojenasyonunun gerçekleştirilmesi için optimum reaksiyon şartlarını belirlenmek amacıyla öncelikle NaOH derişimi % 2,5'den % 10'a kadar değiştirilmiştir. Hidrojen üretim hızının ve dönüşümün % 5 ve % 10 NaOH kullanımında nerdeyse aynı olduğu bildirilmiştir. Alkali çözeltide bulunan NaOH'ın % 5 olduğu durumda 30 °C

sıcaklıkta 1500 rpm karıştırma hızında 3,47 mg Ru nano parçacık içeren p(AMPS)-Ru katalizör varlığında 50 mL 50 mM NaBH₄ dehidrojenasyonu ile % 99 verimle 246 mL H₂ üretilmiştir. 1,74-10,41 mg arasında değişen miktarlarda Ru nano parçacık içeren p(AMPS)-Ru katalizörler ile daha önce belirtilen şartlarda dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde üretilen hidrojen miktarlarının (246 mL) aynı olduğu fakat reaksiyon süresinin değiştiği kaydedilmiştir. Katalizör dolayısıyla metal nano parçacık miktarı arttırıldıkça reaksiyon hızı da artmıştır. Katalizör miktarına bağlı olarak reaksiyon süresindeki artış lineer olup katalizör miktarına göre değerlendirildiğinde reaksiyon birinci derecedir. Ayrıca, başlangıçta kullanılan NaBH₄ miktarı ile üretilen hidrojen arasında lineer bir ilişki görülmüştür. 50 mg p(AMPS)-Ru katalizör varlığında 30, 40, 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen 50 mL 50 mM NaBH₄ katalitik dehidrojenasyonunda 246 mL H₂ üretilmiştir. Üretilen hidrojen miktarları aynı olmasına rağmen artan sıcaklık ile reaksiyon süresinin kısaldığı diğer bir ifadeyle reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Sonuç olarak, p(AMPS)-Ru katalizör varlığında gerçekleştirilen dehidrojenasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $E_a=27,5$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hidrojen üretim hızı 8,2 L H₂ /min g Ru olarak bildirilmiştir [93].

Seven ve Şahiner yaptıkları çalışmada, 3-D süper gözenekli pol(akrilamit) (p(AAm)) kriyojel hazırlamış ve bu jelleri amidoksimasyon reaksiyonu ile modifiye ederek amit-p(AAm) kriyojelleri üretmiştir. Bu yeni form Co(II) ve Ni(II) iyonları ile yüklenerek NaBH₄ muamelesinde görevlendirilmiştir. 0,1 g amit-p(AAm) jel 100 mL 500 ppm'lik Co²⁺ veya Ni²⁺ çözeltisinde 24 saat bekletilerek metal nano parçacık yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının fazlasının uzaklaştırılması için jeller yıkanıp kurutulduktan sonra dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Metal içeriğinin belirlenmesi için jellere HCl asitle muamele edilerek elde edilen metal çözeltileri AAS ile analiz edilmiştir. p(AAm) kriyojellerin metal içerikleri sırasıyla $121,6 \pm 1,5$ mg Co/g jel ve $86,5 \pm 0,5$ mg Ni/g jel olarak bulunmuştur. 12,18 mg Co nano parçacık içeren 0,1 g p(AAm)-Co kriyojel ve 0,07 g p(AAm)-Co hidrojel ile 30 °C'da % 5'lik NaOH alkali çözelti ortamından 50 mL 50 mM NaBH₄'ün dehidrojenasyonu 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. NaBH₄'ün alkali ortamda dehidrojenasyonundan hidrojen üretiminde amit-p(AAm)-Co kriyojel katalizörün çok daha efektif olduğu bulunmuştur. Dahası, süper gözenekli amit-p(AAm)-Co kriyojel kompozitin katalitik aktivitesinin ve metal iyon bağlama kapasitesinin iki ve üçüncü defa metal iyon yükleme ile arttığı gösterilmiştir. Beş farklı sıcaklık kullanılarak (30, 40, 50, 60 ve 70°C) 0,1 g p(AAm)-Co

kriyojel varlığında NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklık ile hidrojen üretim hızı artmış ve reaksiyon süresi kısalmıştır. Kinetik inceleme sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi $E_a = 39,7 \pm 0,2$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Böylece, bu çalışma ile metal türü, tekrar metal yükleme sayısı ve sıcaklık gibi dehidrojenasyon reaksiyonuna etki eden parametreler incelenerek raporlanmıştır [94].

Sahiner ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, poli(1-vinil imidazol) ((P(VI)) hidrojel sentezlemiş ve Cu, Co, Ni ve Fe gibi çeşitli metal nano parçacıkları bu hidrojel yapıya absorplayarak NaBH_4 dehidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Hidrojel sentezinde, 1-vinil imidazol monomer, N,N-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı, amonyum persülfat başlatıcı ve N,N,N',N'-tetrametilen diamin hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Hidrojel yapıya metal absorplanması için $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile hazırlanan metal sulu çözeltileri kullanılmıştır. 0,2 mol metal parçacık içeren p(VI) hidrojel katalizör varlığında %1 NaOH içeren 50 mM 50 mL NaBH_4 çözeltisi ile 30 °C sıcaklıkta 1000 rpm karıştırma hızında dehidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek hidrojen üretilmiştir. Co yüklü hidrojel katalizör ile reaksiyon 5 kat daha hızlı gerçekleştirilmiştir. Co ve Ni yüklü her iki katalizör ile de % 100 dönüşüm sağlanmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği için yapılan denemeler Cu yüklü p(VI) hidrojel ile gerçekleştirilmiştir. Her kullanım öncesi hidrojel katalizör saf su ile yıkanarak dört defa kullanılmıştır. Dört kullanım sonunda % 100 dönüşümde herhangi bir azalma görülmemiştir. Ancak, katalizörün aktifliği % 72'ye düşmüştür [95].

Metal aktif merkezli çeşitli katalizörlerin kullanıldığı dehidrojenasyon çalışmaları

Çakanyıldırım ve Gürü yaptıkları çalışmada, ekonomik yönüyle tercih edilen CoCl_2 metal kaynağı kullanarak hazırladıkları katalizör ile NaBH_4 'den hidrojen üretimini gerçekleştirmiştir. Destek malzemesi ağırlıkça % 10, 25 ve 55 CoCl_2 içerecek şekilde ayarlanarak katalizörler hazırlanmıştır. Kullanılan destek malzemelerinden diatomit ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mükemmel kararlılık göstermiş ve 3000 dakika süren deneysel çalışmalarda dağılarak parçalanmamıştır. Tüm deneyler süresince yavaş ve sürekli bir hidrojen salınımı gözlenmiştir. Dahası, hazırlanan katalizörler 250 saat kesintisiz olarak kullanılabilmiştir. AAS ve XRF analizleri ile CoCl_2 'ün destek yüzeyine kalıcı olarak eklendiği ve homojen olarak dağıldığı kanıtlanmıştır. Kinetik inceleme amacıyla 20-65 °C sıcaklık aralığında

reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan kinetik incelemeler neticesinde dehidrojenasyon reaksiyonunun düşük sıcaklıklar için sıfıncı mertebeden ve yüksek sıcaklıklar için birinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjileri düşük ve yüksek sıcaklık için sırasıyla 132 kJ/mol ve 78 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [12].

Bilen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, aktif karbon destekli CoI_2 katalizör ile LiBH_4 dehidrojenasyonu ile hidrojen üretimi gerçekleştirmiştir. Bu amaçla, aktif karbon ve CoI_2 % 25 stearik asit varlığında 1 saat bilyeli öğütmeye tabi tutulmuştur. Elde edilen karışım 590 MPa'da preslenerek silindir şeklinde katalizörler elde edilmiştir. Katalizör yapısında optimum CoI_2 miktarı % 40 olarak alınmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda 0,5 g aktif karbon destekli kobalt aktif merkezli katalizör kullanılmıştır. 70 mg LiOH ile hazırlanan alkali çözeltiye 100 mg LiBH_4 eklenmiş ve katalizörün bu çözelti üzerine ilave edilmesiyle dehidrojenasyon başlatılmıştır. Hidrojen salınımı hacim yerdeğiştirme metodu (ters büret yöntemi) ile takip edilmiştir. Üretilen hidrojen hacmi belirli zaman aralıkları ile kaydedilmiştir. Kinetik inceleme için deneyler 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65 ve 70 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Böylece LiBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonunun sıfıncı mertebeden olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 33,12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [71].

Patel ve Miotello yaptıkları literatür derlemesinde, borhidrürlerin hidrolizi sayesinde hidrojen üretiminde hızın artırılması ve kontrol edilebilirlik için yeryüzünde bol miktarda bulunan elementlerden oluşan dayanıklı ve etkili bir katalizörün gerekli olduğunu vurgulamışlardır. Co, Ni ve Cu gibi geçiş metalleri düşük maliyetleri ve etkili olmaları sayesinde çeşitli katalitik proseslerde potansiyel olarak görülmektedir. Co temelli katalizörlerden özellikle kobalt borürlerine olan ilgi artmaktadır. Özel karakterleri onlara hidrojen üretiminde kullanılan muhteşem metal katalizörler olma potansiyeli yüklemektedir. Hatta, bu katalizörler, geleceğin sistemleri için ekonomik olarak en iyi tercih olarak görülmektedir. Üstün aktiflikleri, düşük maliyetleri, kolay hazırlanabilmeleri ve iyi dayanımlarına bağlı olarak borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyonunda kobalt borürler geniş ölçüde kullanılmaktadır. Co ve B arasındaki etkileşim sayesinde saf Co metali ile karşılaştırıldığında katalitik performans artırılmıştır. Düşük yüzey alanı, zayıf termal kararlılık, geniş dağılımlı partikül boyutu sıradan Co-B için sorunlardır. Bu yüzden, bazı araştırma grupları çalışmalarını Co-B temelli katalizörlerin katalitik aktivitesini geliştirmeye odaklamıştır. Örneğin, NH_3BH_3 dehidrojenasyon reaksiyonunda çeşitli

katalizörlerin katalitik aktifliği $\text{Co-Mo-B} > \text{Co-W-B} > \text{Co-Cu-B} > \text{Co-Cr-B} > \text{Co-B}$ eğiliminde bildirilmiştir [96].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma üç aşamalı olarak yürütüldü. İlk olarak, kalsiyum borhidrür sentezi ve akabinde bu numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirildi. İkinci olarak, katalitik dehidrojenasyon için p(AAm-ko-AAc) hidrojel destekli kobalt aktif merkezli katalizörler hazırlanarak ilgili karakterizasyon işlemleri yapıldı. Son olarak, sodyum ve kalsiyum borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyonu ve kinetik incelemeleri ile çalışmalar tamamlandı. Ayrıca, katalizörün tekrar kullanılabilirliği de incelendi.

4.1. Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

Speks 8000-D Mixer Mill marka değirmen

1000 devir/dakika hızla çalışabilen bilyeli değirmen iki adet paslanmaz çelik reaksiyon haznesine sahiptir. Her bir reaksiyon haznesinin kapasitesi en fazla 10 g'dır. Kalsiyum borhidrür sentez çalışmalarında kullanılmıştır.

Jasco 480 Plus marka FT-IR

Cihazda katı ve sıvı numuneler analiz edilebilir. Katı kalsiyum borhidrür sentez numuneleri infrared bölgede titreşim vermeyen potasyum bromür ile pellet haline getirilerek analizler gerçekleştirilmiştir (EK-1).

LABstar, MBRAUN marka Glove-Box

İnert atmosfer ortamı sağlayan bu cihaz ile neme ve oksijene duyarlı kimyasalların muhafazası sağlanmıştır (EK-2). Söz konusu kimyasalların tartımı bu cihaz içerisinde yapılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Graseby specac marka pres cihazı

FT-IR cihazında katı numunelerin analizi için oluşturulacak pelletlerin yapımında kullanılmıştır (EK-3).

VARIAN, AA240FS marka Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

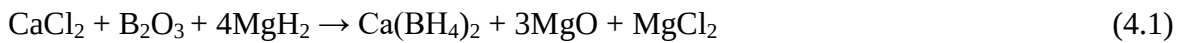
Hdrojel destekli katalizör yapısında bulunan aktif merkez kobalt metal miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

JEOL, JSM-6060LV marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

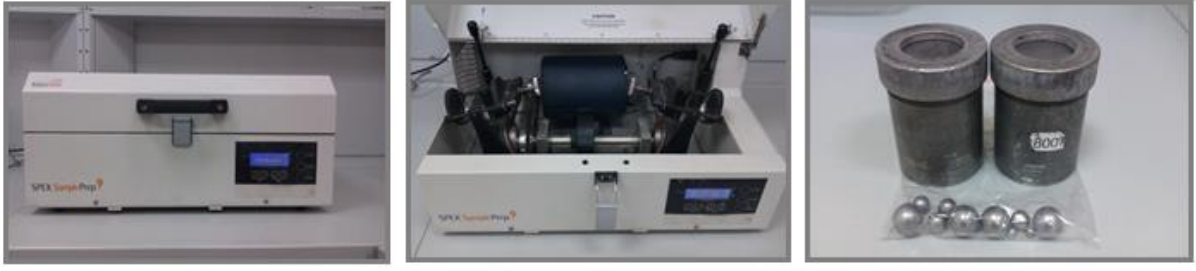
Katalizörlerin yüzey ve gözeneklilik açısından karakterize edilmesinde kullanılmıştır.

4.2. Ca(BH₄)₂ Sentezi ve Karakterizasyonu

Kalsiyum borhidrür sentezinde kuru metot uygulanmıştır. Bu amaçla, reaktantlar Speks tipi bilyeli değirmende üç boyutlu ve yüksek enerji çarpımına maruz bırakılarak mekanokimyasal yöntemle katı faz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum klorür (CaCl₂) (Sigma-Aldrich, saflık ≥ % 93), bor kaynağı olarak bor oksit (B₂O₃) (ETİMADEN) ve hidrojen kaynağı olarak magnezyum hidrür (MgH₂) (Merck, saflık % 99,9) bileşikleri ile sentez çalışmaları yürütülmüştür. Bu kimyasallar aşağıdaki stokiyometrik Eş. 4.1'e göre reaksiyona sokulmuştur.



Bu çalışmada kullanılan Speks tipi bilyeli değirmen (Resim 4.1) mikro boyutlara kadar öğütme yapabilmekte ve yaklaşık 1000 devir/dakika hıza sahiptir. Bu cihazın yüksek enerjili çarpıştırması sonucu diğer yöntemler ile tepkimeye girmesi veya alaşım oluşturması güç olan reaktantlar reaksiyon verebilmektedir. Çalışma esnasında reaksiyon haznelerinin sıcaklığının yaklaşık 70 °C'a kadar yükselmesi genellikle tepkimelerin eşik enerjilerinin aşılmasında olumlu rol oynamaktadır.



Resim 4.1. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri

Sentez çalışmalarında, Speks tipi bilyeli değirmenin paslanmaz çelik hazneleri kullanılmıştır. Bu haznelerin içerikleri inert atmosfer sağlayan Glove-Box cihazında hazırlanmıştır. Önceki çalışmalar ışığında ağırlıkça bilye-toz oranı (BTO) 4:1 olarak seçilmiştir. Speks tipi öğütücünün iki adet reaksiyon haznesine 8,5 g'dan toplam 17 g reaktant yüklenmiştir. İyi bir öğütme sağlanması ve oluşacak muhtemel ölü alanların önlenmesi amacıyla 1 büyük, 4 orta, 11 küçük bilye kullanılmıştır. Tüm sentez çalışmaları boyunca bilyeler değiştirilmemiştir. Kullanılan Speks cihazı 100 dakika çalıştıktan sonra 10 dakikalık bir bekleme süresinden sonra istenilen sürede reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

CaCl_2 ve B_2O_3 limit madde olup hidrojen kaynağı MgH_2 teoride alınması gerekenden fazla alınarak söz konusu sentez reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametrelerinden süre ve MgH_2 reaktant miktarının reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan sentez çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı, ortam basıncı ve çalkalama hızı gibi diğer değişkenler sabit tutulmuştur.

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez çalışmalarında reaksiyon süresi ve hidrojen kaynağı reaktant miktarının reaksiyon verimine etkisi olmak üzere iki parametre incelenmiştir. Öncelikle, yapılan önceki çalışmalar ve ön denemeler sayesinde reaksiyon süresi 1600 dakika olarak sabit alınarak MgH_2 'ün teorik reaksiyon denkleminde (Eş. 4.1) göre 2,25; 2,50; 2,75; 2,85 ve 3 kat fazlası alınarak speks cihazında mekanokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Böylece reaktant miktarının reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezinde kullanılacak MgH_2 reaktant miktarı belirlendikten sonra farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Böylece süresinin reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Reaksiyonlar gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürün ilk önce B-H bağının tespiti için FT-IR cihazında analiz edilmiştir. B-H bağının pik verdiği 2000-2500 cm^{-1} aralığında pik alanı tespit edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün homojenliğinin sağlanması amacıyla kömür analizlerinde kullanılan dörtleme yöntemi kullanılarak numune alınmış ve bu numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Böylece yapının homojen olması sağlanarak gerçekleştirilen FT-IR analizlerinde reaksiyon haznesinin içeriğinin doğru bir şekilde temsil edilmesi sağlanmıştır. Dörtleme yönteminden esinlenerek geliştirilen yöntemde, reaktör içeriği bir miktar havanda karıştırılıp beyaz ve temiz bir kağıt üzerine daire şeklinde ve her yeri eşit kalınlıkta olacak şekilde yayılmıştır. Daha sonra bu daire dört eşit parçaya bölünmüştür. Her parçanın orta kenarından başlayarak dairenin merkezine doğru numuneler spatül yardımı ile alınmıştır. İstenilen miktarda numune alınıncaya kadar işleme devam edilmiştir. Bu şekilde numuneler Glove-Box'da numune kabına alınmış ve daha sonra FT-IR analizinde numune kabından 0,01 g alınarak 0,49 g KBr ile pelet oluşturulmuştur. Peletlerin aynı süre ve basınçta hazırlanmasına özen gösterilmiş ve pelletler bekletilmeden analiz yapılmıştır. FT-IR spektrumları ile belirlenen B-H bağına ait piklerin alanları ölçülmüştür.

FT-IR analizinde gözlenen B-H pik alanları arasında yapılan karşılaştırmalar sonucu reaksiyon verimi hakkında bilgi edinilmiş ve reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi için belirlenen reaksiyon süresi ve MgH_2 reaktant miktarı için elde edilen FT-IR pik alanı ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (Sigma-Aldrich) pik alanı ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, elde edilen sentez ürünü 300 °C'da sinterlenerek FT-IR analizine tabi tutulmuş ve böylece B-H pik alanında sinterleme sonucu değişim olup olmadığı gözlenerek reaksiyon verimi üzerinde inceleme yapılmıştır.

Borhidrür yapı oluşumunun analizi amacıyla elde edilen ürünlerin ve ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (Sigma-Aldrich) XRD incelemeleri yapılmıştır. XRD incelemelerinde reaksiyon sonucu oluşan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ya da yan ürün olan MgO veya MgCl_2 gibi bileşikler aranmıştır.

4.3. Saflaştırma Çalışmaları

Sentez sonrası elde edilen ve amorf yapıda olan ürünün kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 300 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üç saat süreyle sinterlenen numunenin XRD analizi yapılmıştır.

Önceki çalışmalardan hareketle, reaksiyon gereği oluşan yan ürünlerin ve reaksiyona girmemiş aşırı reaktiflerin sentezlenen üründen uzaklaştırılması amacıyla etilen diamin (EDA) ile saflaştırılması denenmiştir. Bu işlem yan ürünlerin ve aşırı reaktif çöktürülmesi, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün etilen diaminde çözülmesi ve süzme işleminin yapılması sayesinde safsızlıkların arındırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, saflaştırma yapılmaksızın sentezlenen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün iyodometrik titrasyonu ile numuneler üzerinde verim hesabı yapılmaya çalışılmıştır. İyodometrik analiz için aşağıdaki hazırlıklar yapılmıştır:

- Sentez sonrası 0,3 g ürün numunesi, 25 mL 0,5 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde çözülmüş, safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılmıştır.
- 35 mL 0,25 N standart potasyum iyodat (KIO_3) çözeltisi süzüntüye doğrudan ilave edilip 30 saniye boyunca erlenmayer iyi bir şekilde çalkalanmıştır.
- 20 mL 4 N sülfürik asit (H_2SO_4) ve 2 g KI ilave edilmiştir.
- Karışım 2-3 dakika karanlıkta bekletilerek titrasyona başlanılmıştır.
- Titrasyon 0,25 N sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile gerçekleştirilmiştir.

4.4. Dehidrojenasyon için Heterojen Katalizör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

4.4.1. Hidrojel sentezi

Bu çalışmada, katalizör destek malzemesi olarak kullanılacak p(AAm-ko-AAc) hidrojeller serbest-radikal çapraz bağlanma kopolimerleşmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. Monomer olarak akrilamit (AAm) (Merck, saflık $\geq$ % 99) ve akrilik asit (AAc) (Merck, saflık $\geq$ % 99), çapraz bağlayıcı olarak N, N'- metilenbisakrilamit (MBAAm) (Sigma, saflık $\geq$ % 99,5), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Sigma-Aldrich, saflık % 98) ve hızlandırıcı olarak N, N, N', N'-tetrametilendiamin (TEMED) (Merck, saflık $\geq$ % 99) kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasallar Çizelge 4.1'de ve kimyasal oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

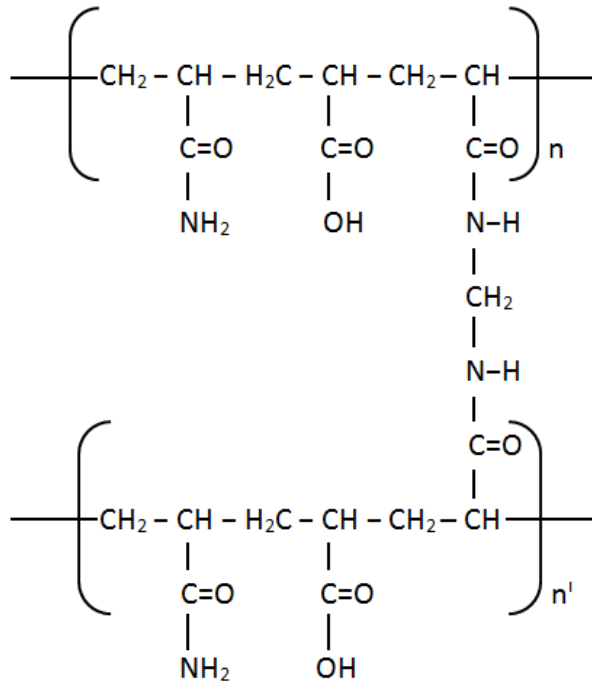
Çizelge 4.1. Hidrojel sentezinde kullanılan kimyasallar

Hidrojel Sentezinde Kullanılan Kimyasallar	
1 - Monomer	Akrilamit (AAm)
2 - Monomer	Akrilik asit (AAc)
3 - Çapraz bağlayıcı	N, N'- metilenbisakrilamit (MBAAm)
4 - Başlatıcı	Amonyum persülfat (APS)
5 - Hızlandırıcı	N, N, N', N'- tetrametilendiamin (TEMED)

Çizelge 4.2. Hidrojel kimyasal oranları

Hidrojel	AAm(g)	AAc(mL)	MBAAm(g)	APS	TEMED(ml)
1	1	0,10	0,025	1,28g/100mL	0,25
2	1	0,10	0,035	1,28g/100mL	0,25
3	1	0,10	0,045	1,28g/100mL	0,25

Çizelge 4.2’de belirtilen oranlarda alınan kimyasallar ultrasonik su banyosunda 5 dakika karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu kimyasal karışım pipetlere dökülmüş ve pipetlerin ucu kapatılmıştır. 25 °C su banyosunda 24 saat bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonunda pipetler kırılarak alınan jeller saf su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılmıştır. Sabit tartıma gelene kadar 25-30 °C sıcaklıkta hidrojeller kurutulmuştur. Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren üç hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak hazırlanan hidrojel kimyasal yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Poli(akrilamit-ko-akrilik asit) hidrojel kimyasal yapısı

4.4.2. Aktif merkez kobalt içeren hidrojel katalizörlerin hazırlanması

Borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyonunda kullanılacak katalizör için aktif merkez olarak kobalt belirlendi. Bu çalışmada, önceki çalışmalar ve literatürden farklı olarak kobalt kaynağı olarak CoF_2 kullanıldı. 100 mL 500 ppm Co(II) metal iyonu içeren çözeltiye 0,1g hidrojel alınarak 500 rpm’de 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saat distile su ile yıkanarak metal iyonlarının fazlası uzaklaştırılmıştır. Bu hidrojeller 30°C sıcaklıkta 12 saat boyunca tutularak kurutulmuş ve sabit tartıma gelmeleri sağlanmıştır.

4.4.3. Hidrojellerin karakterizasyonu

Su tutma kapasitesi

Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren katalizör destek malzemesi hidrojeller, 100 mL su içerisinde bekletilerek belirli zaman aralıkları ile ölçümler alınmıştır. Hidrojeller için şişmenin bir ölçüsü olan su tutma kapasitesi Eş. 4.2’de verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi} = \left[\frac{(m_{\text{ıslak hidrojel}} - m_{\text{kuru hidrojel}})}{m_{\text{kuru hidrojel}}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

Borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılacak hidrojellerin yapısına aktif merkez olarak eklenmiş kobalt (Co) iyonu miktarının analizi için AAS (VARIAN, AA240FS) kullanılmıştır. 0,1g hidrojel 50 mL 5 M HCl çözeltisinde 12 saat süreyle bekletilmiş ve böylece hidrojel yapısındaki kobalt iyonu çözeltiye alınmıştır. Bu işlem bir kez daha tekrar edilerek hidrojellerin yapısındaki kobalt iyonunun tamamen alındığından emin olunmuştur. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren üç farklı hidrojel için elde edilen çözeltiler AAS ile analiz edilerek kobalt iyonu miktarları tayin edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen hidrojel-1, 2 ve 3 yapısal analizi için SEM kullanılmıştır. İletken olmayan örnekler analiz öncesi Au-Pd kaplanmıştır. Bu hidrojellerin farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınmıştır. Böylece, SEM analizi ile katalizör destek malzemesi hidrojellerin yüzey analizi yapılmıştır.

Ayrıca, hidrojel yapıya kobalt aktif merkezi eklendikten sonra gözeneklilik durumu incelenmiştir. Öncelikle, kobalt yüklü p(AAm-ko-AAc) hidrojel 24 saat 100 mL saf su içerisinde bekletilerek tam olarak şişmesi sağlanmıştır. Şişmiş halde bulunan hidrojel -30 °C'a kadar soğutularak dondurulup kurutma (freeze-drying) işlemine tabi tutulmuştur. Dondurarak kurutulan hidrojel altın kaplanarak SEM(JEOL-JSM6060LV) analizi yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarında hidrojel görüntüleri alınmıştır.

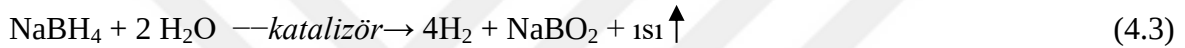
4.5. Dehidrojenasyon Çalışmaları

Destek malzemesi hidrojel yapıya sulu ortamda CoF₂ kaynağı ile Co aktif merkezi eklenerek hazırlanan katalizörler dehidrojenasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

4.5.1. Sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu

Öncelikle dehidrojenasyon çalışmaları literatür ve önceki çalışmalarda genellikle kullanıldığı üzere ticari sodyum borhidrür kullanılarak yürütülmüştür. Çünkü, NaBH_4 alkali çözeltide iyi kararlılık göstermekte ve hidrojen üretim hızı kolay kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, yanıcı ve zehirli olmayan bu borhidrür kalsiyum borhidrüre göre daha ucuz ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Böylece dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun şartların belirlenmesi için ön denemeler yapılmış oldu.

Dehidrojenasyon işlemi için alkali çözelti NaOH yardımıyla hazırlandı. Sistemde beklenen reaksiyon aşağıdaki Eş. 4.3’de gösterilmektedir.

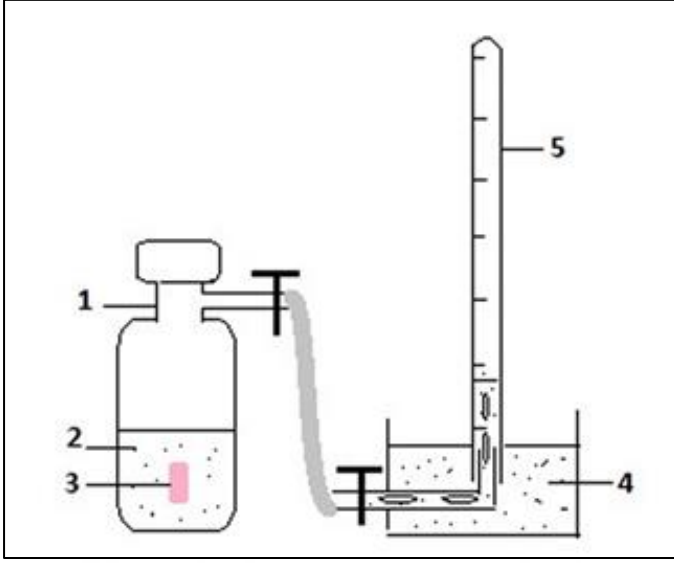


Sodyum borhidrürün dehidrojenasyonu için kullanılan kimyasal miktarları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu miktarlar literatür araştırmasından elde edilen bilgilerin ışığı altında belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. NaBH_4 dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasal miktarları

Kimyasal Adı	Miktar
Co yüklü hidrojel	0,1 g
Sodyum borhidrür (NaBH_4)	0,0965 g
Sodyum hidroksit (NaOH)	0,5 g
Saf su	50 mL
pH	12-14

Dehidrojenasyonda kullanılmak üzere Şekil 4.2’de verilen hacim yer değiştirme metodu için gerekli düzenek kurulmuştur. Bu sayede açığa çıkarılan hidrojenin miktarı tespit edilmiştir. Bu düzenekte, büyük bir beherle hazırlanan su havuzunun içerisine ters yerleştirilen ağzı kapalı büret dehidrojenasyon reaktörüne bağlanmıştır.



Şekil 4.2. Dehidrojenasyon deney düzeneği, (1) reaktör, (2) $\text{NaBH}_4\text{-NaOH}$ çözeltisi, (3) katalizör, (4) su dolu beher ve (5) büret.

Ters çevrilmiş büret alt kısımdan gaz çıkış ağzına bağlanır, su ile doldurulur ve kapağı kapatılır. Daha sonra reaktör tarafındaki vanalar açılarak büretin alt kısmı gevşetilir ve çok az yukarıya doğru kaydırılır. Böylece büretin içerisindeki suyun havuzdaki su ile teması ve hidrostatik dengeye ulaşması sağlanır. Açığa çıkan hidrojenin büret dışına kaçmaması amacıyla hidrojeni taşıyan ekipmanın büretin içinde, alt seviyeden yukarıda olması önem arz etmektedir. Su havuzuyla hidrostatik dengeye getirilen büret suyunun basınç değişimi meydana geldiğinde kolaylıkla su havuzuna transfer olarak iç basıncını atmosfer basıncına eşitleyebilmesi için büretin alt kısmında uygun açıklık bırakılmıştır. Bu aşamada reaktör giriş vanası açık olmalıdır. Katalizörün sisteme eklenmesiyle birlikte dehidrojenasyon reaksiyonu başlar. Reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen gazı reaktör çıkışına bağlanan hortum yardımıyla, su banyosu içine yerleştirilen su dolu bürette toplanır. Üretilen hidrojen, büretteki su seviyesini düşürür ve böylece zamana karşı elde edilen hidrojen miktarı ölçülebilir.

Yürütülen çalışmalarda, hazırlanan alkali çözeltiye NaBH_4 ilave edildikten sonra Şekil 4.2’ de görülen düzenekteki reaktöre alınarak üzerine katalizör ilave edilir edilmez reaksiyon başlamış reaktörün ağzı kapatılmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda üretilen hidrojen hacim yer değiştirme metodu gereği kurulan bu düzenekte toplanarak zaman-hacim grafiği oluşturulmuştur.

Öncelikle 25 °C sıcaklıkta hidrojel-1, 2 ve 3 destek malzemeleri ile hazırlanan kobalt aktif merkezi içeren her bir katalizör ile karıştırma olmaksızın dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, hidrojel sentezinde kullanılan farklı çapraz bağlayıcı miktarlarının dehidrojenasyon prosesine dolaylı etkisi belirlenmiştir.

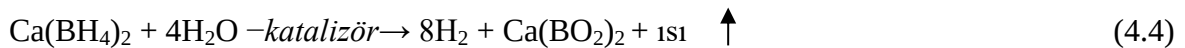
Kinetik özelliklerin incelenmesi amacıyla, seçilen hidrojel-2 destek malzemeli kobalt aktif merkezi içeren katalizör ile 25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta karıştırma olmaksızın dehidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır. Böylece kinetik özellikler incelenerek reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Oluşturulan hacim-zaman grafikleri sonuçlar bölümünde verilmiştir. Kinetik model oluşturulurken, başlangıçta alınan NaBH₄ miktarındaki değişime karşın üretilen hidrojen miktarındaki değişim incelenmiştir. Dolayısıyla, NaBH₄ dehidrojenasyonunun NaBH₄ miktarına bağlı olup olmadığını hakkında bilgi edinilmiştir.

Ayrıca, hidrojel-2 destek malzemeli kobalt aktif merkezi içeren katalizörün kobalt iyonu yükleme işleminden sonra sabit tartıma gelene kadar kurutularak kuru halde ve tam olarak suda şişmiş hali ile ıslak olarak kullanılmasının dehidrojenasyon üzerine etkisi incelenmiştir. 45 °C sıcaklıkta yürütülen bu çalışma sonucunda oluşturulan hacim-zaman grafiği sonuçlar bölümünde görülmektedir.

Dehidrojenasyon çalışmalarında kullanılan katalizör yüzey alanında meydana gelecek değişiminin üretilen hidrojen miktarı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı yüzey alanına sahip eşit ağırlıkta iki katalizör ile aynı miktarda NaBH₄'den elde edilen hidrojen miktarları karşılaştırılmıştır. Bu çalışma 45 °C sıcaklıkta yürütülmüştür.

4.5.2. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu

Ticari sodyum borhidrür ile dehidrojenasyon ön denemeleri yapıldıktan sonra, sentezi gerçekleştirilen hidrojen kaynağı kalsiyum borhidrürün hidrojenlerinin yüksek verimde açığa çıkarılması için dehidrojenasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sistemde beklenen reaksiyon aşağıda Eş. 4.4'de verilmiştir.



Kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonunda söz konusu borhidrürün kendi metal hidroksiti olan kalsiyum hidroksit Ca(OH)_2 kullanılarak alkali çözeltiler hazırlanmıştır. Alkali çözelti pH'ı 12-14 arasında olacak şekilde hazırlanmış ve böylece bu çözeltiye $\text{Ca(BH}_4)_2$ ilave edildiğinde dehidrojenasyonun kendiliğinden başlaması önlenmiştir. Dolayısıyla, kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyon reaksiyonu katalizör varlığında gerçekleştirilebilmiş yani kontrol altında tutulabilmiştir.

Çizelge 4.4'de $\text{Ca(BH}_4)_2$ katalitik dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasal miktarları verilmiştir. Kalsiyumlu bileşiklerin çözünürlüklerinin düşük olması sebebiyle kullanılan kimyasallardan Ca(OH)_2 miktarı belirlenirken gözle görülür çökmenin olmaması ve istenilen pH aralığının sağlanması temel alınmıştır. Benzer sebeple bu çalışmalarda kullanılan $\text{Ca(BH}_4)_2$ miktarı NaBH_4 dehidrojenasyonunda kullanılan borhidrür miktarına göre daha azdır.

Bu noktaya kadar yapılan çalışmaların sonuçları dışrultusunda, katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu için hidrojel-2 destek malzemeli kobalt aktif merkezi içeren katalizör katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu için katalizör olarak seçilmiş ve $\text{Ca(BH}_4)_2$ 'ün dehidrojenasyon çalışmalarının tamamında bu katalizör kullanılmıştır. Ayrıca, NaBH_4 katalitik dehidrojenasyonunda olduğu gibi bu borhidrürün dehidrojenasyon çalışmalarında da hacim yer değiştirme metodu gereği kurulan düzenek kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. $\text{Ca(BH}_4)_2$ dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasal miktarları

Kimyasal Adı	Miktar
Co yüklü Hidrojel	0,1 g
Kalsiyum borhidrür ($\text{Ca(BH}_4)_2$)	0,02 g
Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2)	0,1 g
Saf su	50 mL
pH	12-14

Kinetik özelliklerin incelenmesi amacıyla, seçilen hidrojel-2 destek malzemeli kobalt aktif merkezi içeren katalizör ile 25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 250 rpm karıştırma hızı kullanılarak dehidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır. Böylece kinetik özellikler incelenerek reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Oluşturulan hacim-zaman grafikleri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

4.5.3. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması

Çizelge 4.4’de verilen kimyasal miktarları sabit tutularak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ’ün katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu 45 °C’da 250 rpm karıştırma hızı kullanılarak on defa gerçekleştirilmiştir. Böylece katalizörün performansı test edilmiştir.

İlk dehidrojenasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra katalizör saf su ile yıkanarak 30 °C’da 12 saat kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. İlgili bölümde verildiği üzere yapısına kobalt aktif merkezi eklenmesi işlemi tekrarlanmıştır. Ancak, hidrojel yapıya kobalt aktif merkezi ekleme prosedüründe süre 24 saat yerine 12 saat olarak uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında ikinci kez dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Her dehidrojenasyon reaksiyonu sonrasında katalizör saf su ile yıkanarak 30 °C’ de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Katalizör üçüncü kez kullanılmadan önce de yapısına kobalt aktif merkezi eklenmesi işlemi tekrarlanmıştır. Bu işlemin 3 defa tekrar edilmesinde amaç; aktif merkez kobaltın hidrojel yapıya tamamen yerleştirilerek hapsedilebilmesi ve miktarının nispeten artırılmasıdır. Literatürde, hidrojel katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarda benzer şekilde aktif merkezin yapıya alınması için bu işlem 3 defa tekrar edilmiştir.

Katalizörün performansı reaksiyon sonucu üretilen hidrojen miktarının – kullanım sayısına karşı grafiklendirilmesi ile sonuçlar bölümünde verilmiştir.

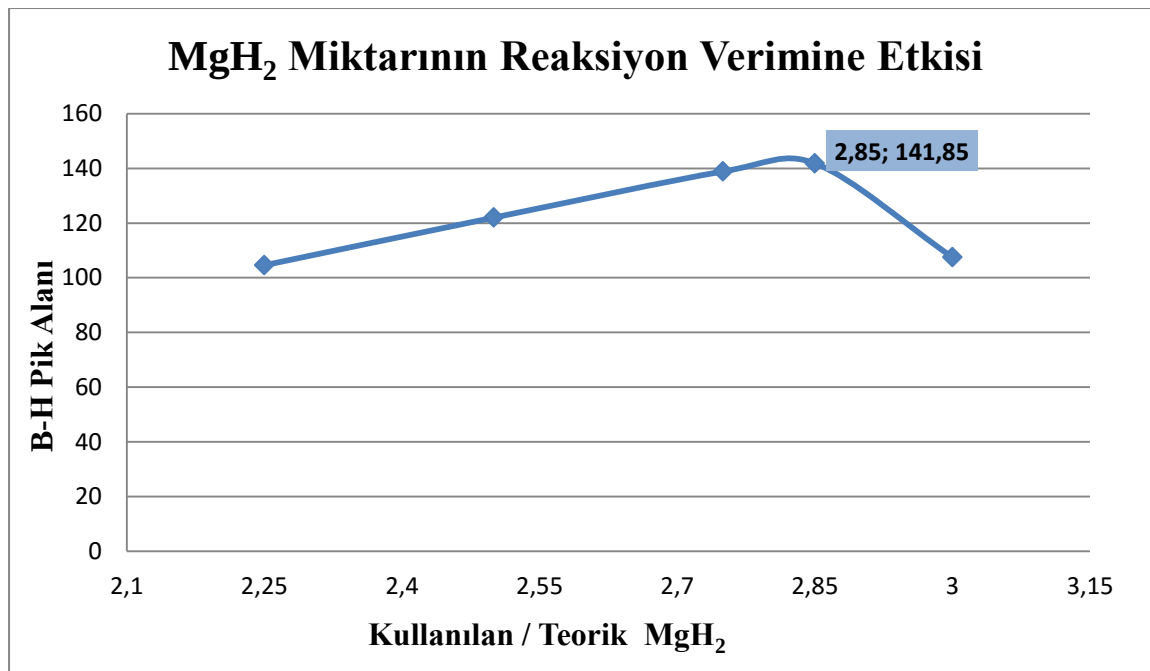


5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar kısmında detaylı olarak anlatılan “Ca(BH₄)₂ Sentezi ve Karakterizasyonu”, “Katalitik Dehidrojenasyon için Heterojen Katalizör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” ve “Katalitik Dehidrojenasyon Çalışmaları” olmak üzere yürütülen üç aşamalı çalışmanın sonuçları aşağıda verilmektedir.

5.1. Ca(BH₄)₂ Sentezi ve Karakterizasyonu Sonuçları

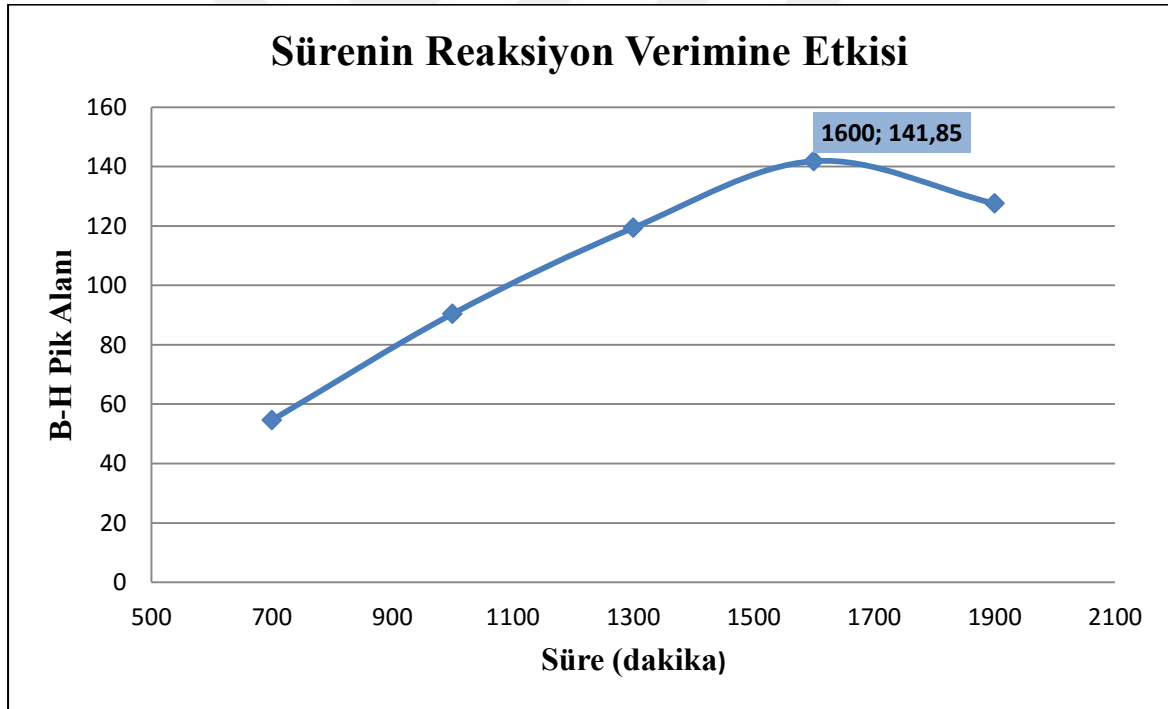
Ca(BH₄)₂ sentezi çalışmalarında temel olarak üzerinde çalışılan iki parametreden öncelikle hidrojen kaynağı reaktant miktarının reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, reaktant miktarının reaksiyon verimine etkisinin araştırıldığı çalışmada hidrojen kaynağı MgH₂’ün teorik reaksiyon denklemine (Bkz. Eş. 4.1) göre 2; 2,25; 2,50; 2,75; 2,85 ve 3 kat fazlası alınarak 1600 dakika sabit reaksiyon süresinde Speks cihazında mekanokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Böylece, reaktant miktarının reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün numunelerinin FT-IR analizleri yapılmış ve bu analizler sonucunda elde edilen pik alanları Şekil 5.1’deki grafikte verilmiştir.



Şekil 5.1.1600 dakika sabit reaksiyon süresinde kullanılan MgH₂ miktarına göre B-H pik alanı değişimi

Şekil 5.1’de verilen grafikte görüldüğü üzere stokiometrik reaksiyon katsayısına göre 2,85 kat fazla MgH_2 ’ün kullanılan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonunda en yüksek pik alanı elde edilmiştir. FT-IR analizi sonucu elde edilen pik alanları arasında yapılan kıyaslama sayesinde teorik reaksiyona göre fazlası kullanılacak MgH_2 miktarı belirlenmiştir.

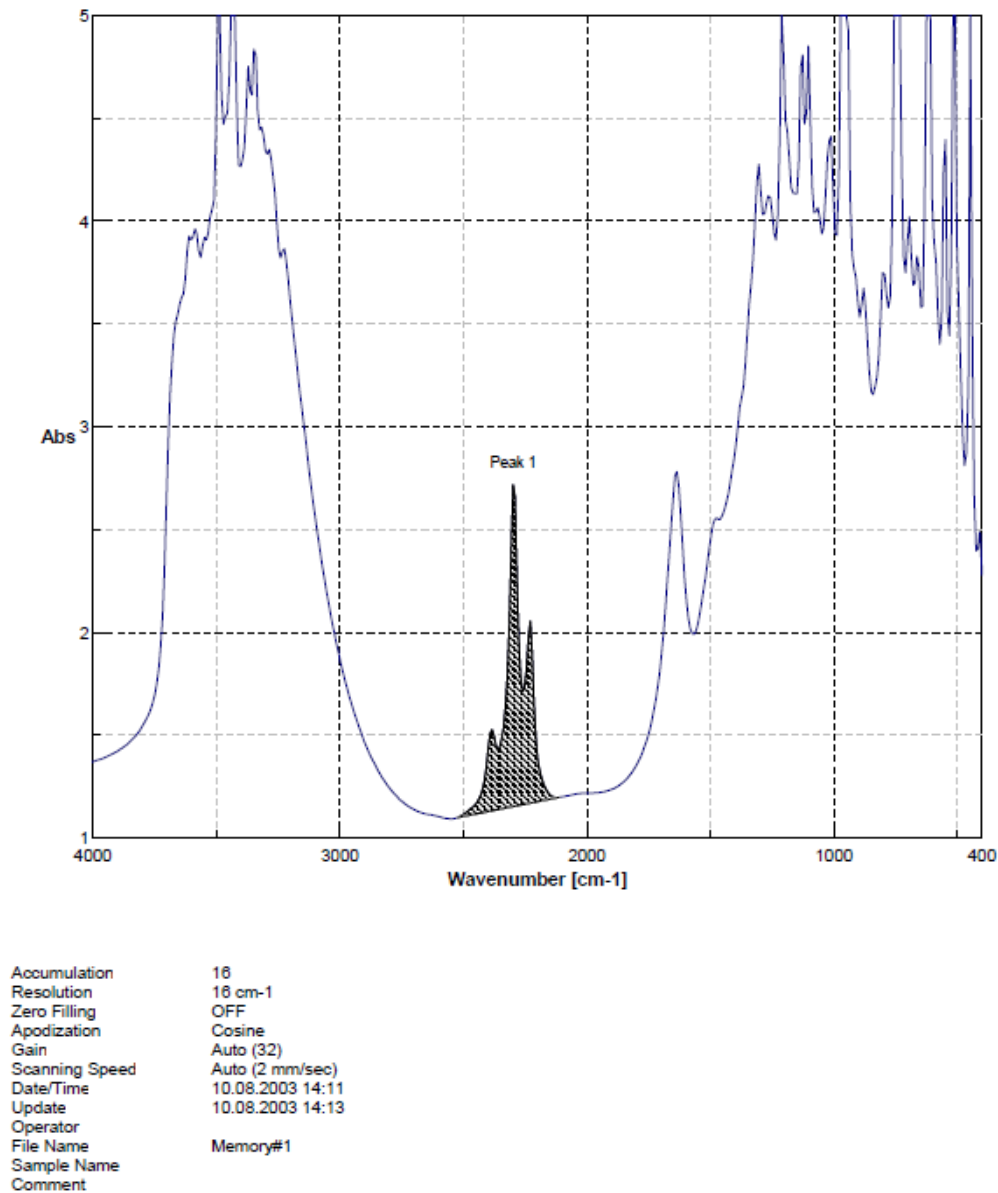
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonunda kullanılacak MgH_2 miktarı kat belirlendikten sonra yapılan önceki çalışmalar doğrultusunda 700, 1000, 1300, 1600 ve 1900 dakika olmak üzere beş farklı sürede mekanokimyasal sentez gerçekleştirilmiştir. MgH_2 miktarı teorik reaksiyon denkleminde kullanılan oranın 2,85 katı olacak şekilde sabitlenerek sürenin reaksiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün numunelerinin FT-IR analizleri yapılmış ve bu analizler sonucunda elde edilen pik alanları Şekil 5.2’deki grafikte verilmiştir.



Şekil 5.2. B-H pik alanının reaksiyon süresine göre değişimi (kullanılan / teorik MgH_2 oranı 2,85)

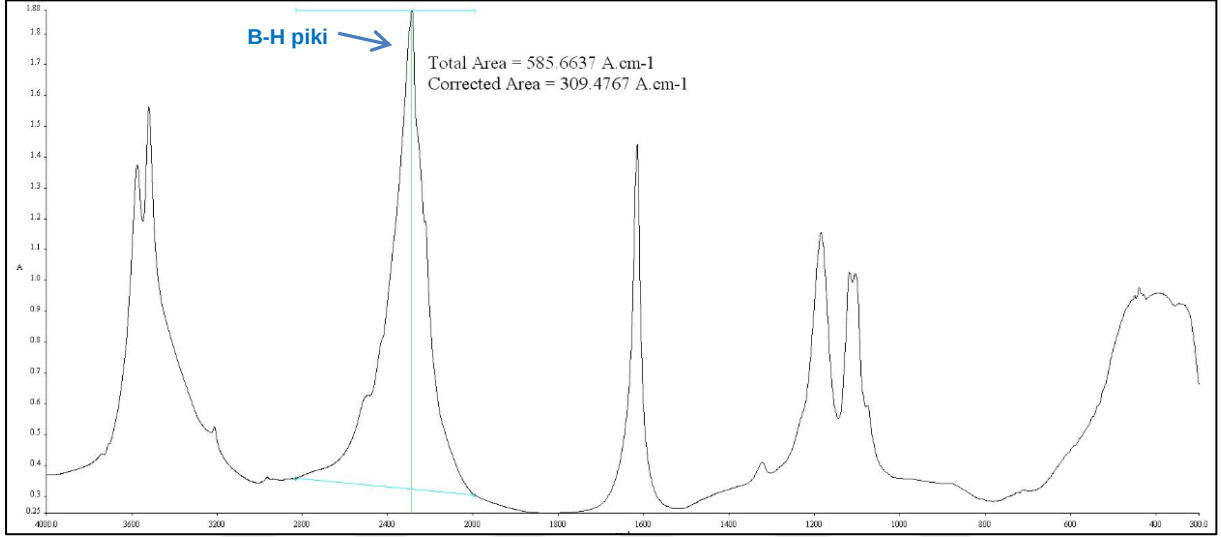
Şekil 5.2’de verilen grafikte görüldüğü üzere 1600 dakika süre ile gerçekleştirilen sentezde en yüksek B-H pik alanı elde edilmiştir. Bu noktadan sonra reaksiyon süresinin arttırılması reaksiyonu negatif yönde etkilemektedir.

B-H pik alanının en yüksek değerde elde edilmesi için belirlenen hidrojen kaynağı MgH_2 miktarı ve süre bize reaksiyon veriminin en yüksek olduğu noktayı işaret etmektedir. Dolayısıyla, stokiometrik reaksiyon katsayısına göre 2,85 kat fazla MgH_2 kullanılarak 1600 dakika sürede sentez gerçekleştirilmesi ile en yüksek B-H pik alanı diğer bir ifadeyle verim elde edilmiştir. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında gerçekleştirilen bu analize ait FT-IR spektrumu Şekil 5.3’de verilmiştir.

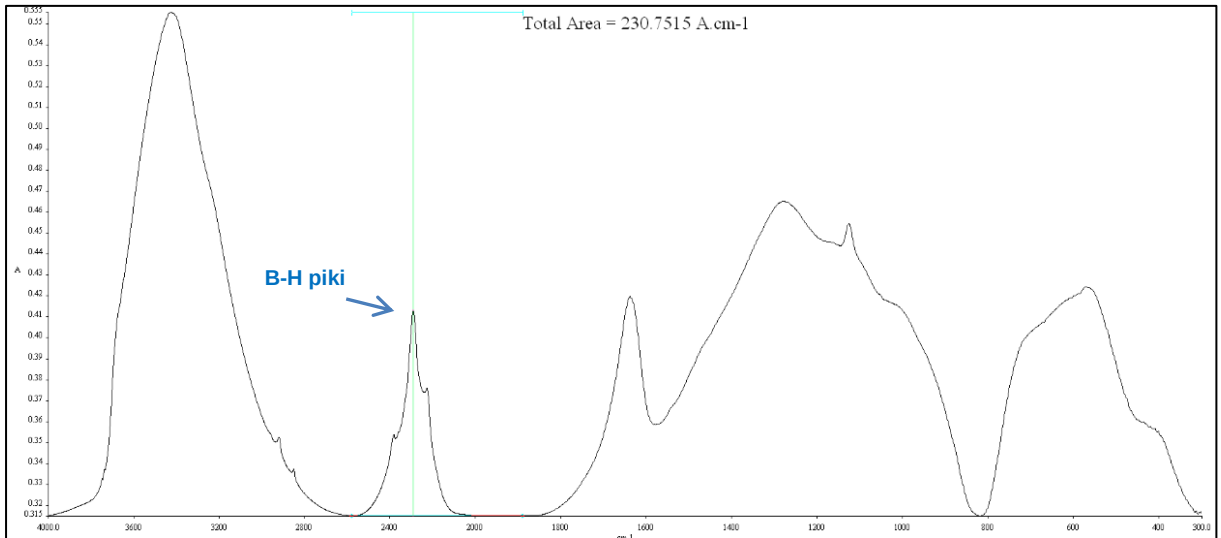


Şekil 5.3. FT-IR Spektrumu (kullanılan MgH_2 / teorik MgH_2 molar oranı=2,85, t=1600dakika)

Borhidrür oluşumu FT-IR analizinde görülen B-H piki ile doğrulanmıştır. Ayrıca, yapılan sentez çalışmaları sonucunda elde edilen en yüksek B-H pik alanı ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (Sigma-Aldrich) pik alanı ile karşılaştırılmıştır. Böylece reaksiyon verimi hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 5.4’de ticari kalsiyum borhidrüre ve Şekil 5.5’de en yüksek pik alanı elde edilen sentez ürün numunesine ait FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.4. Ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (Sigma-Aldrich) FT-IR analizi

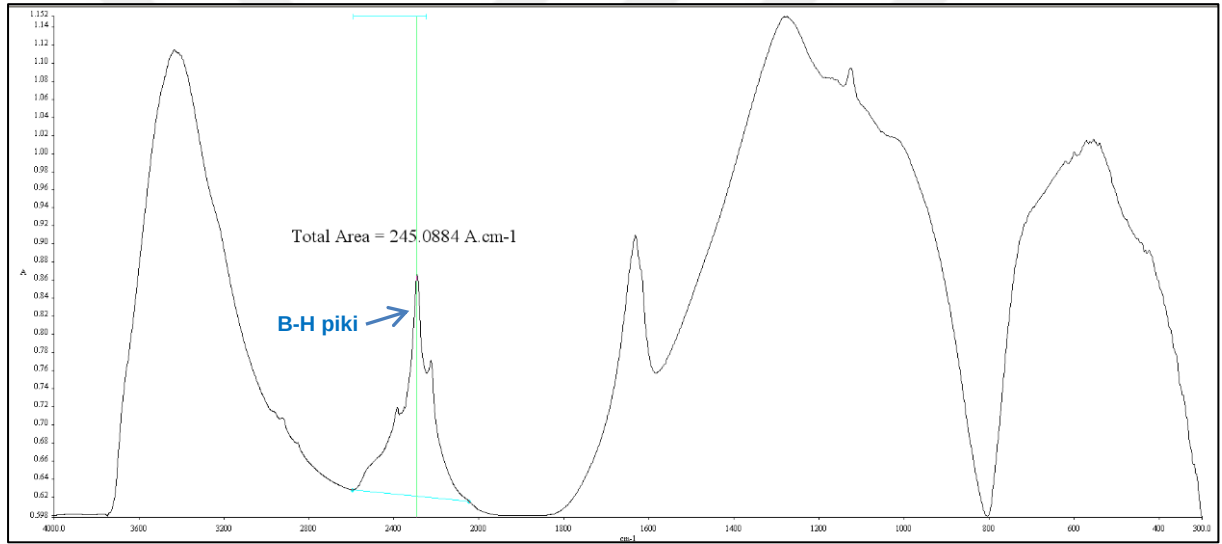


Şekil 5.5. FT-IR analizi (kullanılan MgH_2 / teorik MgH_2 molar oranı=2,85, t=1600dakika)

Ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (Sigma-Aldrich) B-H piki Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan FT-IR cihazında (Jasco 480 Plus) yüksek pik şiddeti sebebiyle

elde edilememiştir. Dolayısıyla, Şekil 5.4’de görülen analiz Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki FT-IR cihazında daha önce belirlenen metot uygulanarak yapılmıştır. Sentez reaksiyonu veriminin belirlenmesi amacıyla yapılacak karşılaştırmanın sağlıklı sonuç vermesi için Şekil 5.5’ de görüldüğü üzere en yüksek pik alanı elde edilen ürün numunesi de bu laboratuvarında analiz edilmiştir.

Belirlenen hidrojen kaynağı MgH_2 reaktant miktarı ve reaksiyon süresinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürün numunesi $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’da sinterlenerek Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılan FT-IR analizi Şekil 5.6’da verilmiştir.

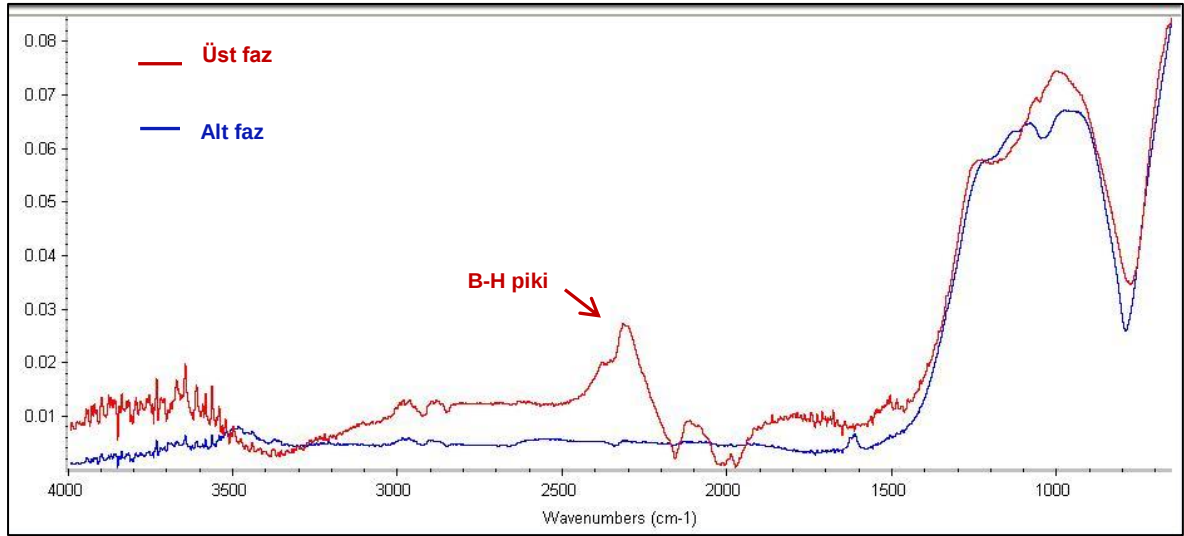


Şekil 5.6. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’da sinterlenen ürün numunesi FT-IR analizi

Yapılan analizler sonucu elde edilen veriler ışığında öncelikle sinterleme işleminin reaksiyon verimini bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Literatürde TGA analizi sonucunda kalsiyum borhidrür yapısındaki hidrojen salınımından kaynaklı ağırlık kaybının $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında başladığı bildirilmiştir [97]. Bu çalışmada sinterleme işlemi $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’da yapılarak kritik sıcaklık noktasına çok fazla yaklaşımadan borhidrür yapısının boratlara dönüşmesi önlenmiş ve reaksiyon verimi bir miktar arttırılmıştır.

Reaksiyon verimi hesaplanırken bilinmesi gereken bazı önemli hususlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

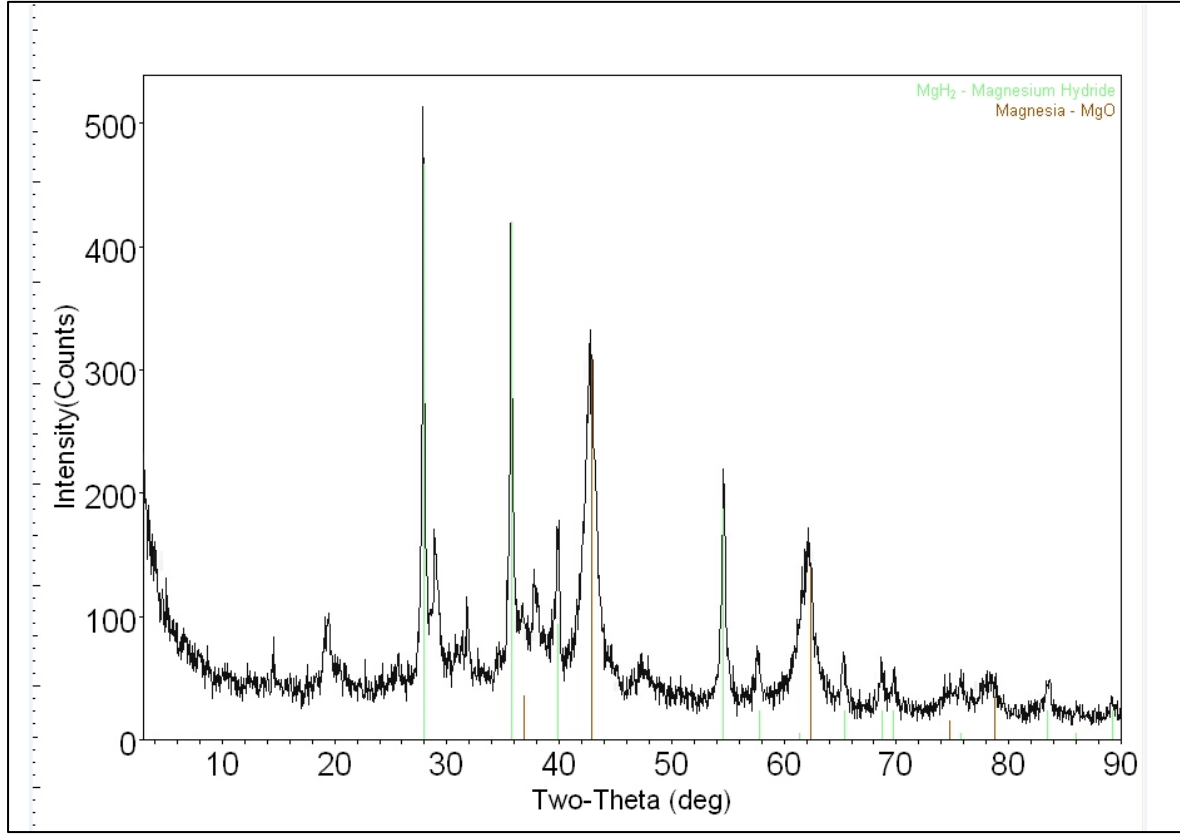
- Yapılan sentez reaksiyonu sonucu reaksiyon haznesinin alt kısmına yapışan sert bir yapı ve bu yapı üzerinde toz şeklinde olmak üzere farklı iki yapı meydana gelmiştir.
- Reaksiyon haznesinde oluşan alt (sert katı yapı) ve üst faz (toz) ayrı ayrı FT-IR analizine tabi tutulmuştur. Şekil 5.7’de görüldüğü üzere alt fazda B-H piki yok ancak üst fazda B-H piki vardır. Dolayısıyla, reaksiyon sonunda alt faz reaksiyon haznesinden kazınmadan sadece üst faz alınarak FT-IR analizleri yapılarak çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 5.7. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonlarında oluşan alt ve üst faz ürün numunesi FTIR analizi

- Reaksiyon haznesinden alınmayan borhidrür içeriği ihtiva etmediği Şekil 5.7’de verilen FT-R analizi ile tespit edilen alt faz reaksiyon sonucu oluşan toplam madde miktarının yaklaşık % 65’ini ihtiva etmektedir.

Reaksiyon parametreleri kesinleştirildikten sonra maksimum B-H pik alanı elde edilen ürün numunesi için XRD analizi yapılmıştır. Bu çalışmalarda kalsiyum borhidrür gözlenememiş ancak yan ürün (Eş. 4.1) MgO oluşumu Şekil 5.8’de verilen XRD analizinde tespit edilmiştir. Yan ürün MgO oluşumu söz konusu sentez reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

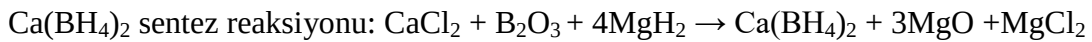


Şekil 5.8. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonu sonucu elde edilen ürün numunesi XRD analizi kullanılan MgH_2 / teorik MgH_2 molar oranı=2,85, t=1600dakika)

Aynı zamanda, ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ XRD analizi yapılmaya çalışılmış ancak analiz sürecinde havanın nemine maruz kalan ticari örneğin analizinden sonuç alınamamıştır. Kalsiyum borhidrür bileşiğinin XRD analiz kaydı XRD cihazının yazılımında olmayıp ve literatürde de görülmemiştir.

5.1.1. Reaksiyon verimi hesaplaması

Stokiyometrik olarak 2,85 kat fazla MgH_2 reaktantı kullanılır ve aşağıda verilen reaksiyon gerçekleştirilirse kalsiyum borhidrürün ürünler içerisindeki kütlece yüzdesi 41,5 olacaktır. Bu değer hesaplanırken, yukarıda belirtildiği üzere reaksiyon haznesinin altına yapışan katı faz hariç tutulmuştur.



Ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ B-H pik alanı yapılan FT-IR analizi sonucu Şekil 5.4’de görüldüğü üzere 585,66 olarak bulunmuştur. Belirlenen miktarda hidrojen kaynağı MgH_2 reaktantı

kullanılarak 1600 dakika sürede gerçekleştirilen sentez reaksiyonu sonucu elde edilen ürün B-H pik alanı ise yapılan FT-IR analizi sonucu Şekil-5.5’de görüldüğü üzere 230,75 olarak bulunmuştur.

Elde edilen ürün B-H pik alanı/ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ B-H pik alanı oranı % 39,6’ dır. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün teorik olarak kütlece % 41,5 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ içermesi gerekirken FT-IR analizi ile bu değer % 39,6 olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonunun verimi bu verilerin oranlanması yoluyla Eş. 5.1’de verilen formül ile % 95,4 olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Ürünler içerisindeki deneysel kalsiyum borhidrür}}{\text{Ürünler içerisindeki teorik kalsiyum borhidrür}} = \frac{39,6}{41,5} \times 100 \quad (5.1)$$

Sentez sonrası elde edilen ve amorf yapıda olan ürünün kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 300 °C sıcaklıkta sinterleme yapılarak XRD analizi uygulanmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen (Şekil 5.8) ve önceki bölümde verilen veriler doğrultusunda görüldüğü üzere $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ bu analiz yöntemi ile belirlenememiştir. Ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ numunesinin de benzer şekilde yapılan analizinden sonuç alınamamıştır. Burada temel sorunun $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ’ün havanın nemine aşırı duyarlı olması diğer bir ifadeyle analiz için gereken sürede havanın nemi ile reaksiyona girerek yapının bozulması olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, XRD analiz yöntemi ile ürünün karakterize edilmesi mümkün olmamıştır.

Etilen diamin (EDA) kullanılarak yapılan saflaştırma denemelerinde, etilen diamin ile kompleks oluşturan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ istenildiği gibi sulu çözeltiye alınmış, bu çözelti süzülerek safsızlıklardan arındırılmıştır. Ancak, etilen diaminin üründen uzaklaştırılmasında teknik yetersizlik sebebiyle zorlanılmıştır. Çözeltinin ısıtılarak buharlaştırılması aşamasında, EDA uygun ve gerekli bir şekilde tuzaklanamadığı için EDA buharına maruz kalan vakum pompasının daha ilk çalışmada bozulmuştur. Yüksek korozyif özelliği sebebiyle EDA saflaştırmada kullanılan ekipmanın kullanılamaz hale gelmesine sebep olmuştur. Oksijenle teması esnasında jelleşmesi sebebiyle uçurulmasının mümkün olamaması, yüksek tahriş ve kanserojen özelliğe sahip olması sebebiyle yöntem çok kullanışlı bulunmamıştır. Ayrıca süzme işlemi esnasında az miktarda da olsa istenilen ürünün kaybedilmesi verim hesabını

olumsuz etkileyeceğinden söz konusu yöntem sadece deneme olarak uygulamada kalmıştır.

Uygulanan saflaştırma işlemi beklentileri karşılamamış bu sebeple çalışmalar tekrar ürün numunesinin analizi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu kapsamda, ürün numunesinin direkt olarak iyodometrik titrasyonu yapılmıştır. Numune alkali çözeltide reaksiyon vermeksizin çözülmüş, gerekli ön işlemlerden sonra iyodometrik titrasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler ile verim hesabı yapılmadan önce aşırı reaktif olarak kullanılan ve reaksiyon haznesinde fazla miktarda bulunan MgH_2 'ün bu titrasyona cevap vermediğinin gözlemlenmesi gerekliliği sebebiyle bir doğrulama çalışması yapılmıştır. İçerisinde sadece MgH_2 'ün çözülmesi ile elde edilen alkali çözeltinin titrasyona tabi tutulması sonucu, çözülen maddenin %60'ının kalsiyum borhidrürmüş gibi sonuç verdiği bulunmuştur. Yani sentez reaksiyonunda aşırı madde olarak kullanılan MgH_2 'ün de KIO_3 ile reaksiyona girdiği belirlenmiştir. $Ca(BH_4)_2$ miktarının olması gerekenden daha fazla bulunmasına sebebiyet verecek bu durum nedeniyle bu yöntemden de vazgeçilmiştir.

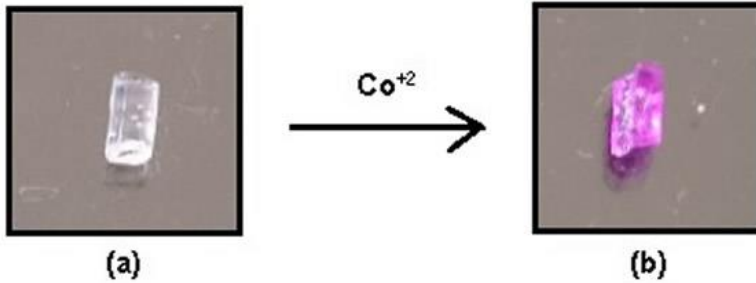
Yapılan XRD ve saflaştırma çalışmaları ya da denemeleri ile istenilen sonuç elde edilememiştir. Önceki bölümde detaylı olarak verilen ve reaksiyon haznesinin içeriğini doğrudan analiz etmek üzere uygulanan FTIR analiz yöntemi sayesinde hem reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hem de verimi hesaplanmıştır. Ayrıca, reaksiyon haznesine yapışan alt fazın ayrılması sayesinde de nispeten elde edilen üründen yan ürün ve aşırı reaktif uzaklaştırılması mümkün olmuştur.

5.2. Hidrojel Katalizör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu Sonuçları

5.2.1. Kobalt aktif merkez içeren hidrojel katalizörler

AAM ve AAc monomerleri ile hazırlanan p(AAM-ko-AAc) hidrojellerin borhidrürlerin dehidrojenasyonunda kullanımı bu çalışmaya özgüdür. Aktif merkez olarak CoF_2 yapısındaki kobalt metali hidrojel yapıya eklenmiştir. Hidrojelin rengi yapısına kobalt ilavesinin gerçekleştiğini Resim 5.1'de verildiği üzere göstermektedir.

Son yıllarda, hidrojel destek malzemeli katalizörlerin borhidrürlerin dehidrojenasyonunda kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kapsamda, literatürde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin genellikle katalizör hazırlamak için kullanılmakta olduğu görülmektedir.



Resim 5.1. (a) Hidrojel, (b) Yapısında kobalt bulunan hidrojel

Ayrıca, CoI_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 ve CuCl_2 metal kaynakları ile farklı destek malzemeleri kullanılarak önceki çalışmalarda katalizörler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, kobalt kaynağı olarak seçilen CoF_2 literatürde ilk defa katalizör destek malzemesi hidrojel yapıya eklenmiştir.

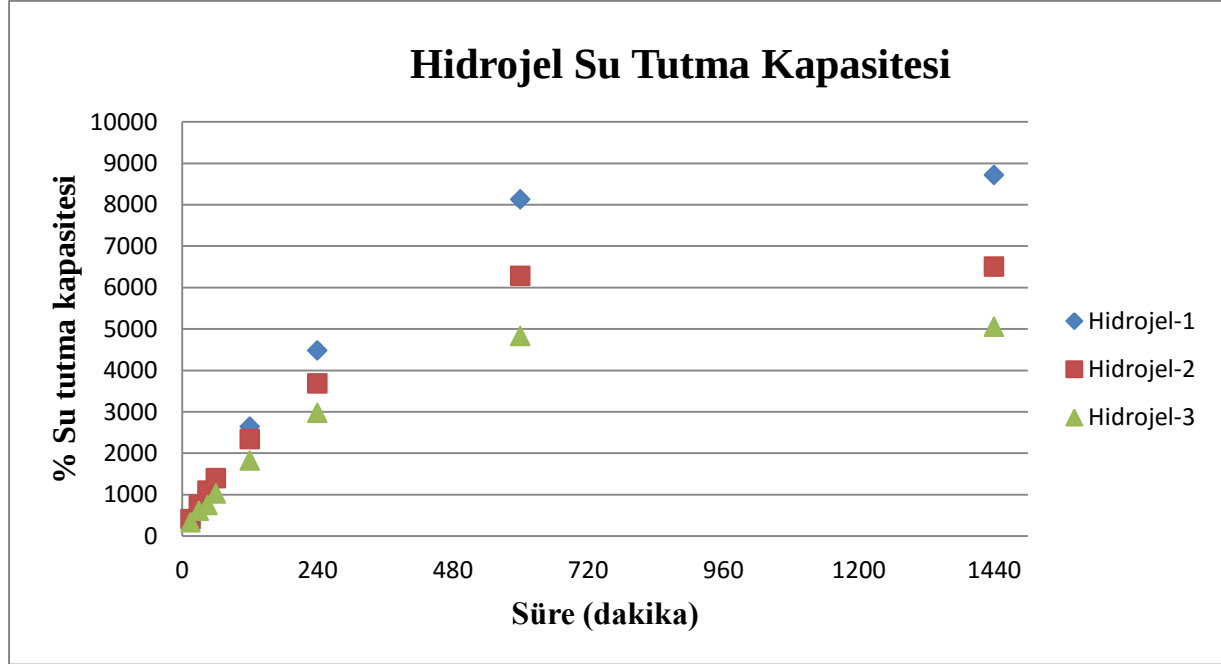
5.2.2. Hidrojel yapı ve katalizörlerin karakterizasyonu

Öncelikle hazırlanan hidrojel destek malzemesini temel olarak karakterize etmek amacıyla şişmenin bir ölçüsü olan su tutma kapasitesi hesaplanmış ve SEM analizi yapılmıştır. Daha sonra hidrojel yapıya kobalt iyonları eklenip katalizör oluşturulmuştur. Katalizörlerin yapısında bulunan kobalt iyonu tayini için AAS analizi yapılmıştır. Ayrıca, hazırlanan hidrojel-1, 2 ve 3 arasından dehidrojenasyon prosesinde kullanılacak katalizör seçildikten sonra tekrar SEM analizi yapılmıştır. Yapılan bu karakterizasyon çalışmaları aşağıda sırasıyla verilmektedir.

Su tutma kapasitesi sonuçları

Metal borhidrürlerin dehidrojenasyonunda kullanılacak katalizör destek malzemesi olarak farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren p(AAm-ko-AAc) hidrojeller sentezlenmiştir. Hidrojel yapıdaki çapraz bağlayıcı miktarı hidrojel-1, 2 ve 3 yönünde artmaktadır (Bkz. Çizelge 4.2). Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin su tutma kapasiteleri Şekil 5.9'da görülmektedir. Hidrofil özellik gösteren jellerin şişmeleri 24 saate kadar

devam etmiştir. Borhidrürlerin dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere literatürde sentezlenmiş jellerden farklı olarak su tutma kapasiteleri oldukça fazladır. 24 saat sonunda su tutma kapasiteleri hidrojel -1, 2 ve 3 için sırasıyla % 8700, 6500 ve 5000 olarak (Eş. 4.2) ile hesaplanmıştır.



Şekil 5.9. Hidrojel su tutma kapasitesi

Literatürde verilen AAc hidrojellere nispeten sentezlenen hidrojellerin su tutma kapasiteleri oldukça yüksektir [90]. Örneğin, poliakrilik asit hidrojeller % 360 oranında su tutma kapasitesi gösterirken bu çalışma sonucunda % 8700 su tutma kapasitesinde hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Metal iyonunun hidrojel yapısına alınarak katalizör oluşturulmasında bu hidrofilik yapının avantaj sağlaması beklenmektedir. Ayrıca, Şekil 5.9'da görüldüğü üzere hidrojel yapısında çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça su tutma kapasitesi beklendiği gibi azalmaktadır.

AAS analizi sonuçları

Hidrojellerin yapısına alınan kobalt HCl çözeltisine alınmış ve böylece çözeltide dolayısıyla hidrojel yapısında bulunan kobalt iyonu miktarı AAS ile belirlenmiştir. Çizelge 5.1'de hidrojellerin yapısında bulunan kobalt miktarları verilmiştir.

Katalizör olarak kullanılacak hidrojellerin yapısına aktif merkez olarak metal iyonu eklemek için deneyler yapılmıştır. Literatürde genellikle aktif merkez kobalt kaynağı olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır [13]. Literatürden farklı olarak bu çalışmada kobalt aktif merkez kaynağı olarak CoF_2 kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Hidrojel yapısına alınan kobalt miktarları

Hidrojel	Kobalt miktarı (mg Co/g hidrojel)
1	119,55
2	135,82
3	133,62

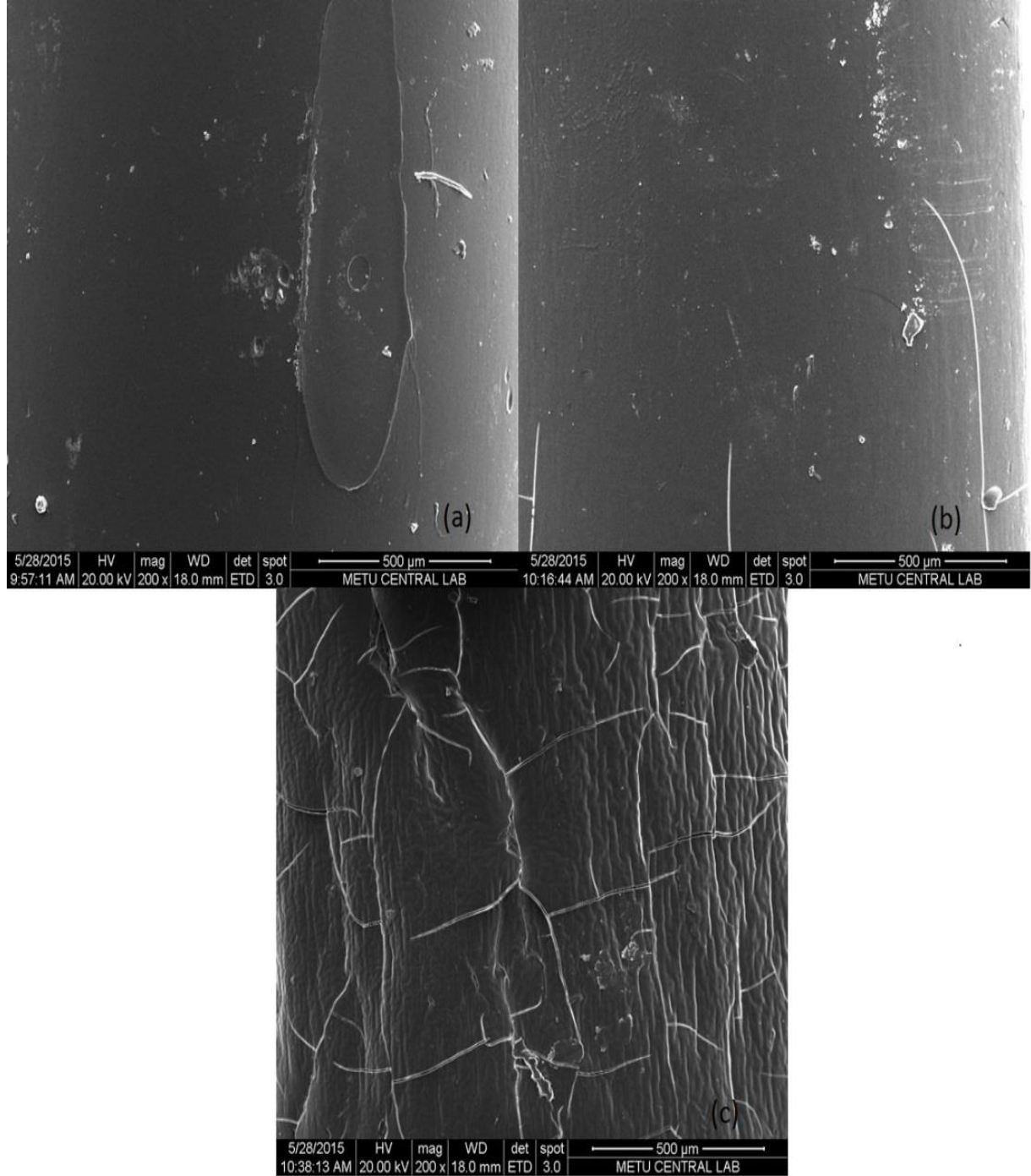
AAS analizi ile en yüksek miktarda kobaltın hidrojel-2 yapısına alındığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar ve AAS analiz sonuçlarında görüldüğü üzere hidrojel-2 ve 3 yapısına yakın değerlerde metal iyonu olarak kobalt alınabildiği belirlenmiştir.

Literatür çalışmalarında, benzer yöntemle farklı monomerler ile hazırlanmış 1 g hidrojel destek malzemesinin 34,89 mg-243,8 mg arasında değişen miktarlarda kobalt adsorpladığı bildirilmiştir. Dehidrojenasyon çalışmalarında katalizör olarak kullanıldıktan sonra tekrar hidrojel yapılarına kobalt adsorplanma çalışmaları yapılmış ve hidrojellerin ikinci üçüncü kere daha fazla kobalt adsorpladığı bildirilmiştir [92]. Ayrıca, literatürde akrilik asit monomeri ile hazırlanan hidrojellerin akrilamit hidrojellere göre daha fazla metal iyonu adsorpladığı bildirilmiştir.

SEM analizi sonuçları

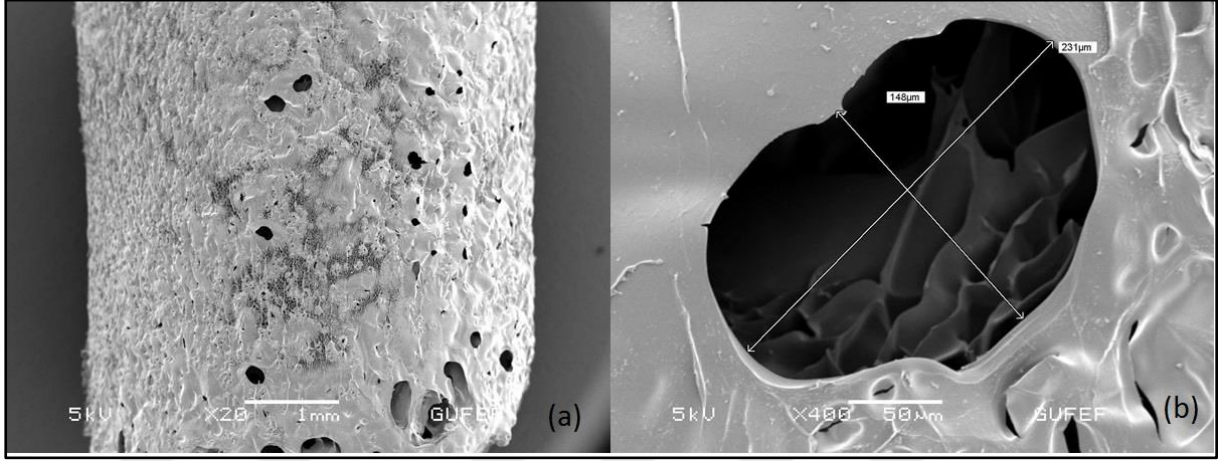
Katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere sentezlenen hidrojel-1, 2 ve 3 SEM görüntüleri Resim 5.2.'de verilmekte olup görüldüğü üzere çapraz bağlayıcı içeriği arttıkça yüzey çatlaklarının arttığı gözlenmiştir.

SEM görüntüleri, hidrojel yapısındaki çapraz bağlayıcı miktarındaki artışın hidrojellerin elastik özellikten kırılma özelliğe kaymakta olduğunu ve yapıda çatlakların oluştuğunu göstermektedir. Hidrojel-3 SEM görüntülerinde görüldüğü üzere deformasyona uğramaya daha müsaittir. Bu durum dehidrojenasyon çalışmalarında katalizörün tekrar kullanılabilirliği açısından dezavantaj oluşturabilir.



Resim 5.2. (a) Hidrojel-1 (b) Hidrojel-2 ve (c) Hidrojel -3, SEM görüntüleri

Katalizör olarak hazırlanmış kobalt yüklü hidrojel-2 dondurularak kurutulmuş ve altın kaplanarak alınan SEM görüntüsü Resim 5.3’de verilmiştir. Hidrojelin gözenekli yapısı bu yöntemle doğrulanmıştır.



Resim 5.3. Dondurarak kurutulmuş kobalt yüklü hidrojel-2 SEM görüntüsü

SEM analizinde görüldüğü üzere kobalt yüklü hidrojel yumurta şeklinde gözenekli yapıya sahiptir. Gözenek çapı yaklaşık 11 μm ’den 231 μm ’ye geniş bir aralıkta değişiklik göstermektedir. Hidrojel matrisin bu gözenekli yapısı kobalt metal parçacıklarının metal sulu çözeltisinden yapıya alınmasını mümkün kılar ve kolaylaştırır.

5.2.3. Dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun katalizörün belirlenmesi

Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojeller sentezlendikten sonra yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları aşağıda özetlenerek katalizör destek malzemesi belirlenmiştir.

- AAS analizinde hidrojel-2 yapısında maksimum kobalt iyonu tayin edilmiştir.
- SEM görüntülerinde hidrojel-2 yapısında bulunan çapraz bağlayıcı miktarının üzerine çıkıldığında yüzey çatlaklarının belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir.
- Katalizörün söz konusu reaksiyonda tekrar tekrar kullanılması söz konusu olduğu için deformasyona açık hidrojel-3 yapısının katalizör destek malzemesi olarak kullanılması uygun görünmemektedir.

Özetle, hidrojel-2 borhidrürlerin katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun katalizör olarak seçilmiştir.

5.3. Dehidrojenasyon Çalışmalarının Sonuçları

Bu çalışmalara öncelikle NaBH_4 'ün katalitik dehidrojenasyonu ile başlanmıştır. Çünkü, NaBH_4 alkali çözeltide iyi kararlılık göstermekte ve hidrojen üretim hızı kolay kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, yanıcı ve zehirli olmayan bu borhidrür kalsiyum borhidrüre göre daha ucuz ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu sebeplerden dolayı hazırlanan tüm hidrojel katalizörlerin dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımında ve hidrojel destek malzemeli katalizörün çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde ilk aşamada ticari NaBH_4 kullanılmıştır.

Hidrojel destek malzemeli CoF_2 kaynağı ile Co aktif merkezi eklenerek hazırlanan katalizörler ile NaBH_4 'ün katalitik dehidrojenasyonu ön çalışmaları neticesinde hidrojel-2 destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu seçim sonrasında $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün dehidrojenasyon çalışmaları bu katalizör ile yürütülmüştür.

5.3.1. Sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu

Hidrojel-1, 2 ve 3 destek malzemesi ile hazırlanan katalizörlerin her biri dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. NaBH_4 'ün hacim yer değiştirme metodu gereği kurulan düzenekte gerçekleştirilen dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları Çizelge 5.2'de görülmektedir.

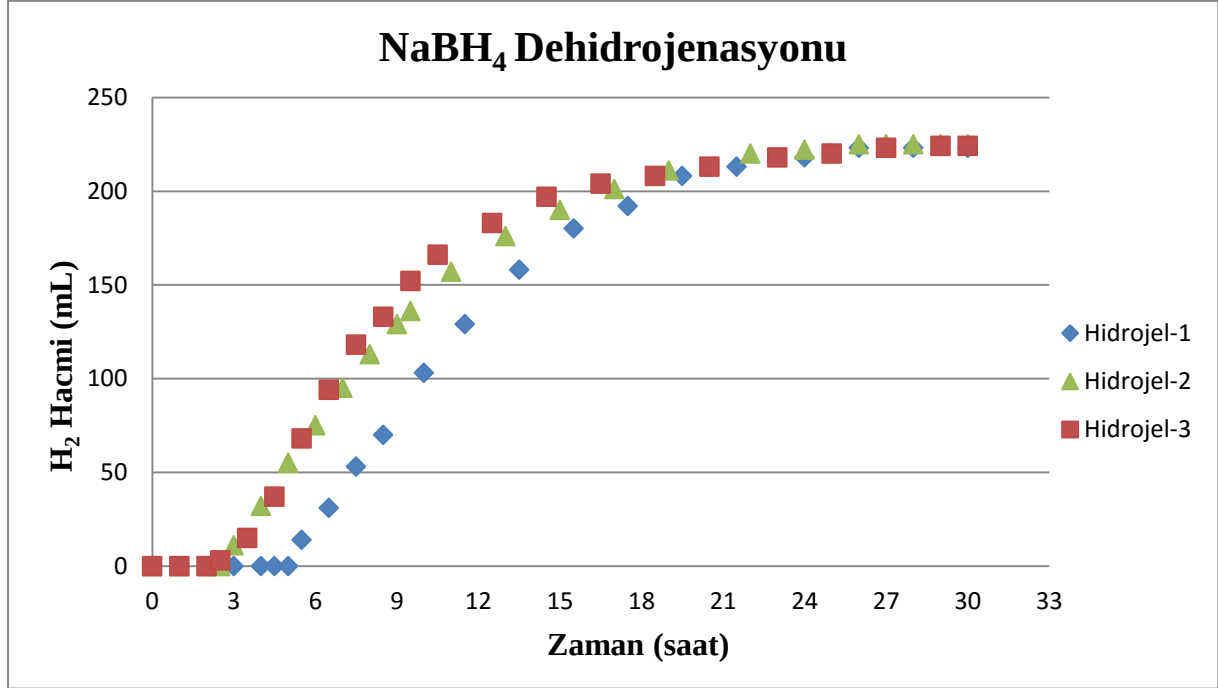
Çizelge 5.2. NaBH_4 'ün dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

Hidrojel-1		Hidrojel-2		Hidrojel-3	
Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)
0	0	0	0	0	0
1,0	0	1,0	0	1,0	0
2,0	0	2,0	0	2,0	0
3,0	0	3,0	11	2,5	3

Çizelge 5.2. (devam) NaBH_4 'ün dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

Hidrojel-1		Hidrojel-2		Hidrojel-3	
Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)
4,0	0	4,0	32	3,5	15
4,5	0	5,0	55	4,5	37
5,5	14	6,0	75	5,5	68
6,5	31	7,0	95	6,5	94
7,5	53	8,0	113	7,5	118
8,5	70	9,0	129	8,5	133
10,0	103	9,5	136	9,5	152
11,5	129	11,0	157	10,5	166
13,5	158	13,0	176	12,5	183
15,5	180	15,0	190	14,5	197
17,5	192	17,0	201	16,5	204
19,5	208	19,0	211	18,5	208
21,5	213	22,0	220	20,5	213
24,0	218	24,0	222	23,0	218
25,0	220	26,0	225	25,0	220
26,0	223	27,0	225	27,0	223
28,0	223	28,0	225	29,0	224
30,0	223	30,0	225	30,0	224

Co aktif merkezli hidrojel katalizörler ile 223-225 mL hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda üretilen hidrojenin zamana karşı grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Hidrojel destek malzemeli Co aktif merkezli katalizörler ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T=25 °C, 0,0965 g NaBH₄, 0,5 g NaOH)

Dehidrojenasyon reaksiyonları yaklaşık 30 saat sonunda tamamlanmıştır. Hidrojel-1 destek malzemeli katalizörün kullanılması, sodyum borhidrürün dehidrojenasyon reaksiyonunun başlangıç süresini uzatmaktadır. Hidrojel-3 destek malzemesinin SEM ile yapılan yüzey analizi göstermişti ki bu malzemede yüzey çatlakları oluşumu diğer hidrojelere göre fazlaydı. Bu durum, borhidrürlerin dehidrojenasyonunda katalizörün tekrar tekrar kullanılması bakımından dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeplerden dolayı hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun katalizör olarak seçilmiştir. Ancak, kullanım yeri beklentilerine göre her üç hidrojel destek malzemesi ile hazırlanan katalizörler kullanılabilir.

0,0965 g NaBH₄'ün dehidrojenasyonu 25 °C tamamen gerçekleştiğinde teorik olarak Eş. 4.3 gereği 249,2 mL hidrojen üretilir. Katalitik dehidrojenasyonun avantajı olarak bu hidrojen yalnızca borhidrürden değil aynı zamanda kullanılan sudan açığa çıkmaktadır. Eğer sadece NaBH₄ yapısındaki hidrojen açığa çıksaydı bu değerin yarısına ulaşılabilirdi. Katalitik dehidrojenasyonun en önemli avantajlarından biri borhidrürün ihtiva ettiği hidrojenin iki katı kadar hidrojen elde edilebilmesidir. Deneysel olarak üretilen hidrojen miktarının teorik değere oranı % 90'dır. Katalizör hazırlamada ppm seviyesinde Co aktif merkezi kullanılarak elde edilen bu oran oldukça tatmin edicidir.

25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta karıştırma olmaksızın hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile NaBH_4 'ün dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalarda, belirli zaman aralıklarında hacim yer değiştirme metodu gereği kurulan düzenek ile ölçülen hidrojen hacimleri Çizelge 5.3'de görülmektedir.

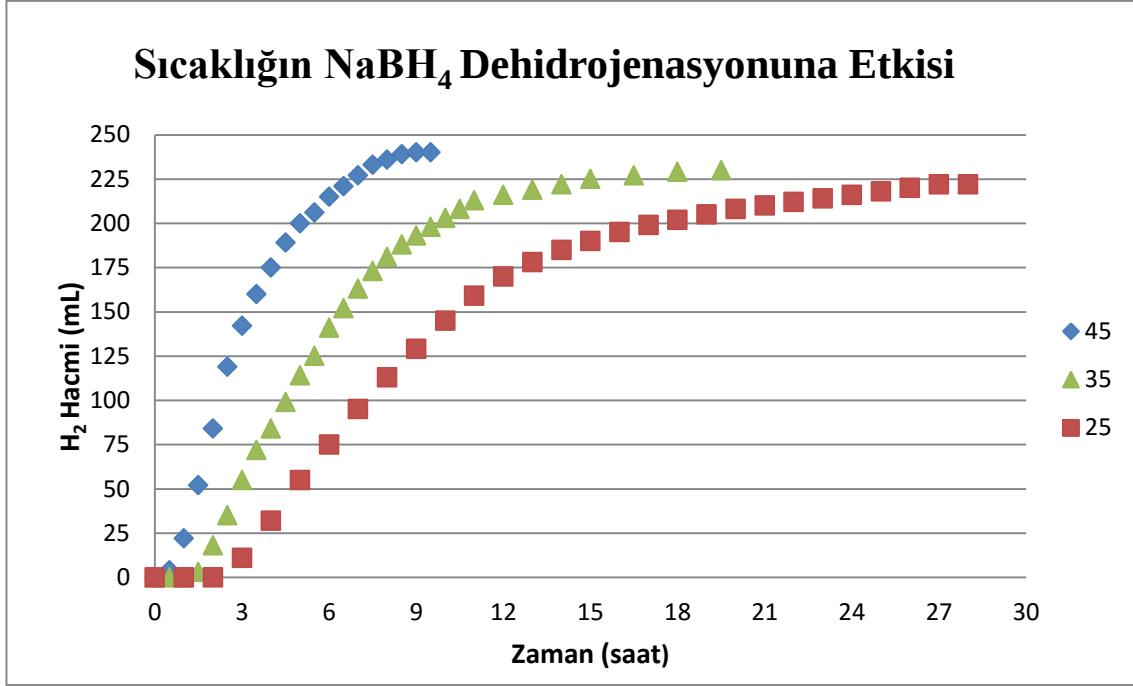
Çizelge 5.3. Co aktif merkezli hidrojel-2 destekli katalizör ile gerçekleştirilen NaBH_4 dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

25 °C		35 °C		45 °C	
Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)
0	0	0	0	0	0
1	0	0,5	0	0,5	4
2	0	1,0	0	1,0	22
3	11	1,5	3	1,5	52
4	32	2,0	18	2,0	84
5	55	2,5	35	2,5	119
6	75	3,0	55	3,0	142
7	95	3,5	72	3,5	160
8	113	4,0	84	4,0	175
9	129	4,5	99	4,5	189
10	145	5,0	114	5,0	200
11	159	5,5	125	5,5	206
12	170	6,0	141	6,0	215
13	178	6,5	152	6,5	221
14	185	7,0	163	7,0	227
15	190	7,5	173	7,5	233

Çizelge 5.3. (devam) Co aktif merkezli hidrojel-2 destekli katalizör ile gerçekleştirilen NaBH_4 dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

25 °C		35 °C		45 °C	
Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)	Zaman (saat)	Hacim (mL)
16	195	8,0	181	8,0	236
17	199	8,5	188	8,5	239
18	202	9,0	193	9,0	240
19	205	9,5	198	9,5	240
20	208	10,0	203	10,0	
21	210	10,5	208	10,5	
22	212	11,0	213	11,0	
23	215	12,0	216	12,0	
24	218	13,0	219	13,0	
25	220	14,0	222	14,0	
26	222	15,0	225	15,0	
27	225	16,5	227	16,5	
28	225	18,0	230	18,0	
		19,5	230	19,5	
		21,0	230	21,0	

Hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile 3 farklı sıcaklıkta karıştırma olmaksızın gerçekleştirilen reaksiyonlar sayesinde oluşturulan hacim-zaman grafiği Şekil 5.11’de verilmiştir.



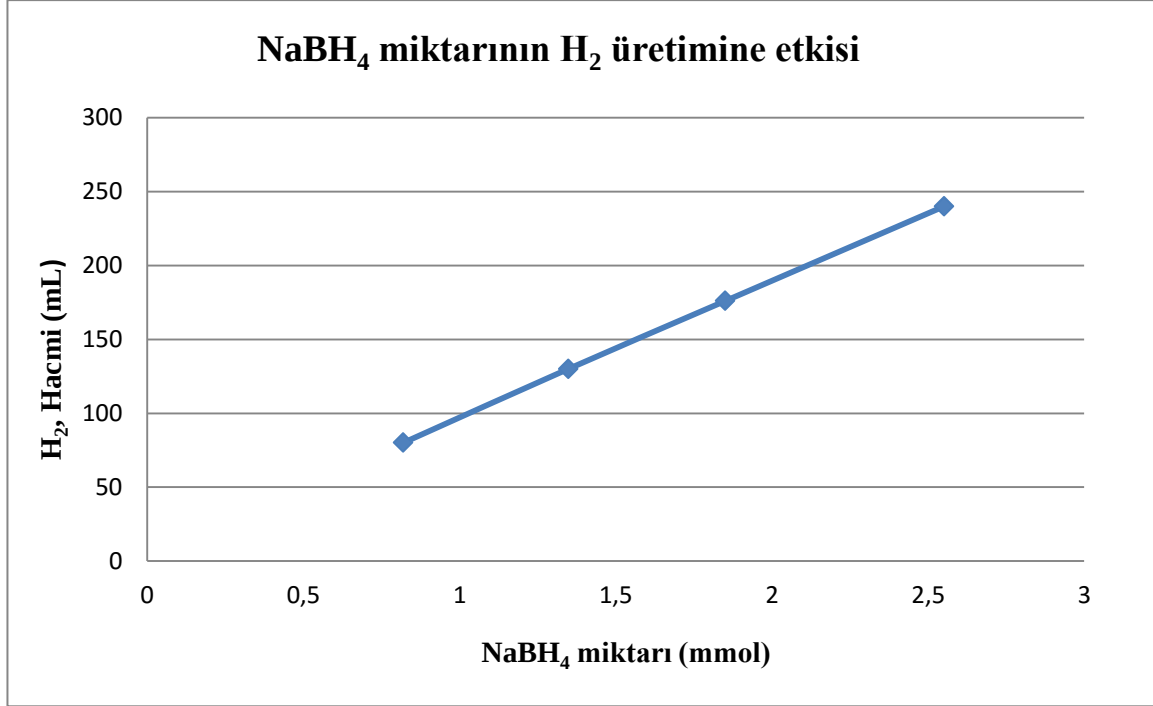
Şekil 5.11. Hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T= 25, 35 ve 45 °C, 0,0965 g NaBH₄, 0,5 g NaOH)

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla reaksiyon süresi 27, 18 ve 9 saat olup 225, 230 ve 240 mL hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Sıcaklık artarken reaksiyon süresi kısalmaktadır. Katalizördeki aktif bileşenin kütlesine göre dehidrojenasyon indeksi sırasıyla 1,66; 1,69 ve 1,77 mL H₂/mg Co olarak hesaplanmıştır. 0,0965 g NaBH₄'ün dehidrojenasyon reaksiyonunda üretilmesi beklenen teorik hidrojen miktarları 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla 249,2; 257,6 ve 265,9 mL'dir. Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojenin % 90 deneysel olarak üretilmiştir. Ancak, Glove-Box ortamında inert atmosfer basıncındaki değişimden dolayı NaBH₄'ün tartımı alınırken oluşan ölçüm hatası teorik ve deneysel olarak üretilen hidrojen arasındaki bu farkın yaklaşık % 5'ini oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada teorik olarak üretilmesi gereken hidrojenin % 95'nin deneysel olarak üretildiği kabul edilebilir.

Literatürde bulunan, 30, 40, 50 ve 60 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta Co aktif merkez içeren p(AAc) jel ile NaBH₄ dehidrojenasyon çalışmasında da sıcaklığın artması ile dehidrojenasyon süresi kısalmıştır. Diğer taraftan, sıcaklığın değiştirilmesi üretilen hidrojen miktarı üzerinde fark yaratmamıştır [90]. Bu çalışmada ise sıcaklığın artırılması ile üretilen hidrojen miktarı nispeten artmaktadır. Teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen hacmi ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanmakta ve dolayısıyla düşük sıcaklık teorik olarak düşük hidrojen üretimine sebep olmaktadır. Bu sebeple, üretilen hidrojen

miktarı sıcaklık ile paralel olarak bir miktar artarken hesaplanan hidrojen üretim verimi değişmemektedir.

Başlangıçta alınan NaBH_4 miktarındaki değişime karşın üretilen hidrojen miktarındaki değişimin incelenmesi amacıyla yapılan çalışma sonucunda oluşturulan hacim-zaman grafiği Şekil 5.12' de verilmiştir.



Şekil 5.12. Kullanılan NaBH_4 miktarına bağlı Co aktif merkezli hidrojel-2 varlığında üretilen H_2 miktarı ($T = 45^\circ\text{C}$, 0,5 g NaOH)

Dehidrojenasyon reaksiyonunda, başlangıçta kullanılan NaBH_4 ile üretilen hidrojen miktarı arasında Şekil 5.12'de görüldüğü üzere lineer bir ilişki vardır. Dehidrojenasyon reaksiyonunda, başlangıçta kullanılan NaBH_4 madde miktarına bağlı olarak özgül dehidrojenasyon hızı değişmemektedir.. Dolayısıyla, NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonunun kullanılan NaBH_4 miktarına bağlı olmadığı kabulü yapılabilir. Ayrıca, dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarının ise sınırlayan parametre olmadığı ve fazla miktarda kullanıldığı belirlenmiştir

Literatürde, Co aktif merkez içeren p(AMPS) hidrojel katalizör ile 4 farklı NaBH_4 derişimi için dehidrojenasyon gerçekleştirilmiş ve bu çalışmaya benzer şekilde başlangıçta kullanılan NaBH_4 miktarı ile üretilen hidrojen arasında lineer ilişki olduğu bildirilmiştir

[13]. Yine, Co aktif merkez içeren p(AAm-ko-VSA) hidrojel ile 4 farklı NaBH₄ derişimde aynı şartlar altında NaBH₄ dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve artan NaBH₄ miktarı ile üretilen hidrojen miktarının lineer olarak arttığı ancak üretim hızının değişmediği ortaya konulmuştur [16]. Hidrojel destekli katalizörler ile gerçekleştirilen borhidrür dehidrojenasyon reaksiyonları başlangıçta kullanılan borhidrür miktarının üretilen hidrojen üzerindeki etkisi yönüyle kendi içinde uyumlu sonuçlar vermiştir.

NaBH₄'de H₂ eldesinde çeşitli katalizörler için H₂ üretiminde gerekli aktivasyon enerjileri bazı çalışmalarda; Ru katalizörü ile 56 kJ/mol, nikel borür ile 38 kJ/mol, kobalt ile 75 kJ/mol ve nikel ile 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [84, 98, 99]. Ayrıca, güncel olarak çalışılan karboksilik asit, sülfonik asit ve amin kimyasal sınıflarını içeren hidrojel katalizörler ile NaBH₄'ün dehidrojenasyon reaksiyonunda aktivasyon enerjisi değerleri 29,35; 34,505; 38,14 ve 44,02 kJ/mol olarak bildirilmiştir [13, 16, 91].

Literatürde verilen bilgilere göre NaBH₄'den hidrojen eldesinde aktivasyon enerjisinin düşük tutulmasına gayret edilmektedir. 50 kJ/mol civarındaki aktivasyon enerjileri makul olarak kabul görmektedir [100]. Katalitik dehidrojenasyon çalışmalarında aktivasyon enerjisinin belirtilen değerlerde olması beklenirken termal dehidrojenasyon çalışmalarında aktivasyon enerjisinin oldukça yüksek değerler aldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada da termal dehidrojenasyona sebep olacak yüksek çalışma sıcaklıkları seçilmemiş ve tamamen katalitik dehidrojenasyonun gerçekleştirilmesine dikkat edilmiştir.

Bilindiği üzere Eş. 5.2'de verilen diferansiyel eşitlikte n reaksiyon derecesini belirtmektedir. NaBH₄ dehidrojenasyon reaksiyonun başlangıçta alınan reaktant miktarından bağımsız olduğu Şekil 5.12'de görülmekte olup reaksiyon derecesinin sıfır olduğu kabul edilmiştir.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (5.2)$$

n=0 için

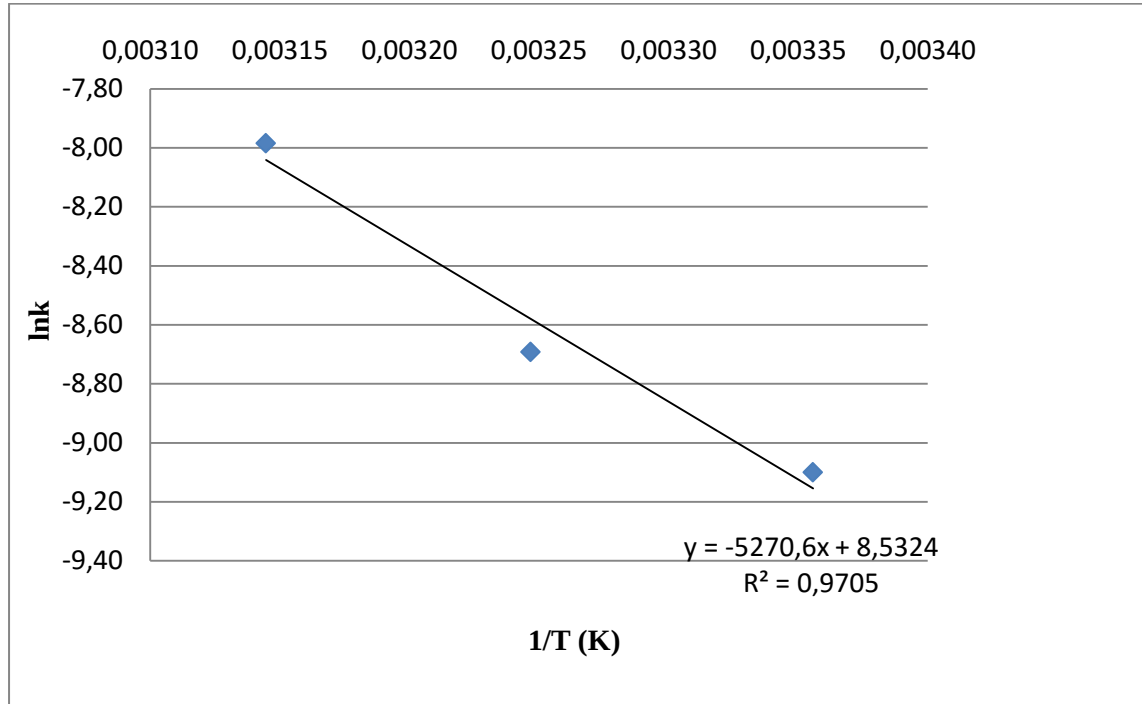
$$(C_{A_0} - C_A) = kt \quad (5.3)$$

25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklık için Eş. 5.3 kullanılarak gözlenen reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve 1/T, k ve lnk değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. $\ln k - 1/T$ grafiği için veriler

T(K)	1/T	k	$\ln k$
298	0,003356	0,000112160	-9,100
308	0,003247	0,000154994	-8,692
318	0,003145	0,000340884	-7,984

Sıfırıncı derece kinetik ifadesi kullanılarak Şekil 5.13’de verilen $\ln k - 1/T$ grafiği oluşturulmuştur.

Şekil 5.13. NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği

Elde edilen veriler ve bu sayede oluşturulan grafikler yardımıyla reaksiyon derecesinin sıfır olduğu ve reaktant derişiminden bağımsız olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu kabul yapılırken literatür araştırmasında elde edilen bilgilerden yararlanılmıştır [12, 16, 71].

Kinetik incelemelerde aktivasyon enerjisi hatırlandığı üzere Eş. 5.4’de verilen Arrhenius eşitliği sayesinde hesaplanmaktadır.

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (5.4)$$

Bu eşitlik düzenlendiğinde,

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R.T} \text{ ifadesi elde edilir.}$$

Dolayısıyla, Şekil 5.13’de görülen grafiğin eğimi $-\frac{Ea}{RT}$ ‘ye eşitlenerek aktivasyon enerjisini hesaplanmıştır. Böylece, yapılan tüm sıcaklık çalışmalarının sonucunda reaksiyona ait gözlenen aktivasyon enerjisi 43,82 kJ/mol bulunmuştur.

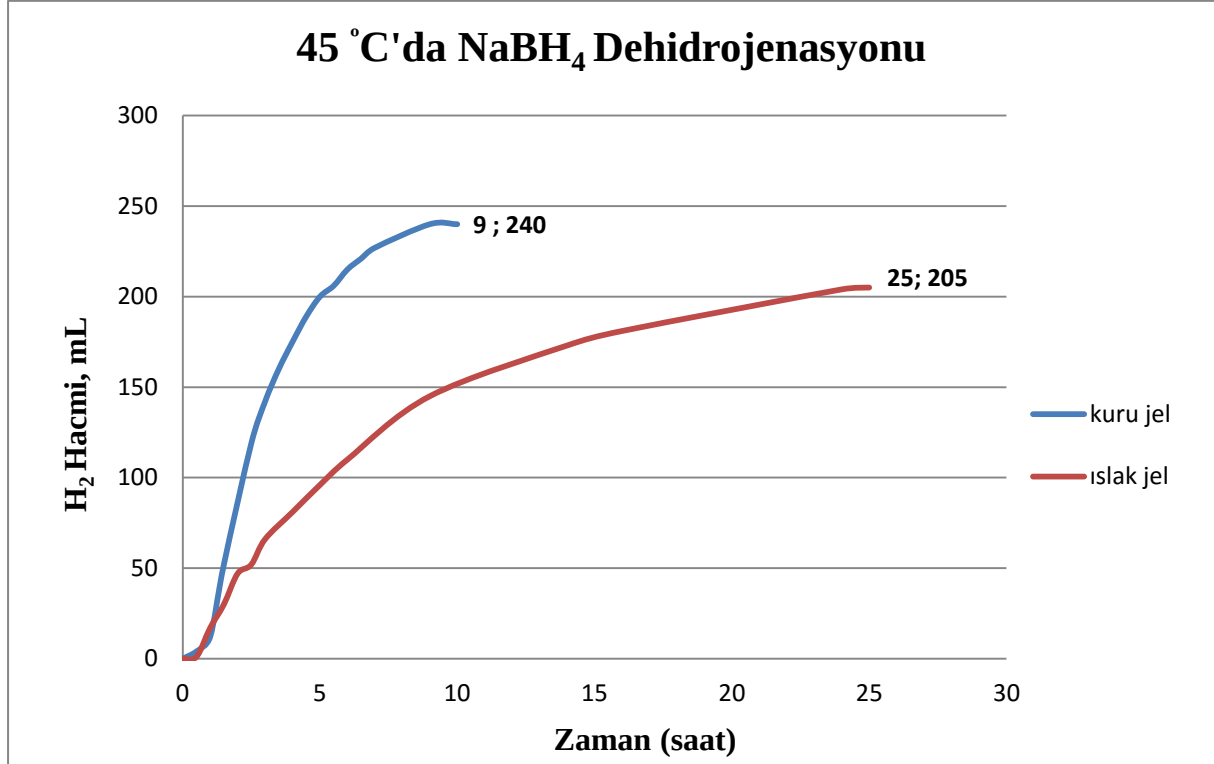
NaBH₄’den hidrojen eldesinde reaksiyon sıfıncı mertebeden olduğundan hidrojen üretim hızı NaBH₄ derişimine bağı olmayıp sadece katalizörün cinsine bağıdır. Dolayısıyla katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değışecektir. Hidrojel katalizör kullanılarak gerçekleştirilen dehidrojenasyon reaksiyonu için bulunan aktivasyon enerjisi değıeri 50 kJ/mol altında ve literatür ile uyumludur. Örneğın, poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit) hidrojele Co yüklenerek hazırlanan katalizör ile NaBH₄ dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde bulunan değıer 44,02 kJ/mol’dür [16].

Dehidrojenasyon çalışmalarında farklı yüzey alanına sahip eşit ağırlıkta iki katalizör kullanılarak aynı miktarda NaBH₄’den elde edilen hidrojen miktarları ölçülmüştür. 45°C sıcaklıkta yürütölen çalışma verileri ve sonuçları Çizelge 5.5’de özetlenmiştir. Elde edilen veriler göstermiştir ki yüzey alanındaki değıişimin üretilen hidrojen miktarı üzerinde belirgin bir etkisi yoktur.

Çizelge 5.5. Hidrojen üretiminin katalizör yüzey alanı ile değıişimi

Kullanılan NaBH ₄ (g)	Katalizör Yüzey Alanı (mm ²)	Üretilen H ₂ hacmi (mL)	Verim (%)
0,032	125	80	91,0
0,031	150	78	91,2

Hidrojel-2 yapıya kobalt iyonu yükleme işleminden sonra sabit tartıma gelene kadar kurutularak kuru halde ve tam olarak suda şişmiş hali ile ıslak olarak kullanılmasının dehidrojenasyon üzerine etkisi Şekil 5.14’de verilen grafikte görölmektedir.



Şekil 5.14. Islak ve kuru hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile sodyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T=45 °C, 0,0965 g NaBH₄, 0,5 g NaOH)

Kuru hidrojel ile yapılan çalışmada dehidrojenasyon süresi 9 saat iken ıslak hidrojel ile yapılan çalışmada dehidrojenasyon süresi 25 saattir. Hidrojel katalizörün kuru olarak kullanılması dehidrojenasyon süresini kısaltmakta ve üretilen H₂ miktarını arttırmaktadır. Hidrojel destek malzemesinin su tutarak şişmesi sağlandığında gözeneklerdeki sudan dolayı dehidrojenasyonda NaBH₄'ün aktif merkezlere taşınım süresi uzamaktadır. Diğer bir ifadeyle gözeneklerde bulunan su difüzyon direnci oluşturmaktadır. Bu sebeple, Co aktif merkez yüklü hidrojel destekli katalizörün kuru ve ıslak kullanımında dehidrojenasyon süresi değişmektedir. Kullanım yerine göre ıslak ya da kuru olarak hidrojel kullanılarak reaksiyon süresi ayarlanabilir.

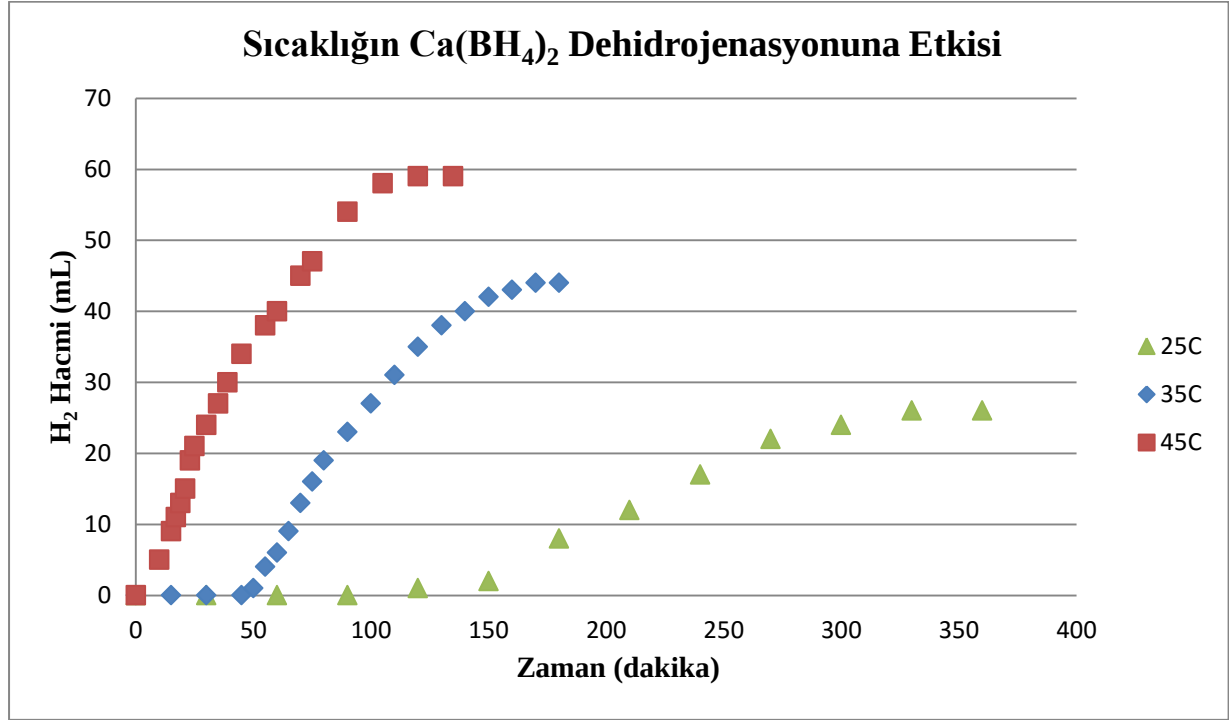
5.3.2. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu

25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 250 rpm karıştırma hızında hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile Ca(BH₄)₂'ün dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalarda, belirli zaman aralıklarında hacim yer değiştirme metodu gereği kurulan düzenek ile ölçülen hidrojen hacimleri Çizelge 5.6'da görülmektedir.

Çizelge 5.6. Co aktif merkezli hidrojel-2 destekli katalizör ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün dehidrojenasyonunda zamana karşı ölçülen hidrojen miktarları

25 °C		35 °C		45 °C	
Zaman (dakika)	Hacim (mL)	Zaman (dakika)	Hacim (mL)	Zaman (dakika)	Hacim (mL)
0	0	0	0	0	0
30	0	15	0	10	5
60	0	30	0	15	9
90	0	45	0	17	11
120	1	50	1	19	13
150	2	55	4	21	15
180	8	60	6	23	19
210	12	65	9	25	21
240	17	70	13	30	24
270	22	75	16	35	27
300	24	80	19	39	30
330	26	90	23	45	34
360	26	100	27	55	38
		110	31	60	40
		120	35	70	45
		130	38	75	47
		140	40	90	54
		150	42	105	57
		160	44	120	58
		170	44	135	58

Bu üç farklı sıcaklıkta 250 rpm karıştırma hızında hidrojel -2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile yapılan çalışmalar için oluşturulan hacim- zaman grafiği Şekil 5.15’de verilmiştir



Şekil 5.15. Hidrojel-2 destek malzemeli Co aktif merkezli katalizör ile kalsiyum borhidrür dehidrojenasyon grafiği (T= 25, 35 ve 45 °C, 0,02 g Ca(BH₄)₂, 0,1 g Ca(OH)₂)

Sıcaklığın Ca(BH₄)₂ dehidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki belirgin etkisi yukarıda verilen grafikte görülmektedir. Sıcaklık artarken reaksiyonun başlama ve bitiş süresi kısalmakta ve üretilen hidrojen hacmi artmaktadır. 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla 330, 160 ve 120 dakika sürede dehidrojenasyon reaksiyonu tamamlanmıştır. 0,02 g Ca(BH₄)₂ kullanılması durumunda Eş. 4.4 gereği teorik olarak açığa çıkması beklenen hidrojen hacmi 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla 56; 57,9 ve 58,9 mL'dir. Bu hidrojen miktarları hesaplanırken katalitik dehidrojenasyonda kullanılan su da göz önünde bulundurulmuştur. Ancak, deneysel olarak 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla 26, 44 ve 58 mL hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık reaksiyon verimi üzerinde oldukça etkili olmuştur. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyon verimi sıcaklıkla artmakta ve verim 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla % 46,5; 76 ve 98,5'dir. 45 °C, sıcaklıkta teorik olarak üretilmesi beklenen hidrojenin neredeyse tamamı deneysel olarak elde edilebilmiştir. Katalizördeki aktif bileşenin kütlesine göre dehidrojenasyon indeksi 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla 0,19; 0,32 ve 0,43 mL H₂/ mg Co olarak bulunmuştur.

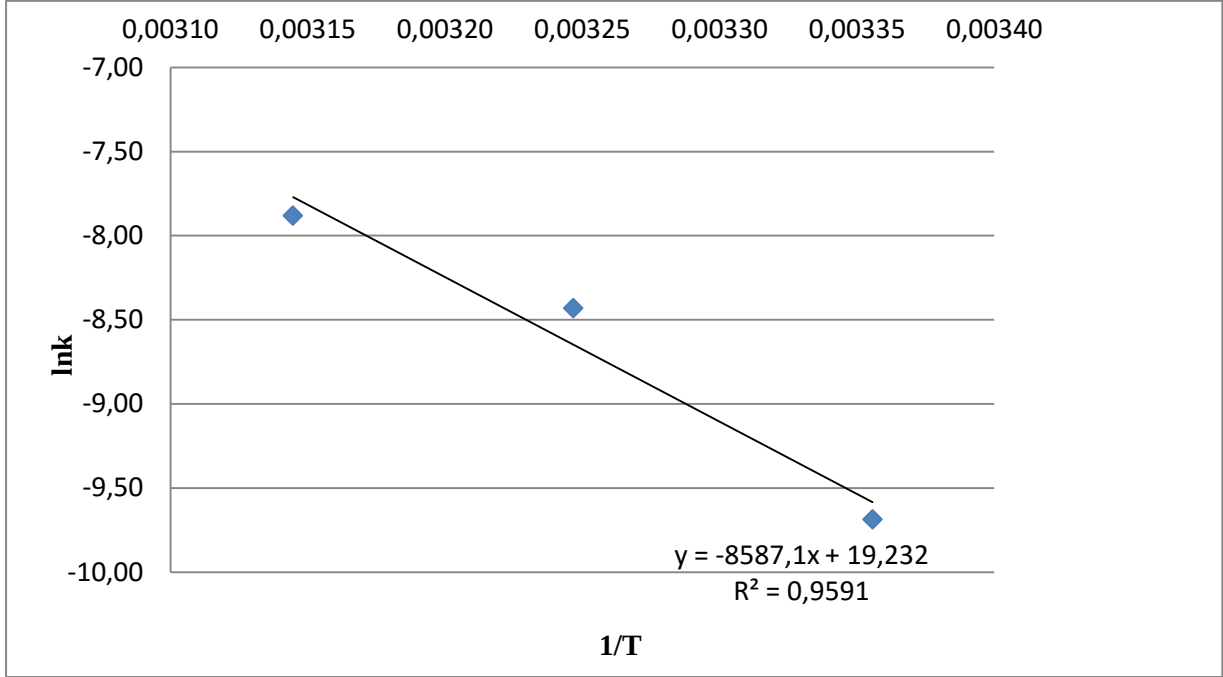
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyonu çalışmalarında, aktif karbon destekli kobalt metal katalizör varlığında 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda dehidrojenasyonun çok hızlı gerçekleştiği ve elde edilen hidrojen hacminin teorik değer üzerinde olduğu bildirilmiştir. Bunun yanı sıra, artan sıcaklık ile üretilen hidrojen miktarının bir miktar arttığı ve reaksiyon süresinin kısaldığı gösterilmiştir. [101]. Bu sebeple, bu çalışmada dehidrojenasyon için ılımlı sıcaklıklar tercih edilmiştir. Ayrıca, Co aktif merkez içeren hidrojel destekli katalizör kullanılan bu çalışmada sıcaklığın artırılması ile üretilen hidrojen miktarı belirgin şekilde artırılmıştır. Aynı borhidrür dehidrojenasyonunda kullanılan aynı aktif metal içerikli fakat farklı destek malzemeli katalizörlerin diğer bir ifadeyle farklı türde katalizörlerin hidrojen üretim karakteristiğini değiştirdiği söylenebilir.

Reaksiyon derecesinin sıfır olduğu kabulü yapılarak 25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklık için elde edilen $1/T$ ve $\ln k$ değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. $\ln k - 1/T$ grafiği için veriler

T(K)	1/T	k	$\ln k$
298	0,003356	6,20049E-05	-9,6883
308	0,003247	0,00021777	-8,43207
318	0,003145	0,000377103	-7,88299

Sıfırıncı derece kinetik ifadesi kullanılarak Şekil 5.16’da verilen $\ln k - 1/T$ grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 5.16. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği

NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonuna benzer şekilde, reaksiyon sıfırıncı mertebeden olup hidrojen üretim hızı $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ derişimine bağıl değil sadece katalizörün cinsine bağılıdır. Dolayısıyla katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değışecektir. Şekil 5.16'da görülen grafiğin eğimi yardımıyla gözlenen aktivasyon enerjisini 71,39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisinden yüksektir. Literatürde, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katalitik dehidrojenasyon reaksiyonunun kinetik yönüyle incelenmesine rastlanmamış olup bu çalışma bu yönüyle de özgündür. Ancak, literatürde $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün termal dehidrojenasyonuna ait çalışma bulunmakta ve bu çalışmada gerçekleşen iki aşamalı dehidrojenasyon reaksiyonu için bulunan aktivasyon enerjileri 335-366 °C sıcaklık aralığı için 225,37 kJ/mol ve 411-443 °C sıcaklık aralığı için 280,51 kJ/mol'dür [102]. Söz konusu aktivasyon enerjileri 25-45 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu için belirlenen değer ile kıyaslandığında oldukça yüksektir.

Ayrıca, sodyum ve kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyon çalışmalarında Co aktif merkez yüklü p(AAm-ko-AAc) hidrojel destekli katalizörlerin alkali çözeltide battığı ve tüm yüzeylerden hidrojen çıkışı olduğu gözlenmiştir.

5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları

Çoğunlukla, kullanılacağı reaksiyona özel olarak hazırlanan katalizörlerin birden çok kere kullanımı hem zaman hem de maliyet açısından tasarruf sağlamaktadır. Dolayısıyla, hazırladıkları katalizörler ile kimyasal reaksiyonların hızını kontrol eden araştırmacılar bu katalizörleri genellikle tekrar tekrar kullanma beklentisindedir. Doğal olarak bu çalışmada da hazırlanan hidrojel destek malzemeli Co aktif merkez içeren katalizörün $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve deneysel kısımda anlatılan dehidrojenasyon prosedürü 10 defa tekrar edilmiştir. Kullanılan 0,1 g hidrojel-2 destek malzemesi ilk dehidrojenasyonda 13,582 mg Co içermektedir. Çizelge 5.8’de katalizörün kullanım sayısına karşın üretilen hidrojen miktarları ve reaksiyon süresi değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.8. Katalizörün kullanım sayısına karşın elde edilen veriler

Katalizör kullanım sayısı (n)	Üretilen H_2 miktarı (mL)	Verim %	Reaksiyon Süresi (dakika)	Aktiflik (%)
1	59	98,5	120	100,0
2	54	90,2	150	80,0
3	54	90,2	165	72,7
4	52	86,8	210	57,1
5	50	83,5	240	50,0
6	50	83,5	330	36,4
7	50	83,5	345	34,8
8	49	81,8	420	28,5
9	48	80,1	420	28,5
10	50	83,5	420	28,5

Üretilen hidrojen miktarına göre verim ve reaksiyon süresine göre de aktiflik değerleri belirlenmiştir. Aşağıda verilen Eş. 5.5 ve Eş. 5.6 ile hesaplanan değerler Çizelge 5.8’de sunulmuştur.

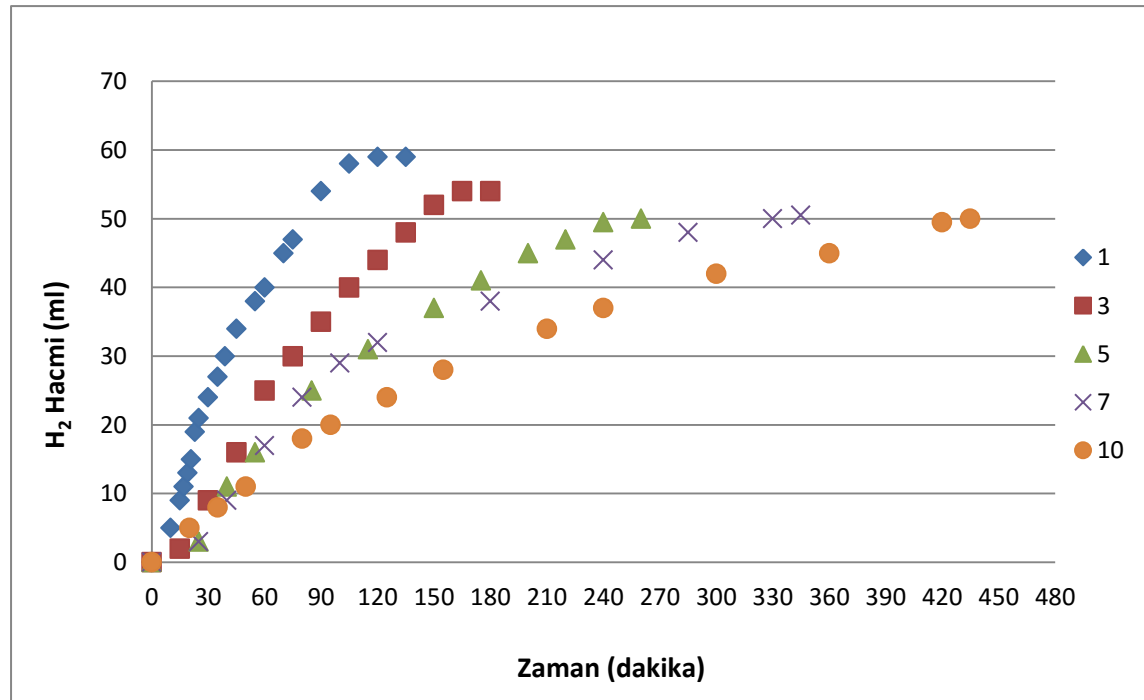
$$\text{Verim} = \frac{\text{Deneysel olarak üretilen hidrojen hacmi}}{\text{Teorik olarak üretilen hidrojen hacmi}} \times 100 \quad (5.5)$$

$$\text{Aktiflik} = \frac{\text{İlk dehidrojenasyon süresi}}{n.\text{dehidrojenasyon süresi}} \times 100 \quad (5.6)$$

Ayrıca, üretilen hidrojen yönüyle dehidrojenasyon reaksiyonlarının verimi ve reaksiyon süresine göre katalizör aktifliği değerlendirilmiştir. Çizelge 5.8’de yer alan verilere bakıldığında, katalizörün 10 defa $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılması ile hidrojen üretim veriminin % 98,5’den %83,5’e düştüğü görülmektedir. Ayrıca, katalizör aktifliği 10 kullanım sonunda oldukça azalmıştır.

Literatürde, akrilik asit monomeri ile hazırlanmış hidrojel destekli kobalt aktif merkezli bir katalizörün NaBH_4 dehidrojenasyonunda 5 kullanımı için aktiflik değeri bildirilmiştir [90]. Bu çalışmada hazırladığımız p(AAm-ko-AAc) hidrojel destekli Co aktif merkezi içeren katalizör literatürde bulunan çalışmaya uyumlu şekilde 5 kullanım sonunda % 50 aktiflik değeri göstermiştir.

Şekil-5.17’de katalizör kullanım sayısına bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı ve reaksiyon süresindeki değişim görülmektedir.



Şekil 5.17. Katalizör kullanım sayısına bağlı üretilen H₂ ve dehidrojenasyon reaksiyon süresindeki değişim (T= 45 °C, 0,02 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, 0,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 250rpm)

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon reaksiyonunda katalizör kullanım sayısı arttıkça üretilen hidrojen miktarında düşme ve reaksiyon süresinde uzama meydana geldiği Şekil 5.17’de açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada hazırlanan ve 10 defa dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör malzeme bütünlüğünü korumaktadır. Ayrıca, dehidrojenasyon reaksiyon çözeltileri reaksiyon sonunda AAS analizine tabi tutulmuş ve bu çözeltilerde kobalt görülmemiştir.

Borhidrürlerin dehidrojenasyonunda hidrojel destekli katalizörler kullanımı aktif karbon vb. diğer katalizörler gibi 15-20 çevrim yapılarak aktifleştirilme gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Diğer taraftan hidrojel destek malzemeli katalizörlerin dehidrojenasyon prosedüründe özellikle yüksek şişme ve büzölmeye maruz kalmaları deformasyon sorununu gündeme getirmektedir. Literatürde sadece 5 veya 10 defa kullanımlarına rastlanmıştır [13, 16, 90, 92].

5.5. Kalsiyum Borhidrür Sentezi için Hammadde Bazında Maliyet Analizi

Bu çalışmada dolaylı olarak amaçlandığı üzere ucuz reaktantlar seçilerek yüksek fiyata sahip bir bor bileşiği elde edilmiştir. Söz konusu çalışma verileri ile laboratuvar ölçekli yapılan üretimin maliyet analizi yapılmıştır. Sentezde kullanılan hammadde fiyatları ve sarf edilen enerji tüketimi dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda, çalışma kapsamında yapılan kimyasal alımları için firmalar tarafından sırasıyla 14/7/2015 ve 24/5/2013 tarihlerinde verilen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ve CaCl_2 hammaddelerinin TL fiyatları esas alınmıştır. Ayrıca, B_2O_3 için ETİMADEN 2015 yılı yurt içi satış fiyatı ve MgH_2 bileşiği için de 10/11/2016 tarihli güncel döviz kuru ile hesaplanmış TL fiyatı kullanılmıştır. Maliyet analizinde hammaddelerin çalışma kapsamındaki tedarik fiyatları kullanılmış olup tekrar fiyat teklifi alınması için ek bir çalışma yapılmamıştır. Hammadde fiyatları bakımından maliyet analizi değerlendirilirken bu dikkate alınacaktır.

Speks tipi bilyeli öğütücünün motor gücü 0,75 kW olup tam güçte çalıştığı kabul edilmiştir. Güncel elektrik birim fiyatı ise 0,40 TL/kWh olarak alınmıştır. Teorik olarak gerçekleşmesi beklenen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez reaksiyonu, kullanılan hammadde ve elde edilen ürün fiyatları Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Sentez reaksiyonu, kullanılan hammadde ve elde edilen ürün fiyatları

$\text{CaCl}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + 3\text{MgO} + \text{MgCl}_2$		
Bileşik adı ve Stokiyometrik oranı	Miktar	Birim
$\text{M}_{\text{B}_2\text{O}_3}$	69,622	g/mol
M_{CaCl_2}	110,980	g/mol
$2,85 \times 4 \times \text{M}_{\text{MgH}_2}$	296,672	g/11,4 mol
$\text{M}_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2}$	69,764	g/mol
Hammadde Liste Fiyatları		
Ticari $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	529,02	TL/g
B_2O_3	219,76	TL/kg
MgH_2	2 709,61	TL/kg
CaCl_2	63,39	TL/100g
Hammadde Maliyetleri		
B_2O_3 (69,622 g)	15,300	TL
CaCl_2 (110,980 g)	70,350	TL
MgH_2 (296,672 g)	803,865	TL
Toplam (69,764 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	889,515	TL
Gram ürün başına saflaştırma ve kurutma	1,2	TL
Sentezlenen 1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için	13,95	TL

Bu sentezde her defasında Speks tipi bilyeli öğütücünün iki adet reaksiyon haznesine 8,5 g'dan 17 gram reaktant yüklenmiştir. Sentez sürecinde gerçekleşen elektrik sarfıyatı hesaplanarak Çizelge 5.10' da sunulmuştur.

Çizelge 5.10. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezinde enerji maliyeti

17 gram reaktif karışımı için enerji sarfıyatı (bir çalkalama periyodunda 2,4849 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için)	0,75 W motor gücü ile	20	kWh
	1600 dakika çalkalama süresince sarfıyat		
1 kWh enerji birim fiyatı 0,40 TL alınmıştır.	Toplam enerji sarfıyatı (2,4849 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	8	TL
1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için enerji maliyeti		3,219	TL/g

Laboratuvar ölçekli kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet 17,169 TL/g olarak hesaplanmıştır. Ticari kalsiyum borhidrürün fiyatı 529,02TL/g ile karşılaştırılınca hesaplanan maliyet son derece düşüktür. Bu çalışmada elde edilen oldukça düşük $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ üretim maliyeti dikkat çekicidir. Saflaştırma gibi ek işlem giderleri bu maliyet üzerine eklense dahi mevcut ticari kalsiyum borhidrür fiyatından daha ekonomik bir değer elde edileceği aşıkardır.



6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Speks tipi öğütücü kullanarak mekanokimyasal olarak katı faz reaksiyonu ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezlenmiştir. CaCl_2 gibi ucuz bir reaktant ve ETİMADEN ürünlerinden B_2O_3 kullanılarak % 95,4 bor oksit verimi ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ üretilmiştir. Bu yöntem daha önce kullanılan ıslak kimyasal yöntemlere göre basit ve ucuzdur. Bu yöntemin en önemli avantajı düşük maliyetle yüksek verim elde edilmesidir. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezinde CaCl_2 ve B_2O_3 limit madde olarak kullanılırken MgH_2 stokiometrik orana göre fazla alınmıştır. Elde edilen ürünlerin ve ticari ürünün FTIR analiz piklerinin alanları karşılaştırılmış ve bu sayede oldukça yüksek reaksiyon verimine ulaşıldığı görülmüştür.

Kalsiyum borhidrür sentezinde kullanılan reaktantlar nem ve oksijen ile hayli yüksek etkileşim göstermekte olduğundan sentez çalışmaları sürecinde atmosferik etkiler elimine edilmelidir. Örneğin, havanın nemi ve oksijeni MgH_2 reaktifinin bozulmasına, MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla, sentez reaksiyonu beklendiği şekilde gerçekleşmeyecek ve verim düşecektir. Ayrıca, nem ve oksijen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ yerine $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ dönüşümünün olmasına neden olacaktır. Bu sebeple, reaktantların tartımı ve reaksiyonun gerçekleştiği hazneye konulması mutlaka atmosfer kontrolü sağlayan Glove-Box veya benzeri bir ekipmanda yapılmalıdır. Reaksiyon haznelerinin o-ring contalı kapağının sıkı bir şekilde kapatıldığından da emin olunarak Speks cihazı çalıştırılmalıdır. Aksi halde cihazın yüksek enerjili çalkalama işlemi sırasında bu kapağın gevşemesi reaksiyonun istenmeyen şekilde gerçekleşmesine sebebiyet verecektir.

Bor rezervleri bakımından dünya lideri olan ülkemizde katma değeri yüksek bor bileşikler geliştirilmesine yönelik çalışma platformuna bu çalışma sayesinde katkıda bulunulmuştur. Katma değeri yüksek olan bu bor bileşiğinin laboratuvar ölçekli olarak hammadde bazında düşük maliyetle üretilebilmesi umut vaad edicidir. Bu kapsamda, pilot ölçekte yurt içi kökenli bor kaynağı ve ucuz bir tuz kullanılarak katma değeri yüksek kalsiyum borhidrürün düşük maliyetle üretilmesi mümkün görünmektedir.

Sentezde kullanılan hammadde fiyatları ve sarf edilen enerji tüketimi dikkate alınarak hesaplamalar yapıldığında $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentez maliyeti 17,169 TL/g olarak hesaplanmıştır.

Ticari kalsiyum borhidrürün fiyatı ile karşılaştırıldığında hesaplanan maliyet son derece düşüktür. Bu çalışma kapsamında saflaştırma yapılamamış ancak ekstra maliyet getirecek bu işlem giderleri dikkate alınsa bile mevcut ticari kalsiyum borhidrür fiyatından daha ekonomik bir değer elde edileceği öngörülmektedir.

Elde edilen ürünün reaksiyon haznesinden alınması sırasında keskin bir koku ile karşılaşmıştır. Bazı denemelerde, hazne çeperinden sıyırma işleminde ürünün tutuşarak alev aldığı olmuştur. Bu duruma, stokiometrik orana göre fazlası alınan hidrojen reaktantından kopan hidrojenin herhangi bir yapıya dahil olmaksızın gaz fazda reaktör ortamında kalması şeklinde açıklama getirilebilir. Sentez çalışmalarında standart olarak her iki reaksiyon haznasına 8,5 g olmak üzere toplam 17 g reaktant yüklenmiştir. Reaktant miktarı cihaz çalışma prensibine uygun olarak artırılarak reaksiyon haznesindeki boşluk hacmi azaltılabilir. Böylece, stokiometrik olarak kullanılması gerekenden fazla alınan hidrojen kaynağı sebebiyle haznede oluşan hidrojen basıncının artırılabilceği düşünülmektedir. Böylece reaksiyon süresi de kısaltılabilir. Çünkü, daha fazla reaktant ile daha az boşlukta reaktantın çarpışarak reaksiyona girmesi söz konusu olacaktır. Yine kullanılan bilye sayısı artırılarak da boşluk hacmi azaltılabilir. Bu çalışmalar, reaksiyon süresinin kısaltılması ve dolayısıyla enerji maliyetinin azaltılmasını mümkün kılabilir. Kısacası, bu konu üzerinde yapılacak bir optimizasyon çalışmasının ileride muhtemel pilot ölçekli üretimler için hem zaman hem ekonomiklik açısından faydalı olacağı öngörülmektedir.

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün katalitik dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere önerilecek olan katalizör de bu çalışma kapsamında hazırlanmıştır. Son yıllarda araştırmacıların üzerinde çalıştığı hidrojel destekli katalizörlerin borhidrürlerin dehidrojenasyonunda kullanılması çalışma platformuna özgün bir hidrojel destekli katalizör hazırlanarak dahil olunmuştur. Bu çalışmada, oldukça etkili metal iyonu bağlama kapasitesi gösteren $-\text{COOH}$ fonksiyonel grup içeren $\text{p}(\text{AAm-ko-AAc})$ hidrojeller destek malzemesi olarak hazırlanmıştır. Bu hidrojel destek malzemesine literatürde ilk defa CoF_2 kullanılarak kobalt aktif merkezi yüklenerek katalizör hazırlanmıştır. Katalizör destek malzemesi olan hidrojel sentezinde çapraz bağlayıcı miktarı değiştirilerek üç farklı hidrojel sentezlenmiştir. Temelde çapraz bağlayıcının hidrojel karakteristiğine ve dolayısıyla borhidrürlerin dehidrojenasyonuna etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarı artarken hidrojin su tutma kapasitesi beklendiği üzere azalmış ancak metal tutma kapasitesi bir miktar artmıştır. Hidrojel-1,2 ve

3'ün sırasıyla 119,55; 135,82 ve 133,62 mg Co/g hidrojel içerdiği AAS ile tayin edilmiştir. Belirli bir değerden sonra çapraz bağlayıcı miktarının hidrojel yüzeyinde çatlakların oluşmasına sebep olduğu SEM analizinde gözlenmiştir. Bu kırılğan yapının katalizörün dehidrojenasyon çalışmalarında tekrar kullanılabilirliğini olumsuz etkileyeceği düşünülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları verileri ve NaBH_4 dehidrojenasyon sonuçları yardımıyla hazırlanan üç farklı hidrojelden ikincisi uygun destek malzemesi olarak belirlenmiştir. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dehidrojenasyon çalışmalarında ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışmalarında bu hidrojel destekli katalizör kullanılmıştır.

Hazırlanan p(AAm-ko-AAc) hidrojel katalizör kullanılarak sodyum ve kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonları gerçekleştirilmiş ve kinetik incelemeler yapılmıştır. Kinetik inceleme için 25, 35 ve 45 °C' de dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. NaBH_4 'ün dehidrojenasyonunda, katalizördeki aktif bileşenin kütlesine göre dehidrojenasyon indeksi sırasıyla 1,66; 1,69 ve 1,77 mL H_2 /mg Co olarak hesaplanmıştır. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün dehidrojenasyonunda, katalizördeki aktif bileşenin kütlesine göre dehidrojenasyon indeksi ise 25, 35 ve 45 °C, sıcaklıklar için sırasıyla 0,19; 0,32 ve 0,43 mL H_2 / mg Co olarak bulunmuştur. Sıcaklık kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyon reaksiyon süresi ve veriminde oldukça etkilidir. Sıcaklığın artması ile kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonunda % 98,5 gibi oldukça yüksek hidrojen eldesi verimi gerçekleştirilmiştir. Ticari uygulamalarda süre ve elde edilmek istenen hidrojen miktarına bağlı olarak düşük veya yüksek sıcaklık seçilebilir. Ayrıca, p(AAm-ko-AAc) hidrojel katalizörün ıslak veya kuru şekilde dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılması süreyi ve verimi etkilemektedir. Katalizör destek malzemesi hidrojin ıslak olarak kullanılması yani gözeneklerinin su dolu halde olması difüzyon direncinin oluşmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla, dehidrojenasyon esnasında alkali çözeltideki borhidrürün metal aktif merkeze taşınımı gecikmekte ve reaksiyon süresi uzamaktadır. Reaksiyon verimi göz ardı edilirse daha yavaş bir hidrojen salınımı istenirse ıslak jel katalizör kullanımının daha uygun olduğu görülmüştür.

Borhidrürlerin dehidrojenasyonunda termal dehidrojenasyona sebep olacak yüksek çalışma sıcaklıkları seçilmemiş ve tamamen katalitik dehidrojenasyonun gerçekleştirilmesine özen gösterilmiştir. Böylece aktivasyon enerjilerinin düşük tutulması sağlanmıştır. NaBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonu için gözlenen aktivasyon enerjisi 43,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer 50 kJ/mol'ün altında ve literatür ile uyumludur. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

dehidrojenasyon reaksiyonu için gözlenen aktivasyon enerjisi 71,39 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu değer literatürde verilen termal dehidrojenasyon reaksiyonu aktivasyon enerjisine göre oldukça düşüktür. Diğer katalizör destek malzemelerine nispeten tekrar kullanım sayısı ve aktifliği nispeten düşük olmasına rağmen hidrojel destek malzemeli katalizörler aktifleştirilmek için defalarca ön işleme tabi tutulmaması yönüyle avantaj sahibidir. Bu çalışmaya özgü olan katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, Co aktif merkezi içeren p(AAM-ko-AAc) hidrojel destekli katalizör 10 defa aynı koşullarda kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonunda kullanılmıştır. Aktifliği yönüyle literatürde verilen hidrojel destekli katalizör ile benzerlik göstermiştir.



KAYNAKLAR

1. Ültanır, M.Ö. (1995). *Hidrojen enerjisi ve Türkiye’de hidrojene geçiş sorunları*. Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Bildirileri-1, 549-563, Dünya Enerji Konseyi Türk Millî komitesi, İzmir.
2. Kum, H. (Temmuz-Aralık 2009). Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya piyasalarındaki son gelişmeler ve politikalar. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 33, 207-223.
3. Tutar, F. and Eren, M.V. (Winter 2011). Energy of the future: Hydrogen economy and Turkey. *International Journal of Economic and Administrative Studies*, 3 (6), 1-26.
4. Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W. and Hinatsu, J.T. (1999). Development of hydrogen storage for fuel cell generators. 1: hydrogen generation using hydrolysis hydrides. *Internatiol Journal of Hydrogen Energy*, 24, 665–675.
5. Bogdanovic, B. and Schwickardi, M. (1997). Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 253, 1–9.
6. Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. and Chuansin, C. (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (10), 1095-1100.
7. Bilici, M.S. (23-25 Eylül 2004). *Sodyum borhidrür üretim yöntemleri*. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.
8. Huot, J., Ravnsbæk, D.B., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., Jensen, T.R. (2013). Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Progress in Materials Science*, 58, 30–75.
9. Noritake, T., Aoki, M., Matsumoto, M., Miwa, K., Towata, S., Li, H.W. and Orimo, S. (2010). Crystal structure and charge density analysis of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 491, 57-62.
10. Balcı, Ö. ve Ağaoğulları, D. (2011). Çeşitli Metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretimi. *Metallurji*, 160, 26-30.
11. Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. (2009). Production of NaBH_4 and hydrogen release with catalyst. *Renewable Energy*, 34, 2362-2365.
12. Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. (2010). Supported CoCl_2 catalyst for NaBH_4 dehydrogenation. *Renewable Energy*, 35, 839-844.

13. Sagbas, S. and Sahiner, N. (2012). Tunable poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propan sulfonic acid) based microgels with better catalytic performances for Co and Ni nanoparticle preparation and their use in hydrogen generation from NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 18944-18951.
14. Kriskan, P., Yang, T.H., Lee, W.Y. and Kim, C.S. (2005). PtRu-LiCoO₂ an effective catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 143(1-2), 17-23.
15. Zhang, J., Zheng, Y., Gore, J.P., Mudawar, I. and Fisher, T.S. (2007). 1 kW_e sodium borohydride hydrogen generation system Part II: Reactor modeling. *Journal of Power Sources*, 170, 150-159.
16. Seven, F. and Sahiner, N. (2013). Poly(acrylamide-co-vinyl sulfonic acid) p(AAm-co-VSA) hydrogel templates for Co and Ni metal nanoparticle preparation and their use in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 777-784.
17. Aslan, Ö. (Bahar 2007/2). Hidrojen ekonomisine doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6 (11), 283-298.
18. Bilici, U. (Ocak 2004). Enerji taşıyıcısı hidrojen, hidrojen taşıyıcısı sodyum borhidrür. *Etimaden Teknoloji Dergisi*, 43-47.
19. Jhonston, B., Mayo, M.C. and Khare, A. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25 (6), 569-585.
20. Usta, Ö. (2011). *Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Borhidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
21. Hoffmann, P. (2002). *Tomorrow's energy, hydrogen fuel cells and the prospects for a cleaner planet*. Cambridge: The MIT Press.
22. Kahraman, N., Akansu, S.O. ve Albayrak, B. (2007). İçten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak hidrojen kullanılması. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 48 (569), 9-15.
23. Oral, E. ve Çelik, V. (2005). Hidrojen yakıtlı motor teknolojisi. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 46 (540), 30-40.
24. Delikanlı, K., Bayhan, M. ve Jankowski, A. (2008). Hidrojenin motorlarda kullanımı ve motor gürültüsüne etkisi. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 49 (582), 17-21.
25. Amos, W.A. (1998). Costs of storing and transporting hydrogen. *National Renewable Energy Laboratory*, 32-33.
26. Winter, C.J. (2009). Hydrogen energy: abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1-52.

27. Kantürk Figen, A. (2011). *Farklı Kompozisyonlardaki Borat Bileşiklerinden, Hidrojen Depolama Ortamı Olarak Metal Borhidrür Üretimi Ve Üretim Mekanizmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
28. Mert, M.E. (2005). *Nikel Kaplı Gümüş, Bakır ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
29. Sakintuna, B., Lamari-Darkrimb, F. and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121 – 1140.
30. Weast, R.C, Astle, M.J and Beyer, W.H. (1983). *CRC handbook of chemistry and physics*. (64th ed.). Boca Raton: CRC Press.
31. David, E. (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of Material Processing Technology*. 162–163, 169–177.
32. İnternet: AUTHORNAME. Hydrogen Storage Research Training Network. European Commission.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.imr.salford.ac.uk&date=2016-12-13>, Son Erişim Tarihi: 13.12.2016.
33. Grochala, W. and Edwards, P.P. (2004). Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical Reviews*, 104, 1283–1315.
34. Barkhordarian, G., Klassen, T. and Bormann, R. (2004). Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, 364, 242–246.
35. Li, H.W., Yan, Y., Orimo, S., Züttel, A. and Jensen, C.M. (2011). Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage. *Energies*, 4, 185-214.
36. Vajeeston, P., Ravindran, P., Kjekshus, A. And Fjellvåg, H. (2005). Structural stability of alkali boron tetrahydrides ABH₄ (A = Li, Na, K, Rb, Cs) from first principle calculation. *Journal of Alloys Compounds*, 387, 97–104
37. Ge, Q. (2004). Structure and energetics of LiBH₄ and its surfaces: A first-principles study. *Journal of Physical Chemistry*, A (108), 8682–8690.
38. Züttel, A., Rentsch, S., Fischer, P., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P. and Emmenegger, C., (2003). Hydrogen storage properties of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 356–357, 515-520.
39. Orimo, S., Nakamori, Y., Kitahara, G., Miwa, K., Ohba, N., Towata, S. And Züttel, A. (2005). Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of LiBH₄. *Journal Alloys and Compounds*, 404–406, 427-430.

40. Kim, J.H., Jin, S.A., Shim, J.H. and Cho, Y.W. (2007). Thermal decomposition behavior of calcium borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1-2), L20–L22.
41. Schlesinger, H.I. and Brown, H.C. (1940). Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 3429.
42. Soloveichik, G. L. (2007). Metal borohydrides as hydrogen storage materials. *Material Matters*, 2 (2), 11.
43. Fedneva, E.M. and Alpatova, V.I. (1964). Termicheskaya Ustoichivost Borogidrida Litiya. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 9, 1519-1520.
44. Stasinevich, D.S., Zhigach, A.F., Antonov, I.S. and Ul'yanova, N.S. (1976). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 50, 3109.
45. Burg, A. B. and Schlesinger, H. I. (1940). Metallo borohydrides. II. Beryllium borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 3425.
46. Schlesinger, H.I., Brown, H.C. and Finholl, A.E. (1953). The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 205–209.
47. Konoplev, V. N. and Bakulina, V. M. (1971). Some properties of magnesium borohydride. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences Serie Chemistry*, 159.
48. Rijssenbeek, J., Gao, Y., Soloveichik, G. and Hanson, J. C. (Fall 2006). *Symposium Z: Hydrogen storage technologies*. Materials Research and Society Meeting, Boston.
49. Konoplev, V. N., Silina, T. A. and Sizareva, A.S. (1992). Using of mechanoactivation during synthesis by exchange reactions, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 18 (5), 508.
50. Miwa, K., Aoki, M., Noritake, T., Ohba, N., Nakamori, Y., Towata, S.I., Zuttel, A. and Orimo, S.I. (2006). Thermodynamical stability of calcium borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 74, 155122.
51. Jeon, E. and Cho, Y.W. (2006). Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of zinc borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 422, 273–275.
52. Lee, B. and Komarneni, S. (2005). *Chemical Processing of Ceramics*. (2nd ed.). Boca Raton: Taylor&Francis Group.
53. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
54. Kaloshkin, S.D., Tomlin, I.A., Andrianov, G.A, Baldokhin, U.V. and Shelekhov, E.V. (1997). *Materials Science Forum*, 235-238, 565-570.

55. Suryanarayana, C. (1995). Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti- Al powder?. *Intermetallics*, 3, 153-60.
56. Lai, M.O and Lu, L. (1998). *Mechanical Alloying*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
57. Atzmon, M. (1990). *In situ* thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. *Physical Review Letters*, 64, 487-90.
58. Poursartip, A. and Street K. (Editors). (1995). *Proceedings of the tenth international conference on composite materials*, Canada: Woodhead Publishing, III, 10-17.
59. Suryanarayana, C. (Editor). (1996). *Processing and properties of nanocrystalline materials*. Warrendale: TMS, 453–464.
60. Chin, Z.H. and Perng, T.P. (1997). Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying. *Material Science Forum*, 235–238, 121-126.
61. Kis Varga, M. and Beke D.L.(1996). Phase transitions in Cu-Sb systems induced ball milling. *Material Science Forum*, 225-227, 465-470.
62. Suryanarayana, C., Chen, G.H. and Froes, F.H. (1992). Nanostructure processing for Titanium- based materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 1727-1732.
63. Chen, Y. and Williams, J.S. (1996). Formation, structure and stability of iron nitrides made by reactive ball milling. *Material Science Forum*, 225-227, 881-888.
64. Li, Z.P., Liu, B.H., Morigazaki, N. and Suda, S., (2003). Preparation of potassium borohydride by a mechanico-chemical reaction of saline hydrides with dehydrated borate through ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 354, 243–247.
65. Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H. and Suda, S. (2003). Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 349, 232–236.
66. Rude, L.H., Nielsen, T.K., Ravnsbæk, D.B., Bösenberg, U., Ley, M.B., Richter, B. et al. (2011). Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage: a review. *Physica Status Solidi (a)*, 208, 1754–1773.
67. Huot, J., Ravnsbæk, D.B., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., and Jensen, T.R. (2013). Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Progress in Materials Science*, 58, 30–75.
68. Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. (Mayıs 2016). *Bor Sektörü Raporu*. Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara.
69. Kılıç, A.M. (23-25 Eylül 2004). *Bor Madeninin Türkiye Aksından Önemi ve Gelecekteki Yeri*. II Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.

70. Bilen, M., Gürü, M. and Çakanıldırım, Ç. (2013). Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, 72, 134–140.
71. Bilen, M., Yılmaz, O. and Gürü, M. (2015). Synthesis of LiBH₄ from LiBO₂ as hydrogen carrier and its catalytic dehydrogenation. *Internatiol Journal of Hydrogen Energy*, 40, 15213- 15217.
72. Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. (2010). Processing of NaBH₄ from NaBO₂ with MgH₂ by ball milling and usage as hydrogen carrier. *Renewable Energy*, 35 (9), 1895–1899.
73. Karabulut, A.F., Gürü, M., Boynueğri, T.A., and Aydın, M.Y. (2016). Synthesis of Ca(BH₄)₂ from Synthetic Colemanite Used in Hydrogen Storage by Mechanochemical Reaction. *Journal of Electronic Materials*, 45 (8), 3957-3963.
74. Agresti, F. and Khandelwal, A. (2009). Evidence of formation of LiBH₄ by high-energy ball milling of LiH and B in a hydrogen atmosphere. *Scripta Materialia*, 60 (9), 753-755.
75. Bateni, A., Scherpeb, S., Acar, S., and, Somer, M., (2012). Novel approach for synthesis of magnesium borohydride, Mg(BH₄)₂. *Energy Procedia*, 29, 26-33.
76. Rongeat, C., Lindemann, I., Borgschulte, A., Schultz, L. and Gutfleisch, O. (2011). Effect of the presence of chlorides on the synthesis and decomposition of Ca(BH₄)₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1), 247-253.
77. Preparation method for calcium borohydride hydrogen-storage material. (2011). Patent No: CN 102219187 A.
78. Method for preparing high-capacity composite hydrogen storage material calcium borohydride/lithium borohydride ammine. (2011). Patent No: CN 102198933 A.
79. Direct synthesis of calcium borohydride. (2009). Patent No: US 7608233 B1.
80. Synthesis method of calcium borohydride by normal-temperature solid-phase ball milling. (2012). Patent No: CN 102225747 B.
81. Keaton, R.J., Blacquiere, J.M., and Tom Baker, R. (2007). Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (7), 1844-1845.
82. Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R. and Hyde, E.K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 215–219.
83. Liu, B.H. and Li, Z.P. (2009). A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, 187, 527–534.

84. Kaufman, C.M. and Sen, B. (1985). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: Effects of acids and transition metals and theirsalts. *Journal of Chemical Society*, 307-313.
85. Shang Y. and Chen R. (2006). Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH_4 basic solution: Optimization of NaBH_4 concentration. *Energy Fuels*, 20, 2142-2148.
86. Shang Y. and Chen R. (2006) Semiempirical hydrogen generation model using concentrated sodium borohydride solution. *Energy Fuels*, 20, 2149-2154.
87. Xia, Z.T. and Chan, S.H. (2005). Feasibility study of hydrogen generation from sodium borohydride solution for micro fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 152 (1), 46–49.
88. Zhang, J.S., Delgass, W.N., Fisher, T.S. and Gore, J.P. (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 164 (2), 772-781.
89. Turan, E. (2005). *Sıcaklık Duyarlı Poli(N-t-Bütillakrilamit-ko-akrilamit) Hidrojellerin Şişme Davranışlarına Çapraz Bağlayıcı Türü ve Miktarının Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
90. Sahiner, N. and Seven, F. (2014). The use of superporous p(AAc(acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H_2 production from sodium borohydride hydrolysis. *Energy*, 71, 170-179.
91. Sahiner, N. and Sagbas, S. (2014). The use of poly(vinyl phosphonic acid) microgels for the preparation of inherently magnetic Co metal catalyst particles in hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 246, 55-62.
92. Seven, F. and Sahiner, N. (2013). Metal ion-imprinted hydrogel with magnetic properties and enhanced catalytic performances in hydrolysis of NaBH_4 and NH_3BH_3 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 15275-15284.
93. Sahiner, N., Ozay, O., Inger, E. and Aktas, N. (2011). Controllable hydrogen generation by use smart hydrogel reactor containing Ru nano catalyst and magnetic iron nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 196 (23), 10105-10111.
94. Seven, F. and Sahiner, N. (2014). Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts. *Journal of Power Sources*, 272, 128-136.
95. Sahiner, N., Butun, S., Ozay, O. and Dibek, B. (2012). Utilization of smart hydrogel–metal composites as catalysis media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 373 (1), 122–128.
96. Patel, N. and Miotello, A. (2015). Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (3), 1429-1464.

97. Ronnebro, E. and Majzoub, E.H. (2007). Calcium borohydride for hydrogen storage: catalysis and reversibility. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 111, 12045-12047.
98. Amendola, S.C., Sharp Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J. and Binder, M. (2000). An ultra safe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85, 186-187.
99. Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J. and Binder, M. (2000). A safe, portable hydrogen gasgenerator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
100. Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y.Y., Ku, J.R., Chen, Y.H. and Yu, C.C. (2008). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6205-6215.
101. Karabulut, A.F. (2015). *Susuz Bor Oksit ve Susuz Kulemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi Ve Borhidrürlerin Katalitik Dehidrojenasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
102. Mao, J., Guo, Z., Poh, C., K., Ranjbar, A., Guo, Y., Yuc, X., and Liu, H. (2010). Study on the dehydrogenation kinetics and thermodynamics of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 500, 200-205.



EK-1. Jasco 480 Plus marka FT-IR



Resim 1.1. Jasco 480 Plus marka FT-IR cihazı

EK-2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box



Resim 1.2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box Cihazı

EK-3. Graseby specac marka pres cihazı



Resim 1.3. Graseby specac marka pres cihazı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : AKKAŞ BOYNUEĞRİ, Tuğba
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 09.08.1983, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 3972570-1032
 0 (536) 7243859
 e-mail : t.akkas@hotmail.com.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek lisans	İstanbul Teknik Üniversitesi-Kimya Mühendisliği	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2011	Jandarma Genel Komutanlığı	Mühendis
2011-Halen	ETİMADEN İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce (YDS=71,25, TOEFL IBT=74)

Yayınlar

- Akkas, T., Citak, C., Sirkecioglu A. and Güner F.S. (2013). Which is more effective for protein adsorption: surface roughness, surface wettability or swelling? Case study of polyurethane films prepared from castor oil and poly(ethylene glycol). *Polymer International*, 8(62), 1202-1209.
- Boynueğri, T.A., Karabulut, A.F. and Gürü, M. (2016). Synthesis of borohydride and catalytic dehydrogenation by hydrogel based catalyst, *Journal of Electronic Materials*, 45(8), 3949-3956.

- Karabulut, A.F., Gürü, M., Boynueğri, T.A. and Aydın, M.Y. (2016). Synthesis of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ from synthetic colemanite used in hydrogen storage by mechanochemical reaction. *Journal of Electronic Materials*, 45(8), 3811-3821.

Projeler

ETİMADEN İşletmelerinde Araştırmacı ve Koordinatörlük Yaptığım Başlıca Çalışmalar

- Kolemanit Cevherinden SO_2 Gazı ile Borik Asit ve Sodyum Sülfid Üretimi
- Üleksit Cevherinden SO_2 Gazı ile Borik Asit ve Sodyum Sülfid Üretimi
- Triyaj Sisteminin Optimizasyonu
- Kırka Bor Atıklarında Hafif Agrega Üretimi ve Karakterizasyonu
- Bor Katkılı Polimer Esaslı Duvar Kaplama Malzemesi Geliştirilmesi
- Doğal Zeolitten Sentetik Zeolit Üretilmesi
- Mekanokimyasal Yöntemle Kalsiyum Borhidrür Üretilmesi ve Katalitik Desorpsiyonla hidrojen eldesi

Eğitim/Kurs/Sertifika

28/08/2016-31/08/2016: **ECRES 2016- IV. Yenilenebilir Enerji Sistemleri Avrupa Konferansı.** Gazi Üniversitesinde yaptığım doktora çalışmalarımın sonuçlarını uluslararası platformda sunarak katılım belgesi aldım.

07/10/2015-10/10/2015: **ECRES 2015- III. Yenilenebilir Enerji Sistemleri Avrupa Konferansı.** Etimaden İşletmeleri ve Gazi Üniversitesi tarafından yürütülen ve koordinatörlüğünü yaptığım proje çıktılarının uluslararası platformda sunarak katılım belgesi aldım.

20-22/05/2014: **6th Lithium Supply & Markets Conference, Montreal-CANADA.** Etimaden İşletmeleri tarafından yürütülen proje kapsamında lityum ile ilgili güncel market durumunu izlenmek amacıyla katıldım.

12/07/2009-17/07/2009: **2009 Avrupa Polimer Kongresi, Graz-Australia.** ‘Surface Modification of Polyurethane Films using acrylic acid vapor plasma’ konulu sözlü sunum yaptım ve katılım sertifikası aldım.

15/04/2009-01/05/2009:‘**Oral Communication Skills Workshop for Students in Engineering**’ İTÜ.

10/2002-12/2002 : **Bilgisayar İşletmeni Kursu(MEB)**. İşletmenlik Sertifikası aldım.





GAZİ GELECEKTİR..