

T.C.
SIİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SODYUM METABORAT VARLIĞININ SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROJEN
DEPOLAMA KAPASİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa KAYA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SIİRT
2011

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Mustafa KAYA' nın hazırladığı “**SODYUM METABORAT VARLIĞININ SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” konulu çalışma 18/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans Tezi Olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR

Bu tezin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlandığını ve enstitümüz kurallarına göre düzenlendiğini onaylarım.

Prof. Dr. Gürol OKAY
(Enstitü Müdürü)

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki Hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	a
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Bor' un Tarihçesi	3
2.2. Bor Elementi	4
2.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.4. Bor Mineralleri	7
2.4.1. Tinkal (Boraks)	7
2.4.2. Kernit (Razorit)	8
2.4.3. Kolemanit	8
2.4.4. Pandermit (Priseit)	8
2.4.5. Üleksit	8
2.4.6. Probertit	9
2.4.7. Hidroborasit	9
2.5. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları	9
2.5.1. Cam sanayi	10
2.5.2. Seramik sanayi	10
2.5.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	11
2.5.4. Yanmayı önleyici maddeler	11
2.5.5. Tarım	11
2.5.6. Metalürji	12
2.5.7. Nükleer uygulamalar	12
2.5.8. Yakıt	12
2.5.9. Diğer kullanım alanları	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	14
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	14
3.1.1. Sodyum borhidrür	14
3.1.1.1. Schlesinger prosesi	16
3.1.1.2. MgH ₂ ile sodyum borhidrür sentezi	16
3.1.1.3. Mg ₂ Si kullanarak sodyum borhidrür sentezi	17
3.1.1.4. Sodyum metaborat ve kok kullanarak sodyum borhidrür sentezi	17
3.1.1.5. Metan ve sodyum metaborat ile sodyum borhidrür sentezi	18
3.1.2. Sodyum metaborat	20
3.1.2.1. Sodyum boratlar	20
3.1.3. Katalizör	22
3.1.3.1. Sodyum borhidrürlerden hidrojen eldesi	22

3.1.3.2. Sodyum borhidrür çözeltileri ve katalizörler	24
3.1.3.3. Sodyum borhidrürde hidrojen üretiminde kullanılan diğer önemli katalizörler.....	25
3.1.3.4. Hidrojen üretim hızına sodyum hidroksit' in etkisi.....	27
3.1.3.5. Hidrojenin üretim hızına sodyum borhidrürün konsantrasyonunun etkisi	28
3.1.3.6. Hidrojenin üretim hızına sıcaklığın etkisi	28
3.1.3.7. Katalizör kinetiği.....	29
3.1.3.8. Sodyum borhidrür çözeltilerinin enerji içeriği	30
3.1.3.9. Sodyum borhidrür çözeltilerinin kapasite verimliliği	30
3.1.3.10. Maksimum hidrojen depolama kapasitesi	31
3.1.3.11. Co-B katalizörünün sentezi	31
3.1.4. Metastabil bölge	32
3.1.4.1 Nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi	32
3.1.4.2. İndüksiyon periyodu	35
3.1.5 Difüzyon katsayısı.....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39
4.1. Katalizör Çalışmaları	39
4.1.1. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin kinetiksel çalışması	39
4.1.2. Aktivasyon enerjisi değerleri	48
4.2. Nükleasyon Kinetiği.....	51
4.2.1. Saf ortam deneyleri	51
4.2.2. Farklı baz konsantrasyonları varlığında sodyum metaborat tetrahidratın metastabil bölge genişliğine etkisi	60
4.2.3. Farklı konsantrasyonlarında sodyum metaborat ve sodyum borhidrürü içeren çözeltilerin metastabil bölge genişliği.....	63
4.3. Difüzyon Çalışmaları	69
4.3.1. Deneysel sonuçların değerlendirilmesi	69
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	73
KAYNAKLAR	76
ÖZET.....	81
SUMMARY	83

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

**SODYUM METABORAT VARLIĞININ SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROJEN DEPOLAMA
KAPASİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**MUSTAFA KAYA
Siirt Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Yıl: 2011 Sayfa: 84**

Bu çalışmada endüstrinin çeşitli dallarında uygulama alanı bulmuş sodyum metaborat ve bunun kristalizasyonla üretiminin de oldukça önem arz eden metastabil bölge genişliği ve nükleasyonun oluşması için gerekli olan termodinamiksel parametreler ve difüzyon katsayısı belirlendi. Ayrıca günümüzde hidrojen depolama kaynağı olarak görülen sodyum borhidrür çözeltilerinin hidrojen depolama kapasitene sodyum metaboratın etkileri farklı sodyum borhidrür yüzdeleri varlığında incelendi. Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi, mikrodalgada maksimum yüzey aktivitesine sahip Co-B katalizörü için ergonomik şartlar belirlendi. Aynı katalizör varlığında sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin kinetik parametreleri ve aktivasyon enerjisinin değerleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Metastabil bölge, Co-B, Sodyum metaborat, Katalizör, Difüzyon katsayısı

ABSTRACT

MSc Thesis

**INVESTIGATING THE EFFECT OF SODIUM METABORATE EXİSTENCE ON SODIUM
BOROHYDRIDE'S HYDROGEN STORAGE CAPACITY**

Mustafa KAYA

Siirt University

**Faculty of Engineering and Architecture
Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Omer SAHIN
Year: 2011 Page: 84**

In this study, the sodium metaborate, which is applicable in various industrial area, and its metastable zone that is very important in production obtained by crystalization method, and the formation of nucleation are investigated to obtain the necessary thermodynamic parameters and diffusion coefficient. In addition, the effect of sodium metaborate on hydrogen storage capacity of sodium borohydrate solutions that is known as one of the best hydrogen storage source today, are investigated in various rate of sodium borohydrate medium. In order to product hydrogen from sodium borohydrate, the ergonomic conditions of Co-B catalyst that has a maximum surface activity which is prepared under microwave conditions, are determined. In the same catalyst presence, the kinetic parameters and the activation energy values of hydrogen production from sodium borohydrate are calculated.

KEY WORDS: Metastable zone, Co-B, Sodium metaborate, Catalyst, Diffusion coefficient

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında, görev yaptığım ve eğitimimi sürdürdüğüm Siirt Üniversitesinde bana maddi ve manevi olarak güzel bir çalışma ortamı hazırlayan Sayın Rektörümüz Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na; değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, kıymetli tecrübelerinden istifade ettiğim Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR'e ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Borun atomik yapısı.....	4
Şekil 2.2. a) Borun elementel yapısı, b) Borun kristal yapısı.....	5
Şekil 3.1. Borik Asit, Boraks, Sodyum Pentaborat, Sodyum Metaboratın Çözünürlük- Sıcaklık Eğrileri	21
Şekil 3.2. Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan sistem	32
Şekil 3.3. Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem.....	38
Şekil 4.1. 30 °C de doymuş sodyum metaborat çözeltisinde bulunan farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidrürün Co-B katalizör varlığında hidrolizinin zamanla yüzde dönüşümü.	40
Şekil 4.2.. 30 °C de doymuş sodyum metaborat çözeltisinde bulunan farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidrürün Co-B katalizör varlığında oluşan hidrojen hacminin zamanla değişimi	41
Şekil 4.3. %2.5 NaBH ₄ içeren çözeltinin farklı sodyum hidroksit konsantrasyonları varlığında hidrolizinin zamanla değişimi.....	42
Şekil 4.4. %2.5 NaBH ₄ içeren çözeltinin farklı mikrodalga güçlerine tabi tutulan Co-B katalizör varlığında hidrolizinin zamanla değişimi.....	43
Şekil 4.5. %2.5 NaBH ₄ içeren çözeltinin 750 W mikro-dalga gücünde farklı sürelerde sabit tutulmuş Co-B katalizörü varlığında hidrolizinin zamanla değişimi	44
Şekil 4.6. 20 dakika boyunca 750W mikrodalga gücüne tabi tutulmuş Co-B katalizörünün farklı miktarlarının sodyum borhidrürün hidrolizine etkisi.	45
Şekil 4.7.. Farklı konsantrasyonlarda sodyum borhidrür hidrolizinin Co-B katalizörü	46
Şekil 4.8. 20 dakika boyunca 750W mikrodalga gücüne tabi tutulmuş Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün hidrolizine etkisinin zamanla değişimi. 47	
Şekil 4.9. Co-B katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda hidrolizi incelenen sodyum borhidrürün n. mertebeden kinetik derecesinin bulunması.	48
Şekil 4.10. Co-B katalizörü varlığında hidrolizi gerçekleştirilen sodyum borhidrürün farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi ve aktivasyon enerjilerinin bulunması	50
Şekil 4.11. Sodyum borhidrürün hidrolizinin katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ve mertebesinin bulunması.....	50
Şekil 4.12. Metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi	52
Şekil 4.13. ln(β) la maksimum aşırı doymuşluğun değişimi, ln(ΔT_{max})	53
Şekil 4.14.. ln(K_n)' nın sıcaklıkla değişimi, 1/T(K).....	54
Şekil 4.15. Saf ortamda farklı sabit sıcaklıklarda çözeltiye verilen aşırı doymuşluğa bağlı olarak induksiyon periyodunun değişimi	56
Şekil 4.16. ln(S)-2' ye karşın ln(tind) değişimi	58
Şekil 4.17. Üç faz arasındaki sınırda yüzey gerilimi. (iki Katı, bir sıvı).....	57
Şekil 4.18. Sodyum metaborat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doymuşluk oranı bağıllığı.	59
Şekil 4.19. Doymuş sodyum metaborat çözeltisinin farklı KOH ve NaOH yüzdelisinde çökme sıcaklığı.....	61

Şekil 4.20. Doymun sodyum metaborat çözeltisinin farklı KOH ve NaOH yüzdelerinde doymunluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği	62
Şekil 4.21. Doymun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarında çökme ve doymunluk sıcaklığı.....	63
Şekil 4.22. Doymun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH ₄ konsantrasyonlarında çökme ve doymunluk sıcaklığı.....	64
Şekil 4.23. Sodyum borhidrür Orijinal, Sodyum Metaborat Orijinal, I. Bölgede Çöken Madde.....	65
Şekil 4.24. Doymun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH ₄ konsantrasyonların da çökme ve doymunluk sıcaklığı.....	66
Şekil 4.25. Sodyum Borhidrür Orijinal, Sodyum Metaborat Orijinal, II. Bölgede Çöken Madde.....	67
Şekil 4.26. Doymun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH ₄ konsantrasyonların da çökme ve doymunluk sıcaklığı.....	68
Şekil 4.27. Sodyum Borhidrür Orijinal, Sodyum Metaborat Orijinal, III. Bölge de Çöken Madde.....	69
Şekil 4.28. \bar{D} ' in başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	70
Şekil 4.29. \bar{D} ve $\bar{D}^o (c_1^m)$ ' nin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	71
Şekil 4.30. Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri	6
Çizelge 2.2. Ticari Değeri Olan Bor Minareleri ve Bulunduğu Yerler	7
Çizelge 3.1 Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri	15
Çizelge 3.2. Sodyum borhidrürün MgH_2 ile beklenen reaksiyonları ve verimleri	17
Çizelge 4.1. Farklı katalizörlerin aktivasyon enerjileri.....	49
Çizelge 4.2. Kinetik parametreler - I	54
Çizelge 4.3. Kinetik parametreler - II	60

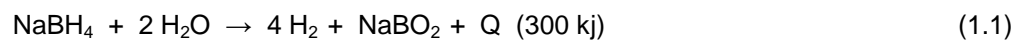
SİMGELER DİZİNİ

A	: Tek kristalin yüzey alanı
C	: Aşırı doymuş veya doymamış çözelti konsantrasyonu
C_i	: Kristal – çözelti ara yüzey konsantrasyonu
C*	: Doymuş çözelti konsantrasyonu
dC*/dT	: Çözünürlük eğrisinin bölgesel eğimi
J	: Nükleasyon hızı
k	: Boltzmann sabiti
Kn	: Nükleasyon hız sabiti
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
n	: Nükleasyon hız mertebesi
R²	: Korelasyon katsayısı
r*	: Kritik nüklei çapı
S	: Aşırı doymuluk oranı
ΔC	: Aşırı doymuluk veya doymamışlık
ΔT	: Aşırı soğuma veya ısınma
Δt	: Birim zaman
γ_{yüzey}	: Ara yüzey gerilimi
i*	: Kritik nüklei sayısı
\bar{D}^o	: İntegral difüzyon katsayısı
\bar{D}	: Diferansiyel katsayısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi

1. GİRİŞ

Hidrokarbon yakıtlarının zamanla azalması ve ileride ihtiyaca cevap veremeyebilir düşüncesi ve bu yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan yanmamış hidrokarbon, is (kurum), koku, CO ve sera etkisi yapan CO₂ gibi zehirli atıkların çevre kirliliği ile ekolojik dengeyi bozarak insan sağlığına verdiği zararlar göz önünde tutulduğunda; gelecekte çevre ve enerji sorunlarını aşacak alternatif enerji kaynakları araştırılmakta ve hidrojenin temiz enerji olarak kullanımıyla ilgili teknolojiler geliştirilmektedir. Hidrojen modern toplumlarda, sentetik kimya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir kimyasal materyaldir. H₂, kimyasal enerjisinin elektrik enerjisi, ısı ve suya çevrildiği PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt pilleri için ideal bir anodik yakıttır. H₂' nin oksijende yanmasının yan ürünü sadece su veya su buharıdır. Hidrokarbon yakıtlarından çevreye salınan zehirli emisyonlar ve kirler oluşmaz. Sadece H₂ havada yandığı zaman çok az miktarda NO_x gazı oluşur. Bu da kuru yakıt karışımının yanma sıcaklığının azaltılmasıyla en aza çekilebilir. H₂ gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. H₂ yakıtlı araçlarda istenilen öncelikli teknik özellik, güvenli üretim, taşınma ve yeterli miktarda H₂ gazı depolayabilmedir.

Bu nedenle diğer kimyasal hidrürlerle karşılaştırmalı olarak yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan bor hidrürler, hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanır. Ayrıca sodyum borhidrür suda hidroliz olurken üretilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısının ise sudan karşılanması açısından önem arz eder. Fakat sodyum borhidrürün hidrolizinde karşılaşılan bazı sorunlar vardır. Sodyum borhidrür,



Reaksiyonun göre hidroliz olmakta ve reaksiyon kinetik olarak sıfırıncı dereceden olduğu için hidrojen üretim hızı katalizör tarafında kontrol edilmektedir. Kullanılan katalizör Pt, Ru, vb.. değerli metaller olması durumunda katalizör üretimi

de pahalı bir yöntem olmakla birlikte her geçen gün farklı metotlar uygulanarak daha ergonomik katalizörler sentezlenmeye çalışılmaktadır.

Bu tür çalışmalar, dünyanın en zengin bor cevherlerine sahip olan ülkemiz için de oldukça önemlidir. Zira ülkemiz enerji bakımından özellikle de fosil yakıtı olarak kullanılan enerji kaynakları bakımından dışa bağımlı durumdadır. Bu nedenle yeni enerji kaynakları ile ilgili olarak yapılacak çalışmaların bizim gibi ülkeler için öncelikli önem arz etmektedir. Diğer tarafta bor bileşikleri ile ilgili yapılacak çalışmalarda elde edilecek sonuçlar dünyada ülkemizi bu konuda söz sahibi haline getirecektir. Çünkü ham madde olarak kullanılan bileşikler kendi ülkemizde hiçbir ülkede olmayandan daha çok miktarlarda bulunmaktadır.

Sodyum borhidrürden hidrojen depolama kapasitesini etkileyen diğer bir faktör ise sodyum borhidrürün bozunması sonucu ürün olarak çözelti ortamında oluşan sodyum metaborattır (NaBO_2). Reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın en önemli dezavantaj ise çözünürlüğünün sodyum borhidrüre göre düşük olması nedeniyle çözelti ortamında katalizör yüzeyine çökerek, katalizörün aktifliğini büyük ölçüde azaltmasıdır. Bu nedenle sodyum borhidrür çözeltileri hazırlanırken sodyum metaboratın metastabil bölge genişliği ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerlerinin değişimi hem saf hem de sodyum borhidrür varlığından etkilenme derecesi endüstriyel olarak önem arz etmekte olduğundan bu çalışmada da bu tip sorunların sınırları deneysel olarak belirlendi. Bunların belirlenmesi ile yüksek konsantrasyonlardaki sodyum borhidrür içeren çözeltilerin bozundurulmasında sodyum metaborat çözeltilerinin farklı bir ortama alınması gerekliliği ortaya çıktı.

Sodyum borhidrürün bozundurulmalarında önem arz eden önemli bir faktörün de kullanılan katalizör olduğunu ifade etmiştik. Bu sorunlar göz önünde bulundurularak bu çalışmada sodyum borhidrürün bozundurulması için kullanılan ve bazı önemli katalizörlere göre üretimi daha ucuz olup fakat aktivitesi bunlara göre daha düşük olan Co-B katalizörünü mikrodalga reaktöründe farklı parametreler uygulayarak katalitik aktivitesi artırılıp optimum verimle çalışması sağlandı. Diğer bir yandan ise reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) saf çözelti ortamında metastabil bölge genişliği ve difüzyon katsayısı incelenerek çözelti ortamındaki davranışı belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor' un Tarihçesi

Bor' un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölülerin mumyalanmasında, M.Ö. 800 yıllarında Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillerin kıymetli metallerinin eritilmesinde boraks kullandıkları bilinmektedir. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda ise bugünkü tinkale eş anlamda “tincale” kelimesinin kullanıldığı görülmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800' lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [1].

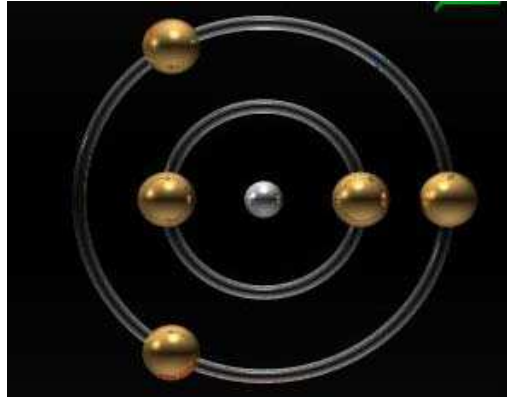
Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve ayrıca onlardan bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13.yy' da boraksın Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa' ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya' nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852' de Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet' te kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka' da boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962' de %15, 1977' de %39 düzeyine yükseltmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD' nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

1970' li yılların sonuna gelindiğinde ülkemizde toplam 25 bor işletmesinin sadece 5' i devlet işletmesi olup diğerleri özel kuruluşlarca işletilmektedir. Bu özel işletmelerin 17'si çalıştırılmamaktadır ve ikisi Türk Boraks A.Ş' nin denetimindedir. 1980' lere gelindiğinde ara ve rafine ürün olarak borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretilmekte iken günümüzde ağırlıklı üretim konsantre tinkal, kolemanit ve üleksit ile ara ve rafine ürün olarak çok daha düşük ölçülerde susuz boraks, boraks penta ve deka-hidrat, sodyum perborat ve borik asitte yoğunlaşmaktadır [1].

2.2. Bor Elementi

Bor (B) elementi periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametaldir (Şekil 2.1). Atom ağırlığı 10.81 g/mol, atom numarası 5 olan bor elementi grubundaki diğer elementlerden ziyade daha çok Karbon (C) ve Silisyuma (Si) benzer. Doğada %19.10-20.31 oranında bulunan ^{10}B ve %79.69-80.90 oranında bulunan ^{11}B olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Bu izotoplardan ^{10}B maden cevherinin çoğu Türkiye' den olmak üzere Türkiye ve Kaliforniya' dan elde edilir. ^8B , ^{12}B ve ^{13}B izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler ^{10}B izotopunda çok fazla bulunur ($3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2 (3835 \text{ barn})$). Bu nötron absorpsiyonu α - partiküllerini oluşturur.



Şekil 2.1. Borun atomik yapısı

Borun evrensel bolluğu çok düşüktür. Ancak meydana gelişi iki nedenden dolayı çok şaşırtıcıdır. İlki, bor izotopları bir yıldızın termonükleer reaksiyonlarının oluşum zincirinde bulunmaz. İkincisi ise bor bir yıldızın aşırı termal koşullarında

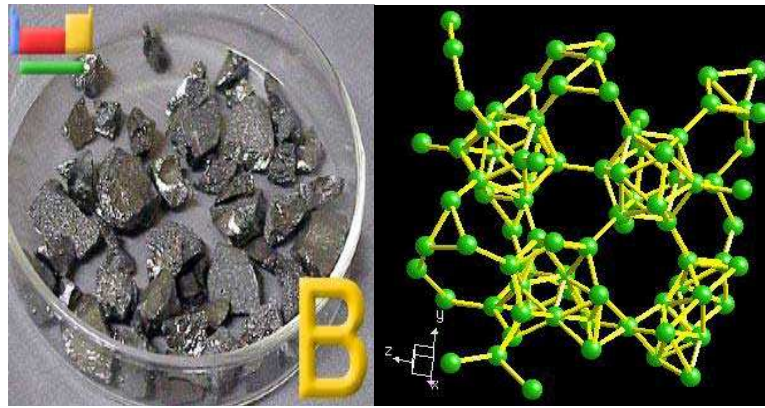
ortamda bulunamaz. Bu nedenle bor oluşumunun spallation denen bir proseste interstellar gazın kozmik ışın bombardımanından meydana geldiği önerilir [2].

Bor ton başına 3 g lık bir konsantrasyonla yer kabuğunda bulunan en yaygın 51. elementtir. Yaygın bor minerali tourmalin' dir. Bu yaklaşık %10 bor içeren bir alüminyum borosilikat kompleksidir. Bununla beraber, diğer maden cevherleri alkali ve toprak alkali boratlardır. Bunlar, borun en önemli cevherlerinden olan boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kernit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ' dir. Ticari maden yatakları çok azdır. Sadece iki temel maden yatağı Türkiye ve Kaliforniya' nın Mojave çölünde bulunur.

2.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, derişik nitrik asit ile yavaş oksitlenir. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Bor elementi elmadan sonra en sert madde olup stratejik değere sahip bor mineralleri doğada yaklaşık 230 çeşittir. Bunlardan ticari değere sahip olanları ise boraks (tinkal), kernit (razorit), kolemanit, uleksit, propertit, pandemit ve borik asittir. Borun elementel ve kristal yapısı Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2. a) Borun elementel yapısı b) Borun kristal yapısı

Bor elementi 150' den fazla mineralin bileşiminde yer alır. Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Borat yataklarının yer hareketlerinin sıkça görüldüğü gezegenimizi bir kabuk gibi saran levhaların birbiriyle oluşturdukları sınırlar boyunca yer aldıkları ve günümüzden yaklaşık 24-25 milyon yıl önce (neojen dönem) oluştuğu saptanmıştır. En büyük borat yatakları kimyasal çökelme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmiştir. Bunlar genellikle kil, kil taşı, volkanik kül, kireçtaşı ve benzer gölsel tortul katmanlarıyla ara katmanlıdır. Volkanik etkinlikle eşzamanlı oluşan sıcak su kaynakları ve hidrotermal çözeltiler, bor elementinin oluşması için en uygun ortamlardır.

Borat yataklarının kimyasal çökelme sonucu gölsel ortamlarda oluşabilmesi için volkanik etkinliğin yanı sıra boratların birikim oluşturabilecekleri bir havuz olması, ayrıca, kurak yarı kurak bir iklimin hüküm sürmesi başka bir koşuldur. Boratlar suda çözünebilir nitelikte olduklarından, uzun süre boyunca böyle bir tehlikeden korunabilmeleri için üzerlerinin başka kayaç tabakaları tarafından örtülmesi gerekmektedir. Borat oluşumlarına gölsel ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanmaktadır. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri bundan başka, yeraltındaki magmanın yeryüzüne yükselirken kristalleşmesi sonucu oluşur. Magmanın yeraltından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuması sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi de bor elementini oluşturur .

Çizelge 2.1. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Atom ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama noktası	2500°C
Yoğunluğu	2.34 g /cm ³
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 k cal /g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Fusion Isısı	5.3 k cal / g atom
Buharlaşma Isısı	128 k cal / g atom
Kristal Yapısı	Hexagonal

2.4. Bor Mineralleri

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşikleri, Kristal Suyu İçeren Boratlar, Bileşik Boratlar (Hidroksit ve/veya Diğer Tuzlar ile), Borik Asit, Susuz Boratlar, Borofluoritler, Borosilikat Mineralleri, Turmalin grubu minerallerinden oluşmaktadır. Bunların arasından bizleri ticari anlamda ilgilendiren ise birkaçıdır. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Ticari Değeri Olan Bor Minareleri ve Bulunduğu Yerler

Mineral Adı	B_2O_3 %	Kimyasal Formülü	Bulunduğu Yer
Tinkal	36.5	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit	51.0	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	ABD, Arjantin
Kolemanit	50.8	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	Türkiye, ABD, Meksika
Üleksit	43.0	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	Türkiye, ABD
Probertit	49.6	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	ABD
Szyabelit	41.4	$MgBO_2 (OH)$	Kazakistan, Çin
Pandermit	49.8	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	Türkiye
Datolit	26.7	$CaBSiO_4 OH$	Kazakistan, Rusya
Sasolit	56.3	$B(OH)_3$	Kazakistan, Rusya, İtalya

2.4.1. Tinkal (Boraks)

Tinkal doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunmaktadır. Bazı durumlarda içerdiği maddeler nedeniyle sarımsı, pembe, ve gri renklerde olduğu da görülmektedir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1.7 gr/cm^3 , B_2O_3 içeriği ise % 36.6' dır. Tinkal suyunu kaybederek tinkal konite dönüşmektedir. Kille ara katkılı tinkal konit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye, A.B.D. ve Arjantin'de yoğun olarak bulunmaktadır [1].

2.4.2. Kernit (Razorit)

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül kütlesi 1.95 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Naborat kütlelerinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [1].

2.4.3. Kolemanit

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül kütlesi 2.42 g/cm^3 'dür. B_2O_3 içeriği % 50.8' dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur [1].

2.4.4. Pandermit (Priseit)

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökeleklerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandermit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir [1].

2.4.5. Üleksit

Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümler sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte dir. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [1].

2.4.6. Probertit

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [1].

2.4.7. Hidroborasit

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğde köy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [1].

2.5. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Gelişen teknolojiyle birlikte bor minerallerinin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Dünyada bor minerali ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam bor oksit (B_2O_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

2.5.1. Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu / susuz boraks, borik asit veya kolemanit / boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin % 0.5 ile % 23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de % 13.5 B₂O₃ vardır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D.'de bu tür cam üreten 100' e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works' dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır [3,4].

2.5.2. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doygunlaşma ısısını azaltan borik oksit % 20' ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32' si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında Endüstriyel ülkelerin, seramik endüstrisinin borat tüketimi 69 000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır[5,6].

2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör(tetraacetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayiindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242 000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21 000 ton'dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun % 35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin % 86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir [7,8].

2.5.4 Yanmayı önleyici maddeler

Borik asit ve boratlar, selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir [9,10].

2.5.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu ise suda çok çözünebilir sodyum pentaborat

($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [11,12].

2.5.6. Metalürji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoroboratlar ve fluoroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patente BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır [13,14].

2.5.7. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alایشım ile kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [15,16].

2.5.8. Yakıt

Sodyum boratın bazı bileşikleri, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak

kullanılmıştır. karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat bunlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir [17,18].

2.5.9. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir [19,20].

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler**

- Sodyum Borhidrür
- Sodyum Metaborat
- Co-B Katalizörü
- İletkenlik cihazı
- Gooche krozesi
- pH metre
- Manyet
- NaOH
- KOH
- Kriyostat
- Hassas terazi
- Manyetik karıştırıcı

3.1.1. Sodyum borhidrür

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elementlerin bor hidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin bor hidrürleridir. İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen

kaynağı olarak kullanılan bor hidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür (NaBH_4). Sodyum borhidrür, aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksi empüritelerinin uzaklaştırılmasında da indirgeyici olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, palp ve kağıt endüstrilerinde sodyum hidro sülfütlü ağartıcı üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50' sinden fazlasında sodyum borhidrür söz sahibidir. Katı haldeki sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri

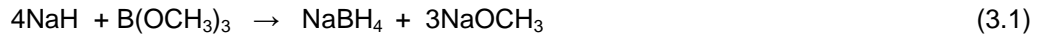
Kimyasal formülü	NaBH_4
Moleküler ağırlığı	37,84 g/mol
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	%10,60
Ergime noktası (2-6 atm. H_2 basıncında)	500°C
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400°C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik ($a=6,15\text{Å}$)
Oluşum entalpisi ($\Delta_f H^\circ$) 25°C	-188,6 kJ/mol
Oluşum Gibbs enerjisi ($\Delta_f G^\circ$) 25°C	-123,96 kJ/mol
Entropi (S°)	101,3 J/mol K
Isı kapasitesi (C) 25°C	86.8 J/mol K h

Bor hidrürlerin üretimi ilk defa, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşiğini üretmek amacı ile uranyum bor hidrür formunda gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ark prosesi sonucu elde edilen diborandan metal bor hidrürler üretilmiştir. Daha sonraki araştırmalarda, daha pratik ve uygun yöntemler geliştirilmiştir[20]. Sodyum borhidrürün klasik endüstriyel üretim proseslerinde, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), metalik sodyum ve hidrojen ana hammaddeleri oluşturmaktadır. Sodyum borhidrürün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, bir mol sodyum borhidrür için dört mol sodyuma gereksinim olduğu görülmektedir. Sodyum borhidrür üreticileri, sodyum borhidrürün üretim maliyetini etkileyen en büyük faktörün, kimyasal reaksiyonun ana girdilerinden olan metalik sodyumun fiyatı olduğunu bildirmektedirler. U.S. Geological Survey raporlarına göre, Amerika' da metalik sodyumun tamamına yakınının kullanıldığı alan sodyum borhidrür üretimidir [21]. Sodyum borhidrür üretimi ile birçok yöntem bulunmakla birlikte, "Schlesinger

Prosesi" ve Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedirler. Aşağıda sodyum borhidrürün bazı üretim yöntemleri verilmiştir.

3.1.1.1. Schlesinger prosesi

Sodyum borhidrür sentezi ile ilgili 1950'ye kadar sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlardan biri de 1 mol metil borat ile 4 mol sodyum hidrürün 225 - 275 °C' deki hızlı reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [22].



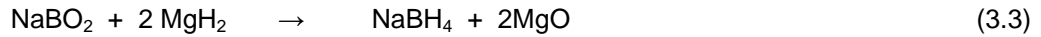
Sodyum borhidrür H_2 üretiminde bir kez hidroliz olduğundan geri dönüşemeyen bir kimyasal hidrürdür. Bu yüzden NaBO_2 'nin NaBH_4 'e geri dönüşümü çok önemli bir prosedürdür. NaBH_4 'ün ticari üretimi bor oksit ile sodyum hidrürün reaksiyonuyla gerçekleşir.



Bu reaksiyon 330-350 °C'de gerçekleşmekte olup reaksiyon verimi %60 civarındadır.

3.1.1.2. MgH_2 ile sodyum borhidrür sentezi

Bu sentez aşağıdaki reaksiyonla 550 °C ve 7 MPa basınç altında gerçekleşir.



Bu reaksiyonun standart serbest enerjisi $\Delta G^\circ = -270.22$ kJ'dür. $\Delta G^\circ_f(\text{NaBO}_2) = -920.7$ kJ, $\Delta G^\circ_f(2\text{MgH}_2) = -71.8$ kJ, $\Delta G^\circ_f(\text{NaBH}_4) = -123.86$ kJ, $\Delta G^\circ_f(2\text{MgO}) = -1138.86$ kJ bu yüzden reaksiyon istemlidir.

MgH_2 'ün boraks ile olan diğer reaksiyonlarında da sodyum borhidrür elde etmek mümkündür. Bu reaksiyonların bazıları standard Gibbs enerjilerini ve verimlerini kapsayacak şekilde Çizelge 3.2'de verilmiştir [22,23].

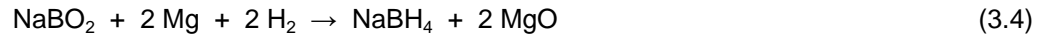
Çizelge 3.2. Sodyum borhidrürün MgH₂ ile beklenen reaksiyonları ve verimleri

Reaksiyon	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ/mol NaBH}_4)$	Maksimum % verim
$8\text{MgH}_2 + \text{NaB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$	- 254.4	78
$9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + 2\text{H}_2$	-360.6	64
$9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + \text{H}_2$	-438.4	67
$4\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$	-239.7	43

Bilindiği gibi boraktaki Na/B oranı 1:2 iken elde edilecek ürünün Na/B oranı 1:1 dir. Bu nedenle sodyum borhidrür verimini artırmak için bazı sodyum bileşikleri sodyum kaybını önlemek amacıyla ortama verilir. Bu amaçla Na₂CO₃, NaOH ve Na₂O₂ kullanılabilir [24].

3.1.1.3. Mg₂Si kullanarak sodyum borhidrür sentezi

NaBH₄ sentezi için MgH₂ ve NaBO₂ kullanıldığında



Reaksiyonu için 25 °C'deki Gibbs serbest enerjisi $\Delta G^{\circ} = -342,02$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu tepkimenin verimi 550°C'de %10'dur. Magnezyum partiküllerinin birbirlerine yapıştığı zannedilir. Böylece bütün magnezyumu yüksek sıcaklıkta korumak için Mg₂Si gibi magnezyum alaşımı kullanılarak elde edilen verim %98 olmuştur.

3.1.1.4. Sodyum metaborat ve kok kullanarak sodyum borhidrür sentezi

Bu yöntemde ilk olarak CO ve H₂O 200-500 °C' de Al₂O₃-Fe₂O₃ katalizörü ile H₂ üretir.



400 °C'de H₂ atmosferinde Mg ısıtılarak MgH₂ elde edilir.



MgH₂ ile NaBH₄'ün veya 550 °C' de H₂ ortamından Mg₂Si ile NaBO₂' nin ısıtılmasıyla NaBH₄ elde edilir.

(3.4) eşitliğinde üretilen MgO silikon gibi bir indirgeyici maddeyle karıştırılır. Karışım 10-3 mmHg altında bir basınçta 1200 °C' de tepkimeye sokulur.

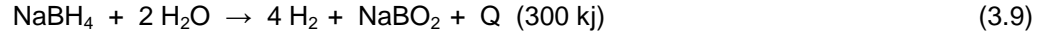


Silikon, ferro silikon alaşımının oluşumunda kullanılır. Ferro silikon ise ortamda demir varken silikonun karbotermal indirgeme ile hazırlanmasından oluşur.



Eşitlik (3.3), (3.5)-(3.8) birleştirilirse

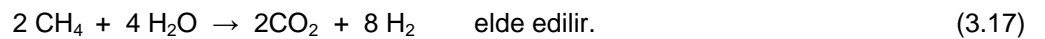
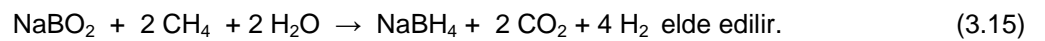
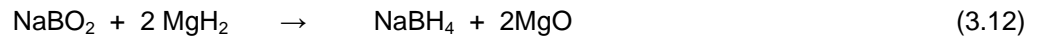
$\text{NaBO}_2 + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{CO}_2$ denklemi elde edilir. Ve bu denklemle aşağıdaki denklem birleştirilirse;



elde edilir. Böylece 2 mol kok ile 4 mol hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir.

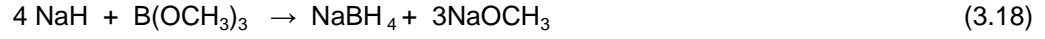
3.1.1.5 Metan ve sodyum metaborat ile sodyum borhidrür sentezi

NaBH_4 metan kullanılarak yeniden elde edilebilir. Metan 850 - 950 °C'de C ve H_2 ' ye parçalanır.



Böylece 2 mol metanla 8 mol H₂ elde edilebilir. Ancak metanın C'a pirolizi hem verimsiz hem de ekonomik değildir [25].

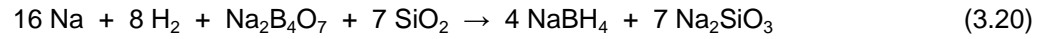
1950' lerde bor hidrür sentezinde 1 mol metil boratla 4 mol sodyum hidrürün tepkimesi 225 - 275 °C'de gerçekleştirilmiştir.



Yüksek sıcaklıkta sodyum hidrür ve boroksit %60 verimle tepkime verir.



Ayrıca susuz boraks, quartz ve sodyum metali ile 450 - 500 °C' de hidrojen gazı altında tepkime verir.



NaH ve CaH₂ de NaBO₂ ile NaBH₄ sentezi için aynı sıcaklık aralığında kullanılabilir.



Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Mekanokimyasal metotla oda sıcaklığında indirgeyici madde olarak NaH ve CaH₂'den daha fazla H₂ içerdiği düşünülen MgH₂ kullanılarak susuz boraks, NaBH₄ hazırlamak üzere tepkimeye sokulmuştur. Bu tepkime NaBH₄'ün patlama olasılığından dolayı oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve Na₂B₄O₇'den NaBH₄'e çevrilme hızının geliştirilmesi için sodyum bileşikleri ortama eklenmiştir. Bor hidrür ve oksit oluşturmak için boratlarla hidrürler tepkime verir. Kütle korunumu kanununa göre Na₂B₄O₇ ile tepkime veren indirgen madde NaH yerine MgH₂ kullanıldığı zaman oluşan ürünlerdeki Na/B oranı 1/1 iken reaktantındaki Na/B = 1/2'dir. İşte bu düşük sodyum içeriğinin bor hidrür oluşumunu engelleyebileceği düşünülebilir. Bu nedenle verim artsın diye bazı sodyum bileşikleri mevcut sodyum yetersizliğini telafi etmek için ortama eklenir.

Bütün bu katkı maddelerinden Na₂CO₃, verimi arttıran en etkin maddedir. (NaBH₄' ü tüketme yönünde çok az reaktivlik gösteren kararlı bir tuz olduğundan dolayı) Bunun yanında Na₂O₂ çok güçlü yükseltgen (okside edebilme) olduğundan dolayı oluşan NaBH₄' ün oksidasyonu kaçınılmazdır. NaOH eklenmesi ise, Na₂B₄O₇'

nin H₂O ve NaBO₂'yi oluşturmak üzere NaOH ile tepkime vermesinden dolayı üretilen su reaksiyon 1'e göre H₂ vermek üzere NaBH₄' ün bir kısmıyla tepkimeye girer. Böylelikle yüzde borhidrürün oluşma verimi düşer.



Bu yüzden sodyum eksikliğini telafi için seçilen sodyum bileşiği reaktant ve ürünün tepkimesini engellemelidir [24].

3.1.2. Sodyum metaborat

3.1.2.1. Sodyum boratlar

Na₂O-B₂O₃-H₂O sisteminde mevcut olan bor bileşikleri ve bu bileşiklerin çözünürlük izotermeleri ile ilgili ilk çalışmalar Dukelski [26], Sborgi ve arkadaşları [27], tarafından yapılmıştır. Daha sonra Nies ve Hulbert tarafından, daha önceki verilerde görülen bazı tutarsızlıklar ve belirsizliklerin ortadan kaldırılması amacıyla, sistem 0 °C'den 94 °C'ye kadar değişen çeşitli sıcaklıklarda daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Araştırmacılar, çalışılan sıcaklık aralıklarında sistemde mevcut bileşikler belirlemişlerdir. Bu bileşikler aşağıda, yapılarındaki Na₂O:B₂O₃: H₂O mol oranlarına göre verilmektedir:

0:1:3 = H₃BO₃ : Borik Asit

1:1:1 = NaBO₂. 0.5 H₂O : Sodyum Metaborat Hemihidrat

1:1:4 = NaBO₂.2H₂O : Sodyum Metaborat Dihidrat

1:1:8 = NaBO₂.4H₂O : Sodyum Metaborat Tetrahidrat

1:2:4 = Na₂B₄O₇.4H₂O : Kernit

1:2:5 = Na₂B₄O₇.5H₂O : Boraks Pentahidrat

1:2:10 = Na₂B₄O₇.10H₂O : Boraks Dekahidrat

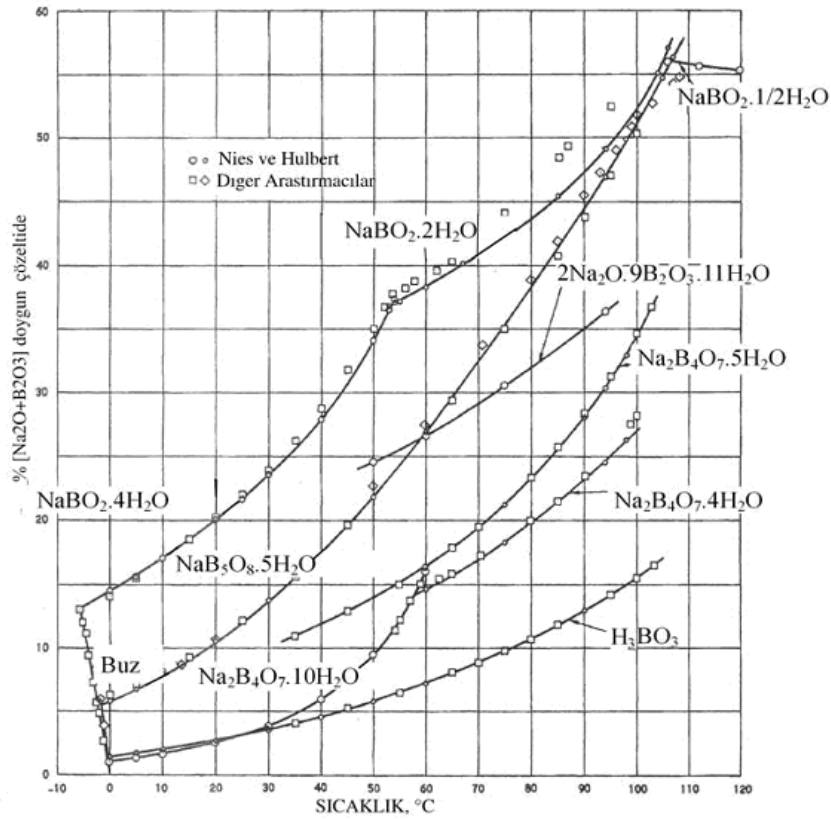
1:5:10 = NaB₅O₈.5H₂O : Sodyum Pentaborat Pentahidrat

2:5:5 = 2Na₂O.5B₂O₃.5H₂O : Tetrasodyum Dekaborat Pentahidrat

2:5.1:7 = 2Na₂O.5B₂O₃.7H₂O : Suhr Borat

2:9:11 = 2Na₂O.9B₂O₃.11H₂O : Sodyum (2:9)Borat Undekahidrat

Yukarıda tanımlanan bileşiklerden boraks dekahidrat, sodyum pentaborat pentahidrat ve sodyum metaborat tetrahidratın çözünürlük izotermi ve kristalizasyon alanları, giriş ve amaç bölümünde değinildiği gibi bu çalışmada boraks kristalizasyon kinetiğinin incelendiği koşullar açısından önemlidir. Bu nedenle, Şekil 3.1’ de bu bileşiklerin Nies ve Hulbert tarafından yapılan çalışmada elde edilen çözünürlük izotermi ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 3.1. Borik Asit, Boraks, Sodyum Pentaborat, Sodyum Metaboratın Çözünürlük-Sıcaklık Eğrileri

Ticari olarak en önemli boratlardan biri olan boraks dekahidrat doğada tıncal minerali olarak bulunur. Boraks dekahidrat sulu çözeltilerinden monoklinik prizmalar şeklinde kristallenir ve kristal yapısı kristalizasyon şartlarının değiştirilmesi ile ve çözeltiliye çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle değiştirilebilir. Tek kristal üzerinde yapılan X-ışınları kırınım analizleri sonucunda, boraks dekahidrat yapısında borat iyonunun $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ şeklinde bulunduğu ve 10 mol suyun 2 tanesinin hidroksil grupları halinde, sekiz tanesinin ise kristal suyu halinde yapıda yer aldığı, yani yapısal formülünün $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Boraks dekahidrat, Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.196’ dan 1.00’ e kadar değişen geniş bir aralıktaki

doğru çözeltilerde stabil olan katı fazdır. $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.5 olan saf boraks çözeltilerinde boraks dekahidrat-boraks pentahidrat dönüşüm sıcaklığı $60.8\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Ancak, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı daha yüksek ve daha düşük olup, daha düşük olan çözeltilerde dönüşüm daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Rombohedral yapıda kristallenen boraks pentahidratın iyi oluşmuş kristallerinin gerçekte 5 değil 4.67 mol kristal suyu içerdiği ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilebileceği bilinmektedir. Boraks pentahidratın X-ışınları kırınım analizleri sonucunda da yapısal formülün $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltilerinden monoklinik yapıda kristallenen boraks tetrahidratın yapısal formülü $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olup, bu bileşik $58.2\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $95\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar stabil olan fazı oluşturur. Ancak boraks tetrahidratın kristalizasyon hızının düşük olması nedeniyle, $60.8\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalizasyon hızı daha yüksek olan metastabil faz boraks pentahidrat kristallenmektedir. Sodyum pentaborat pentahidrat, $2\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $59.5\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar olan sıcaklıklarda $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.2 olan kendi çözeltisi ile dengede olan stabil fazı oluşturmaktadır. Ancak $2\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altındaki sıcaklıklarda sodyum pentaborat çözeltilerinin boraksa göre metastabil, $59.5\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üstünde ise sodyum (2:9) borat undekahidrata göre metastabil özellik gösterdiği belirlenmiştir. Monoklinik yapıda kristallenen bu bileşiğin çözünürlüğü Şekil 3.1' de de görüldüğü gibi boraks ve borik asitin çözünürlüğünden çok daha fazladır. Tek kristal üzerinde yapılan X ışınları kırınım analizleri sonucunda, bu bileşiğin yapısal formülünün $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sodyum metaborat tetrahidrat sulu çözeltilerinden triklinik yapıda kristallenmektedir.

3.1.3. Katalizör

3.1.3.1. Sodyum borhidrürlerden hidrojen eldesi

Temel bor hidrürleri Sodyum borhidrür (NaBH_4), Lityum Bor hidrür (LiBH_4), Potasyum bor hidrür (KBH_4) şeklinde sayabiliriz. Bunlardan hidrojen içeriği % 18.5 olan LiBH_4 birinci sırada yer almaktadır.

Bor hidrürlerden hidrojen elde etmek için, bu bileşiklerin öncelikle istenilen sıcaklıkta sulu çözeltileri hazırlanır ve daha sonraki aşamalarda çözeltiyle bor hidrürün suyla reaksiyona girmesini hızlandıran bir katalizör ortama katılarak H₂ üretimi gerçekleştirilebilir. Reaksiyonda H₂'den başka Li, K ve sodyum metaboratlar oluşur. Lityum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu aşağıdaki gibi gösterebiliriz [28].



Lityum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun standart entalpi değişimleri -190.8 kJ(LiBH₄), -571.6 kJ(2H₂O), -1032.2 kJ(LiBO₂) ve 0 (4H₂) alındığında -270 kJ olarak bulunur.

Bu reaksiyonda LiBH₄ hidrolizi ilave edilen suyun miktarının artmasıyla hidrojen üretimi artmakta ve belli bir su miktarından sonra düşmektedir. Maksimum hidrojenin üretildiği H₂O/LiBH₄ oranı 1/3 olarak bulunur [28].

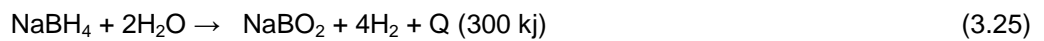
Bu reaksiyon Pt-LiCoO₂ varlığında 296 °C'de yürümektedir. Reaksiyon hızı "0." dereceden olup aşağıdaki gibi bir eşitlikle ifade edilebilir.

$$-\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{LiBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k \quad (3.24)$$

Bu eşitlikte geçen k reaksiyon hız sabitidir. Reaksiyon sıfıncı dereceden olduğu için reaksiyonun katalizör kontrollü olduğunu söyleyebiliriz [29]. Fakat LiBH₄'ü Pt-LiCoO₂ katalizörü ile bozundurmamak için kullanılması gereken katalizör miktarı, LiBH₄'ün %15' i gibi yüksek bir değere sahiptir.

Bor hidrürlerden en güvenilir ve kullanım açısından en kolay olanı NaBH₄ olup, hidrojen depolama konusunda pratik kullanıma sahiptir. Ancak havadaki neme karşı kararsız ve hassastır [29].

Sulu bazik NaBH₄ çözeltisi seçilmiş katalizörle temas ettirildiğinde H₂ gazı ve suda çözünebilir NaBO₂ vermek üzere aşağıdaki reaksiyona göre hidrolizlenir.



Bu reaksiyonu cazip hale getiren ürün olarak oluşan hidrojenin yarısının NaBH_4 'den diğer kalan yarısının ise sudan üretilmesidir. Bu reaksiyona göre su, reaksiyona giren bileşiklerden biri olduğu için bir bakıma kimyasal olarak sudan enerji elde etmiş oluyoruz.

Bu reaksiyon $\text{pH} < 9$ ' da herhangi bir katalizör olmadan bile düşük bir dönüşüm verimiyle oluşur. Bununla beraber NaBH_4 çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere NaOH eklenir. H_2 üretiminde katalizli bir reaksiyon kullanmanın amacı bazik NaBH_4 çözeltisinde H_2 üretimi, sadece bu çözeltilerin seçili heterojenli katalizörlerle temas ettiği zaman meydana gelmesindedir. Katalizörsüz yüksek pH ' a sahip bazik NaBH_4 çözeltileri hissedilir biçimde H_2 üretmez. Eşitlik 1.1'e göre reaksiyon ekzotermik olup reaksiyonun yürümesi için ayrıca bir enerji vermeye gerek yoktur. Bu reaksiyon tamamen inorganik bileşikler tarafından gerçekleşmekte olup sülfür içermemelidir.

Katalitik olarak NaBH_4 çözeltilerinden H_2 üretimi aşağıdaki avantajları taşır.

1. NaBH_4 çözeltileri yanmaz.
2. NaBH_4 çözeltileri havada aylarca kararlıdır.
3. H_2 üretimi sadece seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşir.
4. H_2 yanında oluşan diğer ürünler sadece su buharıdır.
5. Reaksiyon ürünleri çevresel olarak güvenlidir.
6. H_2 üretim hızı kolaylıkla kontrol edilebilir.
7. Volumetrik ve gravimetrik H_2 kapasite verimi yüksektir.
8. Reaksiyon ürünleri geri dönüşümlüdür.
9. H_2 üretimi $0\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bile gerçekleşir [30].

3.1.3.2. Sodyum borhidrür çözeltileri ve katalizörler

Oda sıcaklığında NaBH_4 ve H_2O hidroliziyle teorik olarak elde edilmesi beklenen H_2 miktarının sadece küçük bir yüzdesi elde edilebilir. Ancak hidroliz katalizör kullanılarak artırılır. Bu amaçla çeşitli katalizörler kullanılmıştır. Bunlar metal hidrürler, kolloidal platin, aktif karbon, florinatlı Mg bazlı hidrürler [31] Ru kaplı anyon değişim reçineleri [30], Kobalt-Nikel karışımları [29], Nikel borürlerdir

[32]. Farklı yöntemlerle sentezlenen Pt-TiO₂ katalizörleri kullanılarak NaBH₄' de H₂ üretim hızı ve miktarı kıyaslanmış ve bu metodlardan süper kritik metod kullanılarak sentezlenen Pt-TiO₂ katalizörü ile elde edilen üretim hızı ve miktarı, diğer bir yöntem olan konvensiyonel emdirme metodu kullanılarak sentezlenen Pt-TiO₂ katalizöründen daha fazla olduğu bulunmuştur. Farklı yöntemlerle elde edilen aynı katalizörlerin kullanımıyla NaBH₄' de H₂ üretiminde elde edilen sonuçlar şu şekildedir. Katalizör kullanılmadan yapılan denemede yaklaşık % 7' lik bir dönüşüm (H₂ oluşumu) söz konusuken, konvensiyonel metoduyla hazırlanmış ağırlıkça % 1.5 Pt içeren Pt-TiO₂ katalizörüyle yapılan denemede %30' luk bir dönüşüm, süper kritik metodla hazırlanmış % 3.1 Pt içerikli Pt-TiO₂ katalizörüyle yapılan denemede %93-94' lük bir dönüşümün olduğu ortaya konmuştur.

Bu açıklamalara göre hidrojen üretim hızını hem metalin hem de metal oksidin etkilediği ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle süper kritik metotla sentezlenen TiO₂ üzerinde farklı metaller için elde edilen hidrojen üretim hızlarına göre Pt metali en yüksek hidrojen üretim hızını göstermiştir. Farklı metal oksitlerin hidrojen üretim hızlarına etkisi kıyaslandığında ise Li-CoO₂ kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızının diğer metal oksitlerle elde edileninkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Konvensiyonel metotla hazırlanan Pt-LiCoO₂ katalizörü süper kritik metotla hazırlanan Pt-CoO katalizörüyle yaklaşık aynı değerde hidrojen üretim hızı göstermektedir bu katalizörle elde edilen H₂ miktarı stokiyometrik değer %100' üdür [33].

3.1.3.3. Sodyum borhidrürde hidrojen üretiminde kullanılan diğer önemli katalizörler

NaBH₄' ün hidrolizinde geniş spesifik yüzey alanlı kobalt tozu ve ince telli Ni tozu pasta metoduyla hazırlanıp H₂ elde etmede kullanılmıştır. Bu metotta bağ yapıcı materyal olarak % 60'lık politetrafloroetilen (PTFE) yada stilen-bütadien-plastik(SBR) kullanılmıştır. Böylece hazırlanan SBR' li ince telli Ni ve PTFE'li ince telli Ni katalizörlerinden SBR' li telli Ni katalizörü diğer katalizörden daha etkilidir. Çünkü SBR hidrofilik özelliktedir ve NaBH₄ molekülleri katalizörün reaktif sitelerine kolaylıkla ulaşır; oysa PTFE hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu nedenle

NaBH₄'ün katalizördeki reaktif sitelerine sızmasını engeller. SBR' nin fraksiyonu arttıkça yapılan çalışmalarda H₂ üretim hızının azaldığı ortaya konulmuştur. Çünkü uygulama esnasında aktif materyalin substrattan ayrılması söz konusudur [29].

NaBH₄ hidrolizinde üstün katalitik etkiye sahip kobalt da çok etkin bir rol alır. Bu nedenle ağırlıkça %0-40 aralığında değişen ince telli Ni içerikli kobalt katalizör elektrodu ile elde edilen H₂ üretim hızı incelendiğinde ince telli Ni içeriği arttıkça maksimum H₂ üretim hızı da artmakta ve %20 ince telli Ni içerikli kobalt tozu katalizörüyle 89 ml/sn' lik bir maksimum hıza erişilmektedir. Ancak % 20 den daha yüksek içerikte ise hız azalmaktadır [34].

Bor hidritten hidrojen eldesinde kullanılan diğer bir katalizör ise Ni_xB' dir. 80°C' de hava ortamında kurutulan Ni_xB sadece %20 ml/sn' lik bir hidrojen üretim hızı gösterirken; 150 °C' de vakumda işlenen nikel borür 70 ml/sn' lik bir hidrojen hızı sergilemiştir [29]. Katalitik aktiflik katalizörün hazırlanma işlemlerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

NaBH₄' ün hidrolizinde kullanılan katalizörlerden biri de Ru destekli iyon değişim reçine tanecikleridir [30]. Bu katalizörün hazırlanması 2 adımda gerçekleşir 1. adım iyon değişimini içerir. RuCl₃-3H₂O deiyonize suda çözülüp HCl ile asitlendirilir. Böylece RuCl₃, RuCl₆³⁻ kompleksine dönüşür. Bu çözeltiliye IRA-400 iyon değişim reçine tanecikleri eklenir yıkanır ve 50 °C'de kurutulur. Bu reçinelerin 0.42 mm çaplı olanları yaklaşık 30 m²/gr yüzey alanına sahiptir. Bu çözelti 24 saat normal sıcaklıkta karıştırılır. İkinci adım olan H₃RuCl₆'nın kimyasal olarak indirgenmesi gerçekleştirilir. Böylece hazırlanan katalizör NaBH₄ hidrolizinde kullanılmıştır [30].

NaBH₄ çözeltilerinin katalizör kullanılmadan sudaki iyonlaşma hızı çözeltilerin sıcaklığına ve pH'ına bağlıdır. Bu,

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0,34T - 1,92) \quad (3.26)$$

Burada $t^{1/2}$ NaBH₄ çözeltilisinin yarılanma ömrü, T ise sıcaklıktır (Kelvin). Yarılanma ömrü, çözelti pH'ına ve sıcaklığına bağlıdır. pH =14 ve 25 °C'de yarılanma ömrü 430 günken; seçilmiş bir katalizör ile hidroliz hızı yüksek pH' ta bile

artar. İyon değişim reçine tanecikleriyle (Ru destekli) katalizlenen NaBH₄ çözeltisinden üretilen H₂ hacmi Eşitlik 1.1'e göre teorik değerın %93'ü kadardır.

Ru katalizör destekli anyonik değişim reçine tanecikleri ile üretilen hidrojen hacmi zamanla lineer bir şekilde artmaktadır.

$$\frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{4dt} = k \quad (3.27)$$

k, verilen sıcaklık değeri için reaksiyon hız sabitidir [30]. Hidrojen üretim hızı yaklaşık sabittir ve NaBH₄ miktarından bağımsızdır. Böylece hidrojen üretim hızı sıfırıncı mertebede olup sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Bu tip bir reaksiyonda elektron, BH₄⁻ iyonundan katalizöre aktarılır ve BH₄⁻'deki H⁻ yükseltgenir. Diğer taraftan bu elektron sudaki H⁺'yi indirger ve hidrojen gazı üretilir [18].



3.1.3.4. Hidrojen üretim hızına sodyum hidroksit' in etkisi

Sodyum borhidrürün sulu çözeltisi kendiliğinden hidrolizlenir. Bu hidroliz reaksiyonu büyük oranda sodyum hidroksit eklenmesiyle inhibe edilir. Örneğin; 30 °C'de 12 gün 0.1 M NaOH çözeltisinde kalan NaBH₄ çözeltisinin %31.2'si hidrolizlenirken; aynı şartlar altında 2.5 M NaOH çözeltisindeki NaBH₄ %2.1 hidrolizlenir. Sodyum hidroksit miktarı arttıkça verilen NaBH₄ yüzdesi için H₂ üretim hızı azalmaktadır. Bu da daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonlarında suyun aktifliğinin azalmasından diğer bir ifade ile OH⁻ iyonlarının suyla güçlü kompleks vermesinden kaynaklanır. Böylece NaBH₄ hidrolizi için gereken serbest H₂O miktarı azalır. Bu sodyum hidroksitin gerekmediği anlamına gelmez. Çünkü sodyum hidroksitsiz NaBH₄ çözeltisi yavaş ama devamlı bir şekilde kendi kendine hidroliz olur ve bu yüzden raf ömrü kısılır. Dolayısıyla NaBH₄ çözeltisine küçük bir miktar NaOH katılmalıdır [30]. Nikel borür katalizli reaksiyon ortamında sodyum hidroksit yokken hidrojen üretimi çok ölçülü bir şekilde ilerler ve sodyum hidroksit konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır. Ru katalizli reaksiyonda BH₄⁻ iyonunun

hidroliz hızı sodyum hidroksit konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Bazik çözeltide NaBH_4 'ün yavaş iyonlaşması katalizli BH_4^- hidrolizi için OH^- iyonlarının inhibitör gibi rol oynaması ve proton konsantrasyonunun azalmasından kaynaklanır. Bu etki suyun aktifliğinin azalması ve daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonunda reaksiyon ürünü olan NaBO_2 çözünürlüğünün düşmesi şeklinde yorumlanmıştır [30]. Bu açıklama nikel borür katalizli reaksiyonda gözlenen sodyum hidroksidin hızlandırıcı etkisi için geçerli değildir. Nikel borür katalizli NaBH_4 hidrolizinde muhtemelen OH^- iyonlarıyla nikel borürün yüzey reaksiyonlarının güçleştirildiği farklı bir mekanizma üzerinden ilerler.

NaOH 'ın bu hızlandırıcı etkisi hidrojen jeneratörleri için yararlı olabilir. Hidroliz işleminde su, stokiometrik oranda tüketilir ve NaOH konsantrasyonunda bir artış gözlenir. Eğer H_2 üretim hızı NaOH konsantrasyonu artışıyla azalırsa hidrojen jeneratörlerinin verimi uzun bir reaksiyon boyunca düşer [32].

3.1.3.5. Hidrojenin üretim hızına sodyum borhidrürün konsantrasyonun etkisi

Başlangıç H_2 üretim hızı, NaBH_4 'ün sulu çözeltideki konsantrasyonuna ve katalizör çeşidine bağlı olarak değişir. Ru katalizörü varlığında yapılan deneysel çalışmalarda çözeltideki NaBH_4 yüzdesi arttıkça, başlangıç H_2 üretim hızı artmakta ve %7.5-12.5 NaBH_4 içeren çözelti durumunda bir maksimuma varmaktadır. Daha yüksek NaBH_4 içerikli çözeltilerde ise başlangıç H_2 üretim hızı düşmekte ve % 25 NaBH_4 içeren çözelti ile yapılan deneylerde ise çözeltinin NaOH içeriğine bağlı olarak bir minimum başlangıç H_2 üretim hızına ulaşmaktadır. Daha düşük NaBH_4 içerikli çözeltilerde H_2 başlangıç üretim hızının fazla olmasının nedeni, çözeltinin viskozitesinin ve kütle transferinin düşük olması, daha fazla NaBH_4 ve suyun katalizör yüzeyine temasına izin vermesinden dolayıdır.

3.1.3.6. Hidrojenin üretim hızına sıcaklığın etkisi

Herhangi bir reaksiyonda tüketilen veya üretilen bileşenlerin üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle aktivasyon enerjisinin belirlenmesi gerekir. NaBH_4 eldesinde reaksiyon sıfırıncı mertebede olduğundan hidrojen üretim hızı NaBH_4

konsantrasyonuna bağlı olmayıp sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Dolayısıyla katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değişecektir. NaBH_4 ' de H_2 eldesinde çeşitli katalizörler için H_2 üretiminde gerekli aktivasyon enerjileri şu şekildedir; Ru katalizörü ile 56 kJ/mol' lük [30], nikel borür ile 38 kJ/mol, kobalt ile 75 kJ/mol ve nikel ile 71 kJ/mol değerinde aktivasyon enerjisi hesap edilmiştir [35].

3.1.3.7. Katalizör kinetiği

Eşitlik 3.25' te verilen sodyum borhidrürün hidrolizini ifade eden kinetik eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$-\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = k.[\text{NaBH}_4]^n.[\text{katalizör}]^m.[\text{H}_2\text{O}]^l \quad (3.29)$$

3.29 Eşitliğinde geçen suyun konsantrasyonu genellikle çok fazla miktarlarda kullanıldığı için konsantrasyon değişimi ihmal edilir. Bu nedenle 3.29 eşitliği şu şekli alır;

$$-\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = k'.[\text{NaBH}_4]^n.[\text{katalizör}]^m \quad (3.30)$$

3.30 eşitliğinde üç bilinmeyen (k', m, n) olduğu için bu hali ile çözmek oldukça zordur. Bu eşitliği çözmek için şu yol takip edilir; önce eşit konsantrasyonlarda katalizör $[\text{katalizör}]^m = \text{sbt}$ alınırsa 3.30 Eşitliği;

$$-\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = k'.[\text{NaBH}_4]^n.\text{sbt} = K.[\text{NaBH}_4]^n \quad (3.31)$$

3.31 Eşitliği n.dereceden bir reaksiyon için integre edilirse,

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_{(\text{NaBH}_4)_t}^{n-1}} - \frac{1}{C_{(\text{NaBH}_4)_0}^{n-1}} \right] = K.t \quad (3.32)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte,

$\left[\frac{1}{C_{(NaBH_4)_t}^{n-1}} - \frac{1}{C_{(NaBH_4)_0}^{n-1}} \right]$ 'e karşın t çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden k değeri

bulunur. Katalizörün reaksiyon hızındaki derecesini bulmak için ise farklı katalizör konsantrasyonları için sabit sıcaklıkta çeşitli deneyler yapılır. Bu durumda her bir deneyde elde edilen ve içerisinde katalizör etkinliğinde bulunduğu hız sabitleri, K bulunur. Daha sonra bulunan bu hız sabitleri farklı katalizör konsantrasyonları için aşağıdaki şekilde verilen bir denklemle ifade edilir.

$$K = k' \cdot [katalizör]^n \quad (3.33)$$

Eşitliğinde k' ve n bulunur. 3.33 eşitliğinde bulunan bu değer 3.30 Eşitliğinde yerine konulursa sodyum borhidrürün hidrolizine ait bütün kinetiksel parametreler bulunmuş olunur.

3.1.3.8. Sodyum borhidrür çözeltisinin enerji içeriği

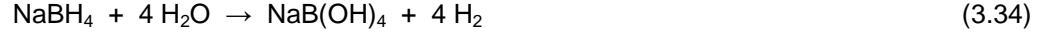
Eşitlik 1.1'e göre %100 H_2 verimi alındığı kabul edilerek her bir mol $NaBH_4$ için 4 mol H_2 üretilir ki; bu da 1 atm ve $25^\circ C$ ' de 98 L H_2 demektir. $NaBH_4$ 'ün %100 çevrilmesi söz konusu olduğunda ise 1 litre %35' lik $NaBH_4$ çözeltisi 9.3 mol $NaBH_4$ eder. Bu 74 gr. H_2 'ye karşılık gelir. Diğer taraftan %35' lik 14.2 kg $NaBH_4$ çözeltisi 1 kg H_2 depolayabilir (13.5 litre çözelti).

3.1.3.9. Sodyum borhidrür çözeltisinin kapasite verimliliği

Temel olarak 5 kg H_2 'nin kriyojenik kaplarda (sıvı fazda), basınç altında ve $NaBH_4$ çözeltisinde saklamak için gerekli hacimsel karşılaştırmaları yapalım. Kriyojenik olarak sıvı H_2 için gerekli net hacim 71 L (sıvı H_2 yoğunluğu 0.07 gr/cm^3) olarak bulunur(bu hacme kabın kendi hacmi dahil değildir). Aynı miktar H_2 'yi 34 MPa basınç altında sıkıştırırsak gerekli hacim yaklaşık 180 L'dir. Oysa 5 kg H_2 elde etmek için %35 lik $NaBH_4$ çözeltisi için gerekli hacim sadece 65 L'dir. Bu da H_2 'nin saklanması için en uygun ve tehlikesiz yöntemin $NaBH_4$ çözeltileri olduğunu ortaya koyar. Böylelikle 74 gr H_2 depolayan %35'lik 1 L $NaBH_4$ çözeltisinin H_2 kapasite verimi yaklaşık %7'dir [30].

3.1.3.10. Maksimum hidrojen depolama kapasitesi

NaBH₄' ün hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyona göre her 1 mol NaBH₄ en az 4 mol suyun OH⁻'ye çevrilmesiyle 4 mol H₂ üretmek için hidroliz olur. Reaksiyonun %100 oluştuğunu kabul edersek, NaBH₄ sistemleri için hidrojen üretim kapasitesi ağırlıkça % 7.3'e ulaşabilir. Maksimum hidrojen depolama % 10 NaOH için % 6.8 ve % 20 NaOH için % 6.3'e erişir. Ayrıca sistemin hidrojen depolama kapasitesi NaBH₄' ün çözünürlüğü ve onun hidroliz ürünleriyle sınırlıdır [32] .

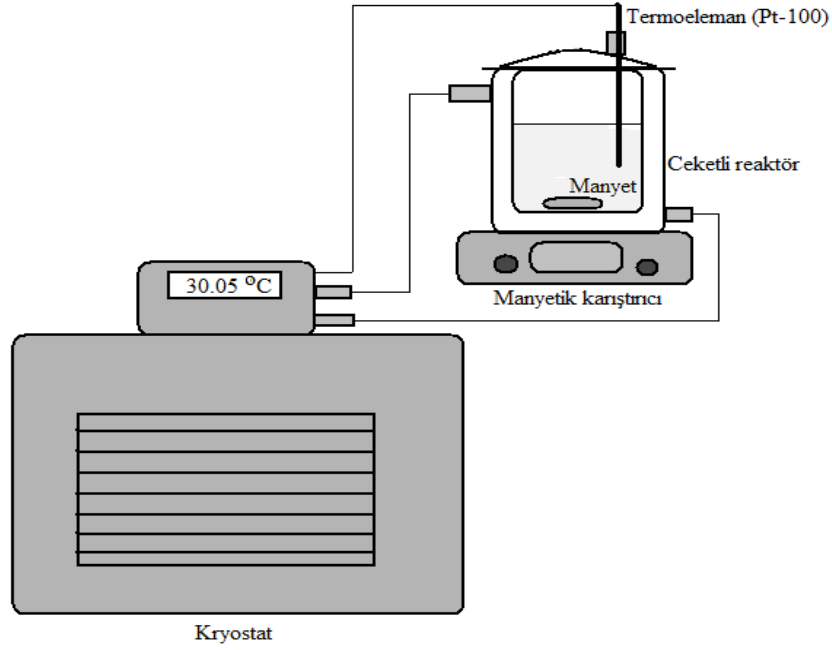
3.1.3.11. Co-B katalizörünün sentezi

Bu çalışmada kullanılan Co-B katalizörü hazırlarken literatürde ifade edildiği gibi şu yol takip edildi; ilk önce 0.4 M 50 mL CoCl₂ ve 0.26 M NaBH₄ 50 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Daha sonra reaksiyonun gerçekleştirileceği düzenek hazırlanarak azot gazı varlığında CoCl₂ çözeltilisinin üzerine NaBH₄ çözeltisi 1-2 saniye içerisinde eklendi. İndirgenme gerçekleştikten sonra Co-B katalizörü, vakum pompası yardımıyla süzildükten sonra 3 kez deiyonize su ile yıkandı ve 2 saat boyunca 110 °C' de etüvde kurutulmaya bırakıldı. Ve en son olarak kurutulan Co-B katalizörünün oksitlenmesini engellemek amacıyla kapalı ortamda muhafaza edilerek deneysel çalışmalarda kullanıma hazır hale getirildi [36].

3.1.4. Metastabil bölge

3.1.4.1 Nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi

Bu çalışmada nükleasyon kinetiğini belirlemek için Şekil 3.2' de verilen sistem kullanıldı.



Şekil 3.2. Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan sistem

Nükleasyon kabı 250 ml hacminde olup deney sırasında içerisine 80 ml doymuş çözelti konuldu. Çözeltideki sıcaklık ayarlaması dış kontrollü bir adet mikroişlemci kontrollü kriyostat kullanılarak yapıldı. Deney boyunca çözeltinin karıştırılması bir manyetik karıştırıcı kullanılarak sabit tutuldu. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltileri hazırlamak için saf su ve analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Deney yapılacak çözeltinin metastabil genişliğini ölçmeye geçmeden önce çözelti doymuşluk sıcaklığının birkaç derece yukarısına ısıtıldı ve daha sonra cam fitrede süzülerek nükleasyon kabına alındı. Nükleasyon kabında bulunan çözeltiliye kriyostat ile farklı soğutma hızları verilerek ilk kristalin gözlemlendiği sıcaklık hem gözlemsel ve hem de iletkenlik değerlerinde bulundu. Çözeltinin doymuşluk sıcaklığı ile ilk nükleasyonun oluştuğu sıcaklık arasındaki fark bize o çözeltinin metastabil bölge genişliğini vermektedir.

Bir sulu çözeltinin metastabil genişliği, deneysel olarak hem izotermal ve hem de politermal olarak belirlenebilir. İzotermal metot farklı doyumlukta bulunan çözeltilerin indüksiyon periyodunu belirleme temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde, belirlenen aşırı doyumluğa hızlı bir şekilde inilir, ilk kristalin görüldüğü an ile aşırı doyumluğun oluşturulduğu zaman periyodu metastabil genişliği olarak belirlenir. Politermal metotta ise doyum çözeltileri farklı soğutma hızlarında soğutularak ilk kristalin görüldüğü sıcaklık ile doyumluk sıcaklığı arasında ki fark o çözeltinin metastabil genişliğini vermektedir. Bu çalışmada politermal metot kullanıldı. Bu nedenle politermal metotta ait deneysel çalışmalarda kullanılan teorik esaslar aşağıda verilmiştir.

Klasik nükleasyon teorileri ile ilişkili olan homojen nükleasyon hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [37,38].

$$J = K_n \cdot \Delta C_{\max}^n \quad (3.35)$$

Burada J nükleasyon hızı, K_n , nükleasyon hız sabiti ve ΔC_{\max} maksimum aşırı doyumluk veya metastabil bölge genişliğini göstermektedir. n ise nükleasyon hız mertebesini göstermektedir. ΔC_{\max} aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dC^*}{dT} \right) \cdot \Delta T_{\max} \quad (3.36)$$

Aşırı doyumluğun soğutma ile verildiği düşünülecek olunursa nükleasyon hızı,

$$J = -\beta \cdot \frac{dC^*}{dT} \quad (3.37)$$

Şeklinde yazılabilir. Eşitlik 3.35-3.37 birleştirilirse, soğutma hızı ile maksimum aşırı doyumluk arasında aşağıdaki lineer denklem elde edilir.

$$\ln \Delta T_{\max} = \frac{1-n}{n} \ln \left(\frac{dC_{eq}^*}{dT} \right) - \frac{1}{n} \ln(K_n) - \frac{1}{n} \ln(-\beta) \quad (3.38)$$

Eşitlik 3.38 aşağıdaki doğru denklemi formundadır.

$$Y = A + Bx \quad (3.39)$$

Burada $x = \ln(-\beta)$ ve $Y = \ln(\Delta T_{\max})$

K ve n nükleasyon parametreleri eşitlik 3.39' da geçen sabitlerin korelasyonu ile belirlenir.

$$n = \frac{1}{B} \quad (3.40)$$

$$K_n = (1-n) \ln\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right) - An \quad (3.41)$$

Eşitlik 3.41'de, $\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right)$ çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi, çözünürlükle sıcaklık arasında ki ilişki bir polinom denklemle ifade edilerek bulunur. Klasik nükleasyon teorisine göre, aşırı doymun bir çözeltilde bir nükle oluşturmak için gerekli serbest enerji aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.42)$$

Burada ΔG_v , birim hacme düşen enerji değişimi, r nükle çapı, γ nükle ile çözeltil arasındaki yüzey gerilimi. Eşitlik 3.42' de, sağ tarafta bulunan iki terim farklı işaretler içermekte olup iki terim de r 'nin fonksiyonudur. Bu nedenle ΔG , oluşum enerjisi, $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ olduğu bir maksimumdan geçmek zorundadır. Bu nedenle kritik nükleinin çapı (r^*) aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.43)$$

Bu eşitlikte geçen ΔG_v

$$\Delta G_v = -\frac{kT \ln(S)}{v} \quad (3.44)$$

şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmektedir. Bu eşitliklerde geçen aşırı doyumluk, $S = \frac{C}{C^*}$ şeklinde ifade edilmekte olup C^* denge konsantrasyonunu, C ise gerçek konsantrasyonunu, v molar kristal hacmini ve k ise Boltzman sabitini göstermektedir.

Kritik serbest enerji,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.45)$$

Kritik nükleilerin molekül sayısı aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [23].

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3v} \quad (3.46)$$

Nükleasyon hızı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [24].

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{kT \cdot \Delta G_v^2}\right) \quad (3.47)$$

Eşitlik 3.47 aşağıdaki şekilde lineerleştirilirse,

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (3.48)$$

Eşitlik 3.48' de, $\frac{1}{\ln(S)^2}$ ' ye karşı $\ln(\tau)$ grafiği çizilirse, A ve γ değerleri, elde edilen

doğrunun eğiminden ve kayımından bulunur.

3.1.4.2. İndüksiyon periyodu

Aşırı doyumluğun ilk oluşturulduğu an ile kristallerin gözlenebildiği an arasında geçen süreye indüksiyon periyodu denir. İndüksiyon periyodu aşırı doyumluk derecesine, karıştırma hızına, safsızlıklara ve viskoziteye bağlı olarak değişim gösterir. Aşırı doyum bir çözeltilde indüksiyon periyodu, klasik homojen nükleasyon teorisinde ifade edildiği gibi anlık olarak meydana gelmemekte ve farklı

adımlar üzerinde yürümektedir. Aşırı doyumluğa bağlı olarak indüksiyon periyodunun ölçülmesi, kristalizasyon kinetiğinin ve mekanizmasının yorumlanmasında yardımcı olabilir. İndüksiyon periyodu temel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır.

$$t_{in}=t_n + t_g \quad (3.49)$$

Eşitlik 3.49' da geçen t_{in} , indüksiyon periyodu, t_n stabil nükleilerin oluşması için geçen zamanı ve t_g ' de oluşan stabil nükleilerin ölçülebilecek boyuta kadar büyümesi için geçen süreyi göstermektedir. Nükleilerin ilk oluştuğu zamanı gösteren t_n ' nin ölçümü oldukça zor olmakla birlikte bu periyodun bir sistemde ardışık olarak ölçülen aşırı doyumluk değişimi üzerinde bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zor. Bu durum sadece kararsız şartların olmadığı, sistemin hızlı bir şekilde kararlı şartlara ulaştığı durumlar için geçerlidir. Ortalama bir viskozite ve aşırı doyumluğa sahip sulu elektrolitik bir çözeltide kararlı şartlar hızlı bir şekilde sağlandığından dolayı stabil nükleilerin oluşması sırasında çözeltideki konsantrasyon değişimine sebep olmadığı sonucuna varılmıştır [43,44]. Fakat bütün bunlara rağmen kararsız şartlardaki nükleasyon periyodunun ihmal edilmemesi durumunda, kararsız şartlardaki nükleasyon periyodu toplam indüksiyon periyoduna dahil edilir

3.1.5 Difüzyon katsayısı

Deneysel çalışmalarda kullanılan maddelerin difüzyon katsayısı belirlemek için bir çok araştırmacı tarafında kullanılan diyafram-hücre metodu kullanıldı [39-41]. Difüzyon katsayısını diyafram metot ile belirlemek için öncelikle kullanılan hücrenin, hücre sabitinin belirlenmesi gerekir. Diyafram hücre metodunda integral difüzyon katsayısı, aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [39-41];

$$\bar{D} = -\frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right] \quad (3.50)$$

3.50 nolu eşitlikten geçen \bar{D} , diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı, β ise hücre sabitini göstermekte olup, genellikle potasyum klorür gibi difüzyon katsayısı bilinen maddeler kullanılarak belirlenir. Literatürde karıştırma hızı için

farklı değerler kullanılmıştır. Stokes [39], 25 rpm in üstündeki bir karıştırma hızının yeterli olduğunu ifade etmiştir.

Eşitlik 3.50' ye göre önce kendi sistemimizde 0.5 N KCl çözeltisi kullanılarak zamana bağlı olarak elde edilen her iki hücre bileşimi için $Ln \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right]$ karşın zaman grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kayımında hücre sabiti ve potasyum klorürün diyafram hücre katsayısı için integral difüzyon katsayısı bulunur. Potasyum klorür için bulunan bu hücre sabiti sabit olup bizim madde içinde geçerli olacağında aynı şekilde farklı konsantrasyonlarda alt hücreye konulan sodyum metaborat tetrahidratın farklı konsantrasyonları ve üst hücreye konulan saf suya difüzyon olan miktarı zamana bağlı olarak numune alınarak belirlenir. $Ln \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right]$ karşın zaman grafiği çizildiğinde elde edilen eğimde sodyum metaboratın her bir başlangıç konsantrasyonu için diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı belirlenir. Fakat hücrenin üst kısmında başlangıçta sodyum metaborat tetrahidrat konsantrasyonu sıfır olduğunda, sıfır ile C konsantrasyonu arasında ortalama difüzyon katsayısını, D' yi tanımlayan yeni bir terim tanımlanır bu da \bar{D}^o olup, [41,42] aşağıdaki gibi tanımlanır.

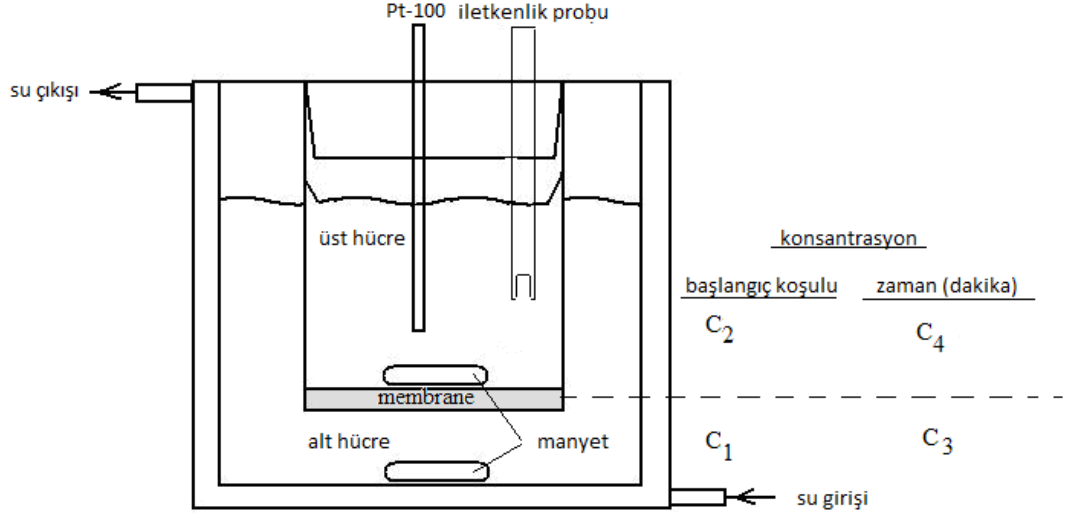
$$\bar{D}^o (c_1^m) = \bar{D} - (c_u^m / c_1^m)(\bar{D} - \bar{D}^o (c_u^m)) \quad (3.51)$$

Buradan geçen $c_1^m = (c_1 + c_3)/2$ ve $c_u^m = (c_2 + c_4)/2$ şeklinde tanımlanır ve bu eşitlik bize ortalama bir konsantrasyon için integral difüzyon katsayısının hesaplanmasına olanak tanır. Diferansiyel difüzyon katsayısı ile integral difüzyon katsayısı arasında aşağıdaki gibi bir eşitlik tanımlanmıştır.

$$D = \bar{D}^o + c(d\bar{D}^o / dc) \quad (3.52)$$

Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekilde görüleceği difüzyon sistemi iki kısımda oluşmakta, bunlardan alt kısımda istenen konsantrasyonda sodyum tetraborat çözeltisi konulmakta ve üst kısımda ise saf su konulmaktadır. Arada ise geçirgen bir zar bulunmakta ve her iki kısımda çözelti olup

sıcaklık dengesi bir kriyostat ile sağlanmaktadır. Sistemin sıcaklığı üst hücreye konulan bir Pt-100 termo elemanı 0.01 °C hassasiyetle kontrol edilmektedir. Deneyde numune almak gerektiğinde üst hücrede bulunan bir otomatik pipet ucu daldırılarak çekilmekte ve hemen analize gönderilmektedir.



Şekil 3.3 Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem

4. ARASTIRMA BULGULARI VE TARTISMA

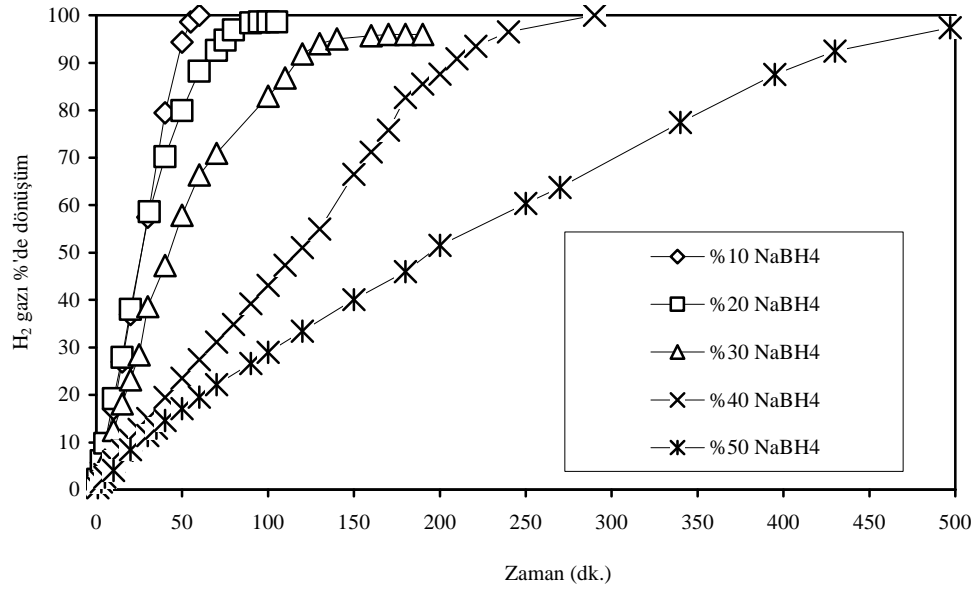
4.1. Katalizör Çalışmaları

4.1.1. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin kinetiksel çalışması

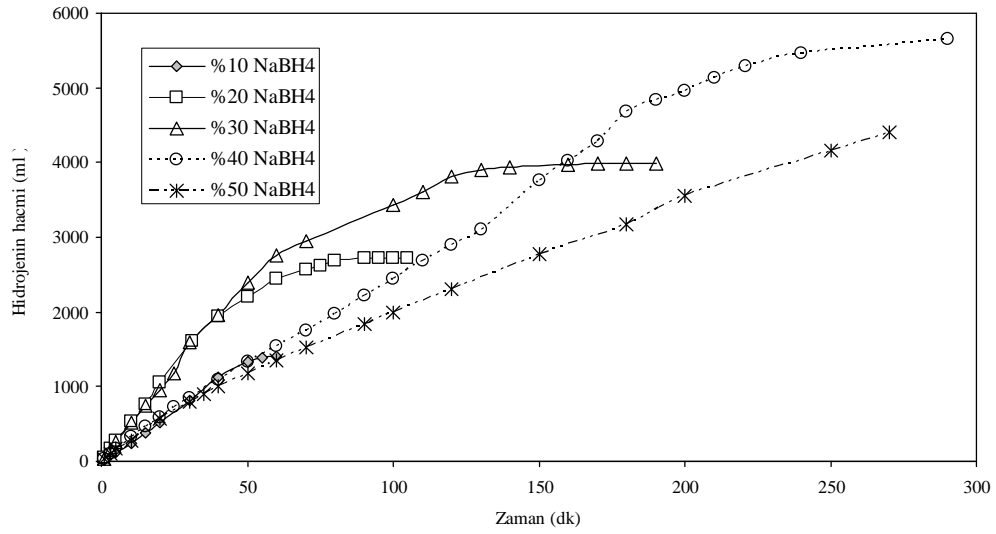
Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin kapasitesini etkileyen temel sınırlayıcılardan biri olarak çözelti ortamında sodyum metaboratın varlığı olduğu daha önceden ifade edilmişti. Bu amaçla sodyum metaborat tetrahidratın 30 °C'deki doygun çözeltisine %10 ile %50 arasındaki farklı konsantrasyonlarda sodyum borhidrürün Co-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen hacmi çözelti ortamında %5 NaOH varlığında zamana bağlı olarak ölçüldü ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi sodyum borhidrürün zamanla bozunması çözelti ortamındaki sodyum borhidrür konsantrasyonu arttıkça dönüşümün tamamlanması daha uzun süre almaktadır. Bunun muhtemel nedeni ise çözelti ortamında yüksek konsantrasyonlarda sodyum borhidrür varlığında ortamda bulunan serbest suyun bir kısmının sodyum metaborat tarafından kristal yapısına alınarak sodyum metaborat tetrahidratın çökmesi ve kalan suyun bir kısmının ise reaksiyon sonucu tüketilmesi sebebi ile ortamdaki serbest suyun oldukça azalması ve reaksiyonun su kontrollü hale gelmesidir. Bu davranışı daha iyi açıklayabilmek için Şekil 2'de verilen farklı konsantrasyonlarda sodyum borhidrür varlığında oluşan hidrojenin zamanla değişiminin incelenmesi yerinde olur. Şekilde görüleceği gibi çözeltideki sodyum borhidrür miktarı %30 değerine kadar, çözeltideki sodyum borhidrür konsantrasyonu arttıkça oluşan hidrojen hacmi de ona bağlı olarak artmakta fakat daha yüksek konsantrasyonlarda sodyum borhidrür içeren çözeltilerde ise çözeltideki NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidrojen üretim hızı da azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni iki sebepten olabilir. Birincisi çözelti ortamında NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça oluşan sodyum metaborat artmakta ve aşırı doygunluk değerini geçerek katalizör yüzeyine çökmektedir. Bu nedenle katalizörün aktivitesini düşürmektedir. İkinci bir nedeni ise çözelti ortamında suyun azalması sonucu

sodyum borhidrür reaksiyona kolaylıkla girebileceği serbest su moleküllerinin azalması ve reaksiyonun su kontrollü hale gelmesidir.

Şekil 4.2' den çıkarılabilecek diğer bir sonuç ise % 30' dan daha yüksek konsantrasyonlarda NaBH_4 içeren çözeltilerin hidrolizi ile oluşan sodyum metaborat ortamdaki katalizörü etkileyerek inaktivite ettiği belirlendi. % 10-%30 NaBH_4 içeren çözeltilerde ortamlarda çok az da olsa sodyum metaborat çökmekte fakat bu daha yüksek konsantrasyonlarda NaBH_4 içeren çözeltiler kadar olumsuz sonuca neden olmamaktadır. %20-%30 sodyum borhidrür içeren çözeltilerde az da olsa sodyum metaborat çökmesinin nedeni çözeltinin zaten başlangıçta sodyum metaboratça doymuş olmasından kaynaklanmaktadır.



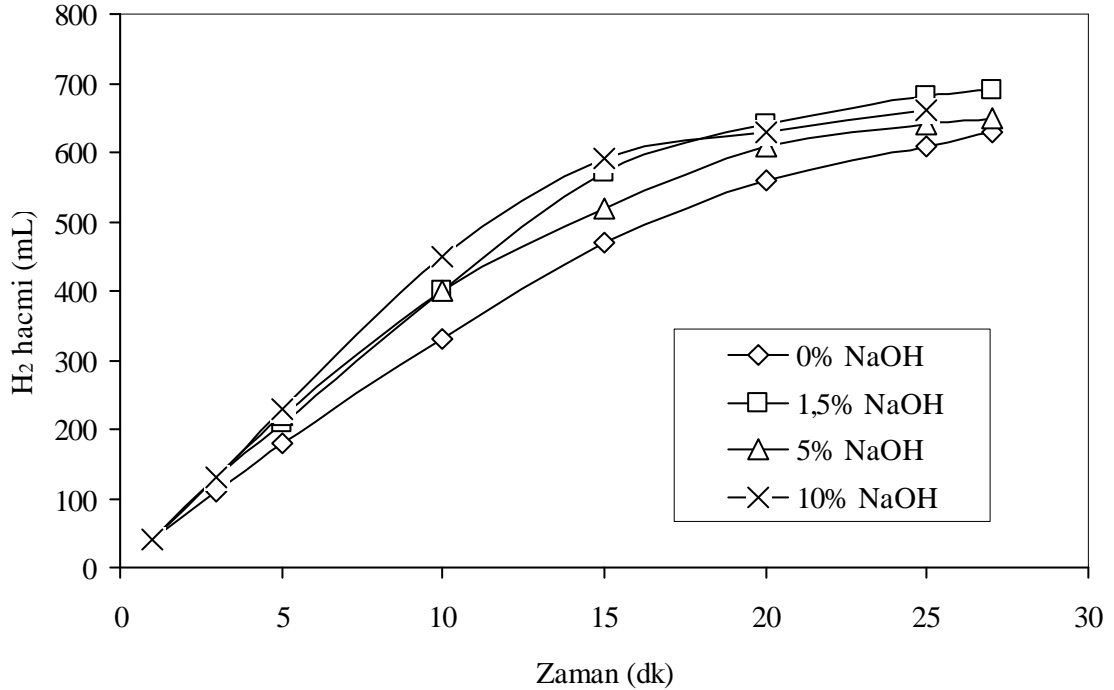
Şekil 4.1. 30 °C de doymuş sodyum metaborat çözeltisinde bulunan farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidrürün Co-B katalizör varlığında hidrolizinin zamanla yüzde dönüşümü. ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $V_{\text{çöz.}}=5$ mL, %5 NaOH)



Şekil 4.2. 30 °C'de doymuş sodyum metaborat çözeltisinde bulunan farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidürün Co-B katalizör varlığında oluşan hidrojen hacminin zamanla değişimi. ($m_{kat}=50$ mg, $V_{çöz.}=5$ mL, % 5 NaOH)

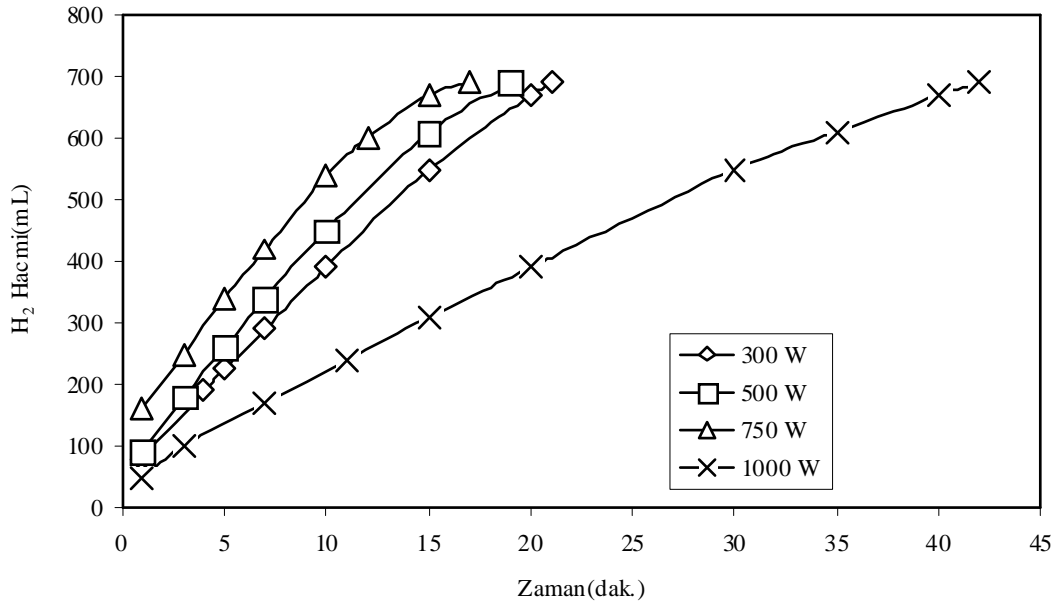
Sodyum borhidürden hidrojen üretimini kontrol eden iki temel önemli faktör vardır. Bunlardan birincisi ortamdaki oluşan sodyum metaborat konsantrasyonu diğeri ise kullanılan katalizördür. Birçok çalışmada da ifade edildiği gibi sodyum borhidürden hidrojen üretimi katalizör kontrollü bir reaksiyondur [45-49]. Bu nedenle ekonomik ve yeni katalizörlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bazı sistemlerde ortamda çöken sodyum metaborat ile sodyum borhidürün bulunduğu bölmeler birbirinden ayrılarak sodyum metaboratın olumsuz etkileri ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Fakat bu reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için katalizörün önemi ön plana çıkmaktadır. Çalışmanın bu kısmında eskiden beri kullanılan Co-B katalizörünün katalitik etkinliği artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda literatürde daha önceden üretim yöntemi verilen Co-B katalizörü üretilmiştir [36]. Bu katalizörün aktivitesi sodyum borhidür çözeltilerinin stabilitesini sağlayan farklı konsantrasyonlardaki NaOH varlığında 30 °C'de, % 2.5 NaBH₄ çözeltisinde 25 mg Co-B katalizörü kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi farklı konsantrasyonlarda NaOH içeren çözeltilerden katalitik etki ile elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişiminde %10 NaOH varlığında en iyi verim elde edilmekte fakat %1.5 NaOH varlığında ise dönüşüm daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki adımlarında %1.5 NaOH içeren çözelti gerek çözeltideki safsızlığı

arttırmamak ve gerekse de çözeltinin kütlesini daha fazla arttırmamak amacıyla kullanıldı.



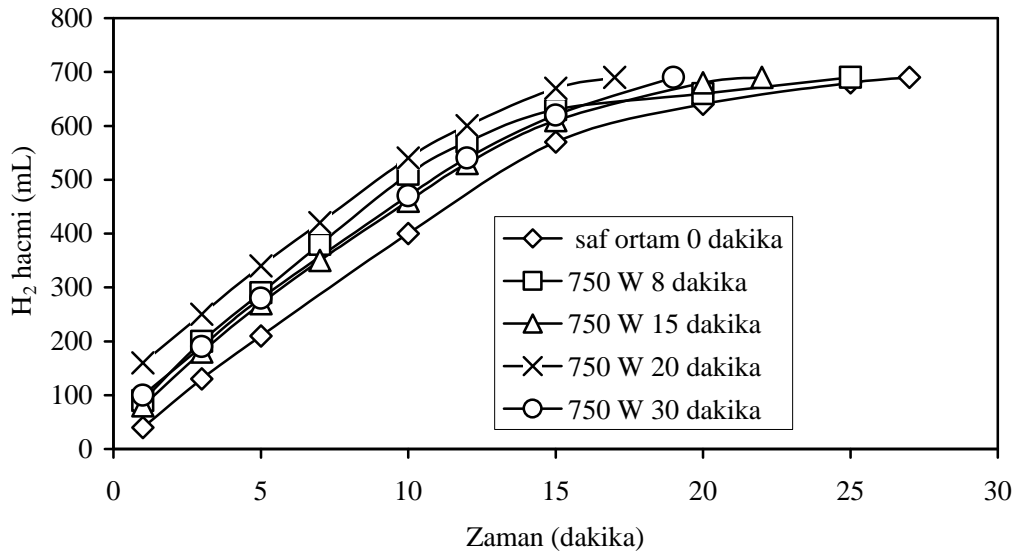
Şekil 4.3. %2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin farklı sodyum hidroksit konsantrasyonları varlığında hidrolizinin zamanla değişimi. (T=30 °C, V_{çöz}=5mL, m_{kat}=25 mg Co-B)

Daha önceden literatürde verilen bilgiler ışığında üretilen Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini arttırmak için bu çalışmada mikrodalga sistemi kullanıldı [50]. Bu amaçla azot ortamında mikrodalga ortamına konulan katalizöre 300, 500, 750 ve 1000 W güç uygulanarak 20 dakika boyunca mikrodalgaya tabi tutuldu. Bu şekilde elde edilen Co-B katalizörünün 25 mg'ı, %2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin 30 °C'deki hidrolizinde kullanıldı ve reaksiyon sonucu elde edilen hidrojenin zamanla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. %2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin farklı mikrodalga güçlerine tabi tutulan Co-B katalizör varlığında hidrolizinin zamanla değişimi. (T=30 °C, m_{kat}=25 mg, V_{çöz}=5 mL, %NaOH=1.5)

Şekilde görüleceği gibi mikrodalğanın 300 W ile 750 W arasında güçlerin uygulamasında katalizörün etkinliği uygulanan güce bağlı olarak artmakta fakat 1000 W' ta ise beklenenin tam tersine katalitik etki azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni katalizör yüzeyine yüksek güçlerde mikrodalga uygulandığında, katalizör yüzeyinde iç çökmeler yapması ve aktif yüzeylerin azalmasına sebep olmasıdır. Aynı şekilde mikrodalgada katalizör yüzeyini etkileyecek diğer bir faktör ise katalizörün mikrodalgaya tabi tutulma süresidir. Şekil 4.4'te görüleceği gibi en uygun mikrodalga güç değeri 750 W'tır. Bu güç değeri sabit tutularak aynı şekilde azot ortamında Co-B katalizörü 8, 15, 20 ve 30 dakika mikrodalgaya tabi tutulmuştur. Elde edilen bu katalizörler %2.5 NaBH₄ içeren çözeltilerin hidrolizinde kullanıldığında elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir.

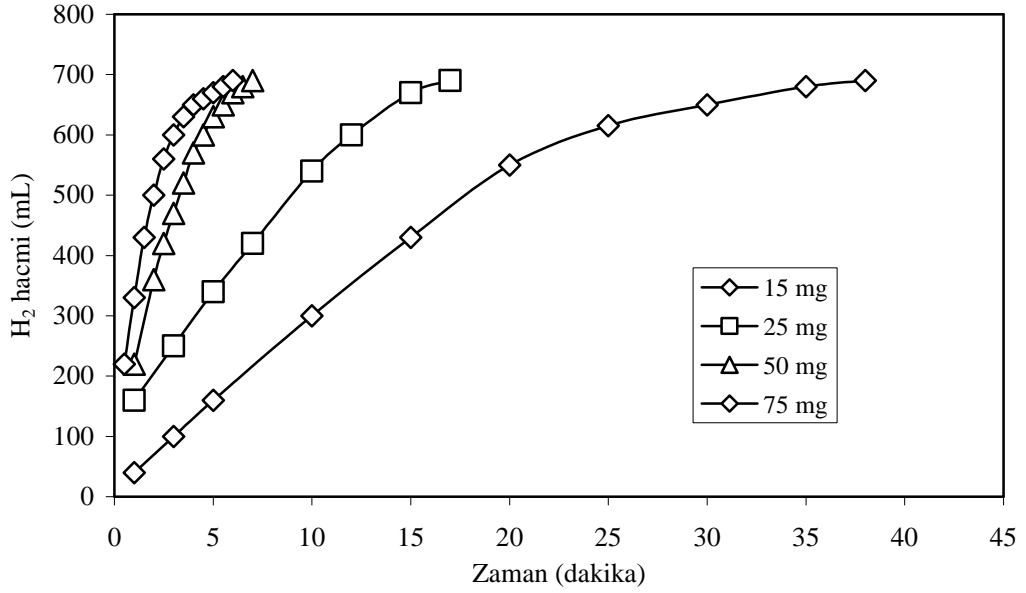


Şekil 4.5. %2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin 750 W mikro-dalga gücünde farklı sürelerde sabit tutularak Co-B katalizörü varlığında hidrolizinin zamanla değişimi (T=30 °C, mkat=25 mg, Vçöz=5mL, %NaOH=1.5)

Şekilde görüldüğü gibi 0-20 dakika arasında 750 W mikrodalgaya tabi tutulan Co-B katalizörünün katalitik etkisi uygulama zamanının artmasıyla artmakta fakat 30. dakika uygulama süresinde katalitik etki 8 dakikadaki uygulamanın altına kadar düşmektedir. Mikrodalgaya tabi tutulmamış katalizör varlığı durumunda elde edilen hidrojen üretim hızı daha yavaş ve hidrolizin tamamlanması için gerekli süre 27-28 dakikadır. Oysa 750 W 20 dakika boyunca mikrodalgaya tabi tutulmuş Co-B katalizör varlığında aynı reaksiyon 15 ile 17 dakika arasında sonlandırdığı Şekil 4.5'te görülebilir. Sonuç olarak deneysel çalışmalarda bu aşamasından sonra kullanılacak olan Co-B katalizörü için 750 W güce sahip mikrodalgaya 20 dakika boyunca tabi tutulması ergonomik şartlar olarak belirlendi.

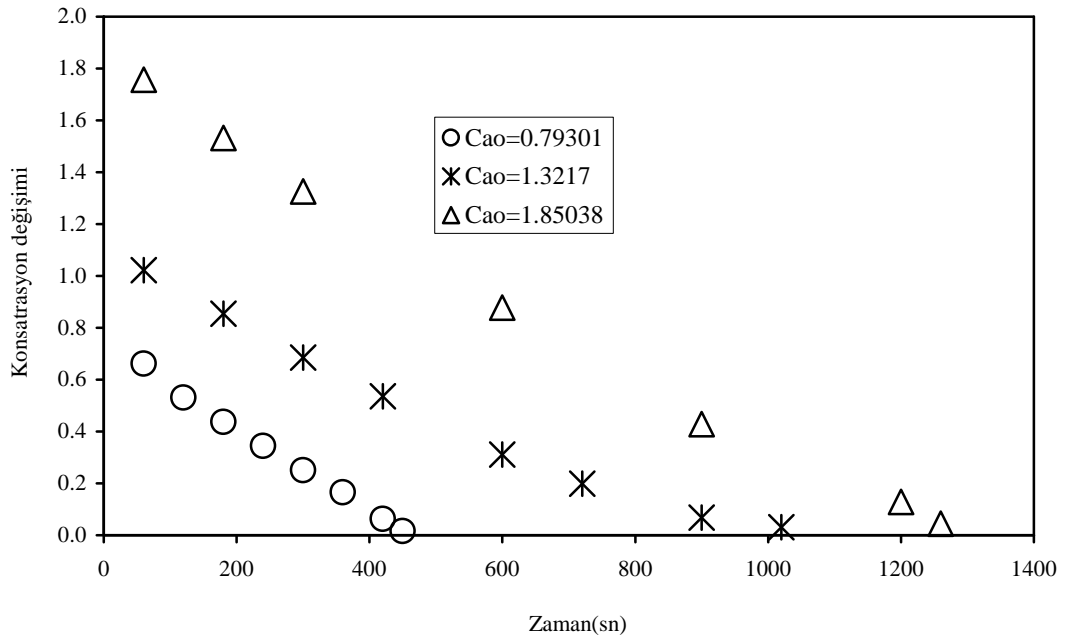
Daha öncede de ifade edildiği gibi sodyum borhidrürün hidrolizi katalizör kontrollü bir reaksiyondur. Şekil 4.6'da bu amaçla daha önceden belirlenen optimum mikrodalga şartlarında hazırlanan farklı miktarlarda Co-B katalizörleri kullanılarak sodyum borhidrürden hidrojen üretimine yönelik reaksiyonun yürüyüşü çıkan hidrojen gazının hacminin zamanla değişimi takip edilerek belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında katalizör miktarı arttıkça katalitik aktif yüzey artacağı için hidrojen üretim hızı da buna bağlı olarak artmaktadır. 15 mg Co-B katalizörü varlığında reaksiyon 38 dakika civarında

tamamlanırken çözeltiler ortamındaki katalizör miktarı 75 mg olduğu durumda ise aynı reaksiyon 5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmaktadır. Reaksiyonun daha kolay incelenmesi ve davranışının net olarak görülebilmesi için katalizör ile ilgili çalışmaların bundan sonraki aşamalarında 25 mg kullanılmıştır.



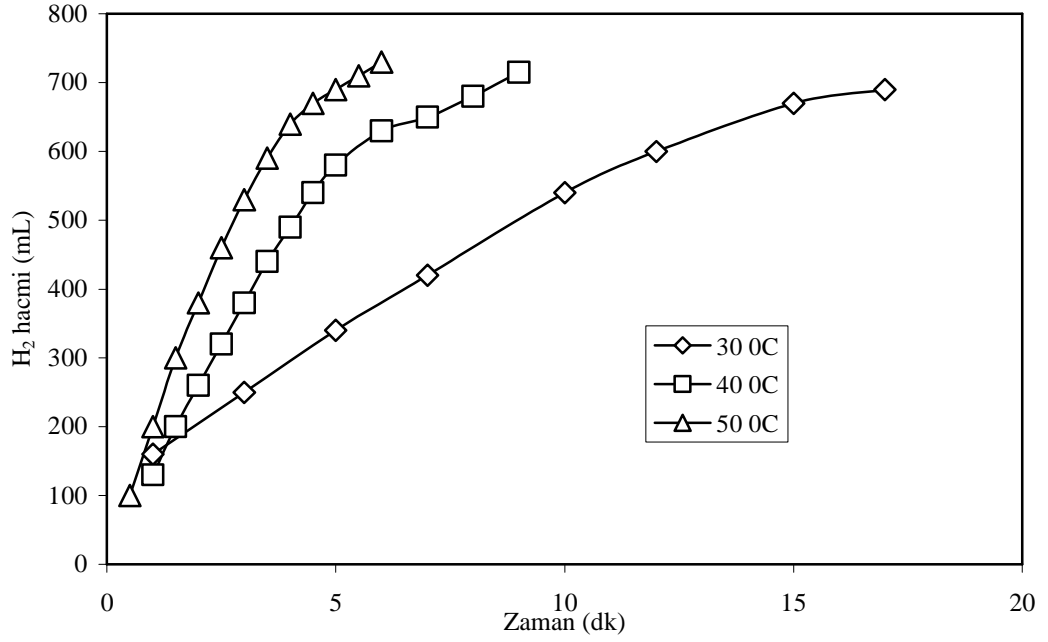
Şekil 4.6. 20 dakika boyunca 750W mikrodalga gücüne tabi tutulmuş Co-B katalizörünün farklı miktarlarının sodyum borhidrürün hidrolizine etkisi. (%2.5 NaBH₄, Vçöz=5 mL, T=30 °C, %NaOH=1.5)

Sodyum borhidrürde katalizör varlığında hidrojen üretimine etki eden faktörlerden bir tanesi de çözeltiler ortamındaki sodyum borhidrür konsantrasyonudur. Şekil 4.7'de 3 farklı başlangıç sodyum borhidrür konsantrasyonu için 25 mg katalizör varlığında sodyum borhidrür konsantrasyonlarında azalmanın zamanla değişimi verilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda sodyum borhidrür içeren çözeltilerdeki bozunma daha kısa sürede sonlanırken yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerde ise daha uzun sürede sonlanmaktadır. Fakat her üç konsantrasyon için de elde edilen eğriler birbirine paralellik göstermektedir. Şekil 4.7'de konsantrasyonun zamanla değişimi düşük konsantrasyonlarda ise bu davranış doğrusallıkla sapmaktadır. Bu nedenle reaksiyon hızının sodyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı olan derecesinin 0. dereceden farklı olduğu ve aynı zamanda Şekil 4.6'ya göre reaksiyonu katalizör miktarına bağlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7.. Farklı konsantrasyonlarda sodyum borhidrür hidrolizinin Co-B katalizörü

Sodyum borhidrürden Co-B katalizörü varlığında etkileyen diğer parametre ise sıcaklıktır. % 2.5 NaBH₄ içeren çözeltinin 25 mg Co-B katalizörü varlığında 30, 40 ve 50 °C'lerdeki bozunma sonucu çıkan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekildeki davranışa bakılacak olursa sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızı da artmakta buna bağlı olarak üretilen hidrojen hacmi de artmakta ve aynı zamanda reaksiyonun tamamlanma süresi daha da kısalmaktadır. Bu da beklenen bir durum olup aynı reaksiyon 30 °C'de 18 dakikada tamamlanırken 50 °C'de ise 6 dakikada gibi kısa bir süre tamamlanmaktadır.

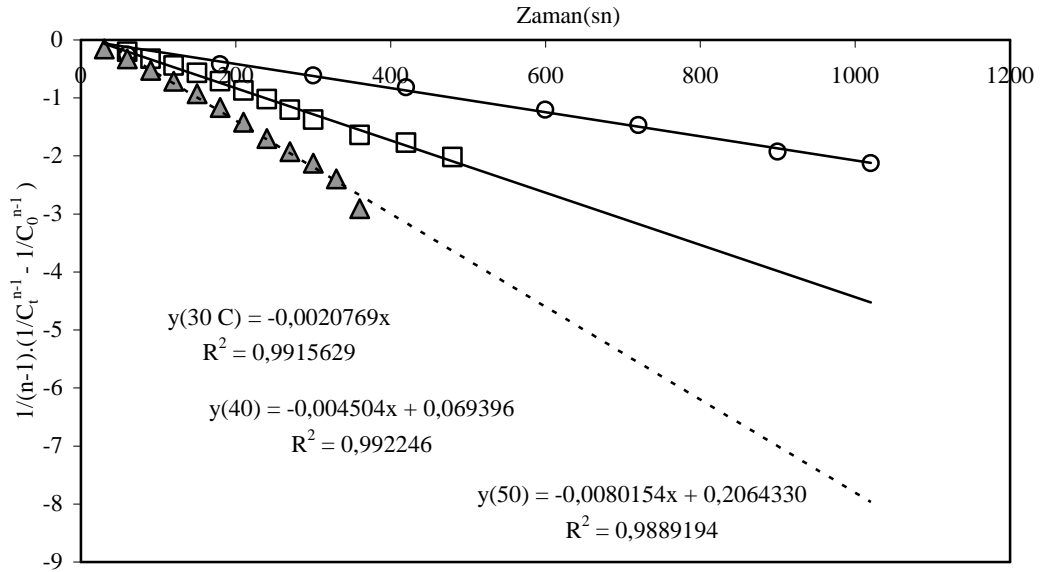


Şekil 4.8. 20 dakika boyunca 750W mikrodalga gücüne tabi tutulmuş Co-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün hidrolizine etkisinin zamanla değişimi. (%2.5 NaBH₄, Vçöz=5mL, mkat=25 mg, %NaOH=1.5)

Katalizörlerle ilgili kinetiksel parametreler bulunurken yani Eşitlik 3.30'daki k' , n , m ve reaksiyona ait aktivasyon enerjisini bulmak için katalizör kinetiği kısmı açıklanan yöntem takip edildi. Bu amaçla öncelikle Eşitlik 3.31'de geçen reaksiyon hızının NaBH₄'ün konsantrasyonuna bağlılık derecesi ve hız sabitinin belirlenmesi amaçlandı Eşitlik 3.32'de verilen denkleme göre;

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_{(NaBH_4)_t}^{n-1}} - \frac{1}{C_{(NaBH_4)_0}^{n-1}} \right]$$

'e karşın t grafiği çizildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu grafiklerde reaksiyon mertebesi n deneme yanılma yöntemi ile değeri 0.75 bulundu ve bu değer en yüksek regrasyon katsayısını veren değer olarak seçildi. Şekilde görüldüğü gibi regrasyon katsayısı bütün denklemlerde 0.99 ve üzeridir. Bu da tahmin edilen yaklaşımın iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Co-B karalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda hidrolizi incelenen sodyum borhidrürün n. mertebeden kinetik derecesinin bulunması. (750 W 20 dk. , $m_{\text{kat}}=25$ mg , $T=30$ °C, $V_{\text{çöz}}=5$ mL, %NaOH=1.5)

4.1.2. Aktivasyon enerjisi değerleri

Şekil 4.9’da verilen doğruların eğimlerinden reaksiyon hız sabitlerinin farklı sıcaklıklardaki değeri bulunabilir. Bu hız sabitleri değerleri Arrhenius eşitliğinde yerine konular ve $\frac{1}{T}$ ’ye karşın $\ln K$ grafiği (Şekil 4.10) çizilirse elde edilen doğrunun denkleminde aktivasyon enerjisinin değeri 55.01 kJ/mol ve frekans çarpanı ise 6.485×10^6 olarak bulunur. Literatürde sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan çeşitli katalizörler ve bu katalizörlerin bu reaksiyonu gerçekleştirmek için deneysel çalışmalar sonucu bulunan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

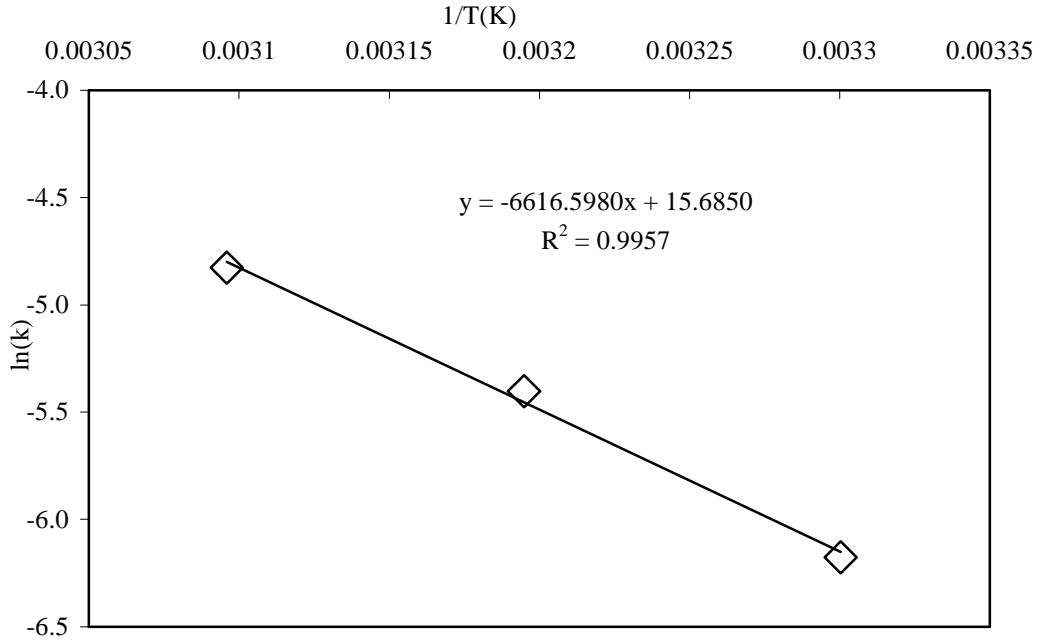
Daha önceki çalışmalarda ifade edildiği kadarıyla sodyum borhidrür hidrolizine en uygun katalizörlerin Ru ve Pd olduğu ifade edilmişti. Çizelge 4.1’de farklı Ru katalizörleri varlığında sodyum borhidrür hidrolizi için gerekli aktivasyon enerji değerleri 28-67 kJ/mol arasında bulunmuştur. Bunların çoğunluğunda ise katalizör yüzeyini arttırmak amacıyla reçine, aktif karbon, Al_2O_3 gibi maddeler Ru için sabitleme yüzeyi olarak kullanılmıştır. Ru ile ilgili yapılan diğer katalizör çalışmalarında ise nano yapılar kullanılmıştır. Co ve Ni katalizörler için de benzer

yaklaşımlar söz konusudur. Katalizörlerin Çizelge 4.1’de verilen şekilde üretilmesinin iki dezavantajı vardır. Bunlardan birincisi katalizörler için oturtma yüzeylerinin oluşturulması aktif yüzeyi artırırken katalizörün ağırlığını arttırmaktadır. İkincisi ise kullanılan Ru ve Pd gibi bazı katalizörlerin çok pahalı olmasıdır. Ancak Çizelge 4.1’de görüleceği gibi bizim üretmiş olduğumuz Co-B katalizörünün aktivitesini arttırmak için kullanılan proses hem kolay hem de ucuzdur.

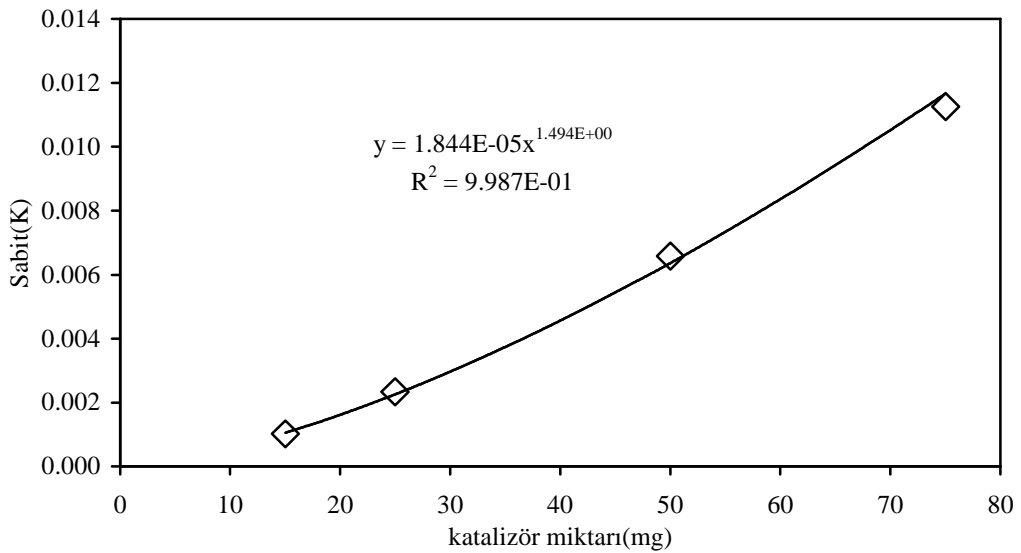
Çizelge 4.1. Farklı katalizörlerin aktivasyon enerjileri

Katalizör	Başlangıç konsantrasyonu (NaBH ₄)	Kinetik Modeli	Sıcaklık Aralığı (°C)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Zaman aralığı (dk)	Referans
Ru (5wt %) /IRA -400	20 wt% NaBH ₄ +10 wt% NaOH	0.derece	25-55	47	27	Amendola et al. [51]
Ru (5wt %) /IRA-400	7.5 wt% NaBH ₄ +1 wt% NaOH	0.derece	0-40	56	42	Amendola et al. [52]
Ru(1wt %) /IR-120	5 wt% NaBH ₄ +1 wt% NaOH	0.derece	5-55	49.7	60	Hsueh et al. [53]
Ni	0.9 wt% NaBH ₄ +10 wt% NaOH	0.derece	10-50	62.7	150	Liu et al. [54]
Co		0.derece	10-50	41.9	30	
Raney Ni		0.derece	10-30	50.7	50	
Raney Co		0.derece	10-30	53.7	50	
Raney Ni ₅₀ Co ₅₀		0.derece	10-30	52.5	30	
Co-B	20 wt% NaBH ₄ +5 wt% NaOH	0.derece	10-30	64.9	40	Jeong et al. [55]
Co-B	0.7wt% NaBH ₄ +4 wt% NaOH	0.derece	25-40	57.8	14	Zhao et al. [56]
Co/Al ₂ O ₃	5 wt% NaBH ₄ +5 wt% NaOH	0.derece	30-50	32.6	80	Ye et al. [57]
Ni _x B	1.5 wt% NaBH ₄ +10 wt% NaOH	0.derece	20-60	56.0	35	Dong et al. [58]
Ni-Co-B	4.7 wt% NaBH ₄ +15 wt% NaOH	0.derece	8-27	62.0	50	Ingersoll et al. [59]
Ru(0) nanoclust	0.5 wt% NaBH ₄	1.derece	30-45	28.5	5	Ozkar [60]
Ru(0) nanocluster	0.5 wt% NaBH ₄ +10 wt% NaOH	1.derece	25-55	41.0	6	Zahmakiran and Ozkar [61]
Ru/C	5 wt% NaBH ₄ +5 wt% NaOH	1.derece	42-60	37.3	35	Shang and Chen [62]
Karbon nanotüp	1 wt% NaBH ₄	1.derece	29-59	19.0	120	Pena-Alons. [63]
Ni(0)	0.5 wt% NaBH ₄	1.derece	25-45	54.0	100	Ozkar [64]
Pd/C	0.5 wt% NaBH ₄	1.derece	10-55	28.0	20	Patel et al. [65]
Ru/C	0.8 wt% NaBH ₄ +3 wt% NaOH	Langmuir-Hinshelwood	25-85	67.0	14	Zhang et al. [66]
Ru/Al ₂ O ₃	12 wt% NaBH ₄ +1 wt% NaOH	0.derece	10-60	54.9	500	[67]
Ru/Al ₂ O ₃	12 wt% NaBH ₄ +1 wt% NaOH	1.derece	10-60	55.7	500	[67]
Ru/Al ₂ O ₃	12 wt% NaBH ₄ +1 wt% NaOH	Langmuir-Hinshelwood	10-60	55.4	500	[67]
Co-B (mikro dalgaya tabii tutulmuş)	2.5%NaBH ₄ 1.5%NaOH	2.25.derece	30-50	55.01	17	Bu tezde yapılan çalışma

Eşitlik 3.30'da geçen ve reaksiyon hızını katalizör miktarına bağlayan derecenin bulunması için Şekil 4.6'da verilen farklı miktarlardaki katalizör etkinliğinden elde edilen hız sabitlerinin katalizör miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Co-B katalizörü varlığında hidrolizi gerçekleştirilen sodyum borhidrürün farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi ve aktivasyon enerjilerinin bulunması



Şekil 4.11. Sodyum borhidrürün hidrolizinin katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ve mertebesinin bulunması.

Şekil 4.11' deki hız sabitlerinin katalizör miktarlarına bağlı hız değişiminin lineer olmaması sodyum borhidrür reaksiyonun katalizör miktarlarına bağlılığının birinci dereceden olmadığına bir göstergesidir. Şekil 4.11' de görüldüğü gibi katalizör etkinliğini içeren hız sabitini Eşitlik 3.31 katalizör miktarına ve gerçek hız sabitine bağlı olarak değişimini ifade eden Eşitlik 3.33' deki sayısal formu

$$K = 1.844 \times 10^{-5} \cdot m_{kat}^{1.494} \quad (4.1)$$

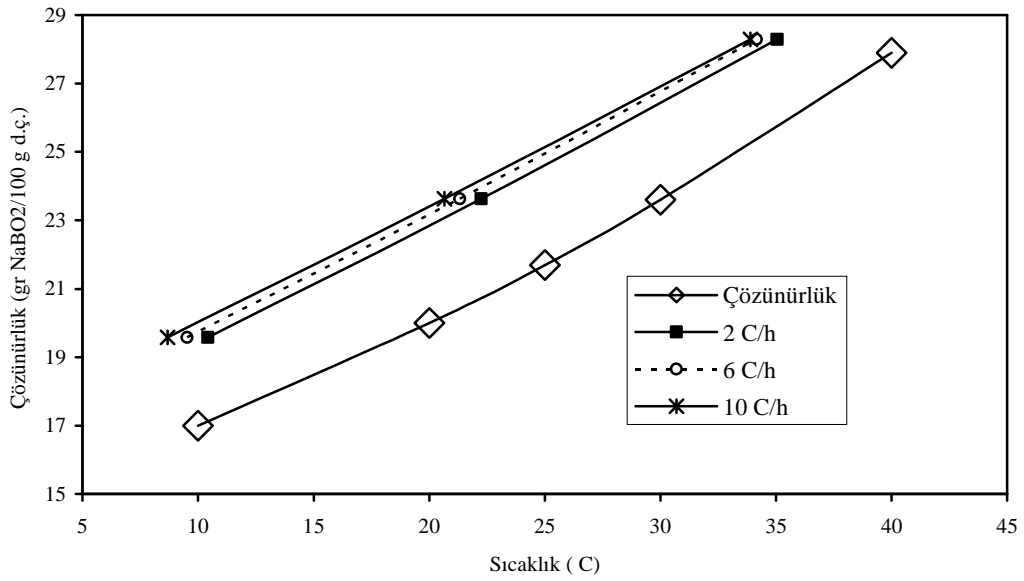
Eşitlik 4.1' e göre sodyum borhidrürün hidrolizinde reaksiyon hızının katalizör miktarının bağlılığının derecesi yaklaşık 1.5 civarındadır. Sonuç olarak Co-B katalizörü varlığında Eşitlik 3.30 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{-d[NaBH_4]}{dt} = k \cdot [NaBH_4]^{0.75} \cdot [kat]^{1.494} \quad (4.2)$$

4.2. Nükleasyon Kinetiği

4.2.1. Saf ortam deneyleri

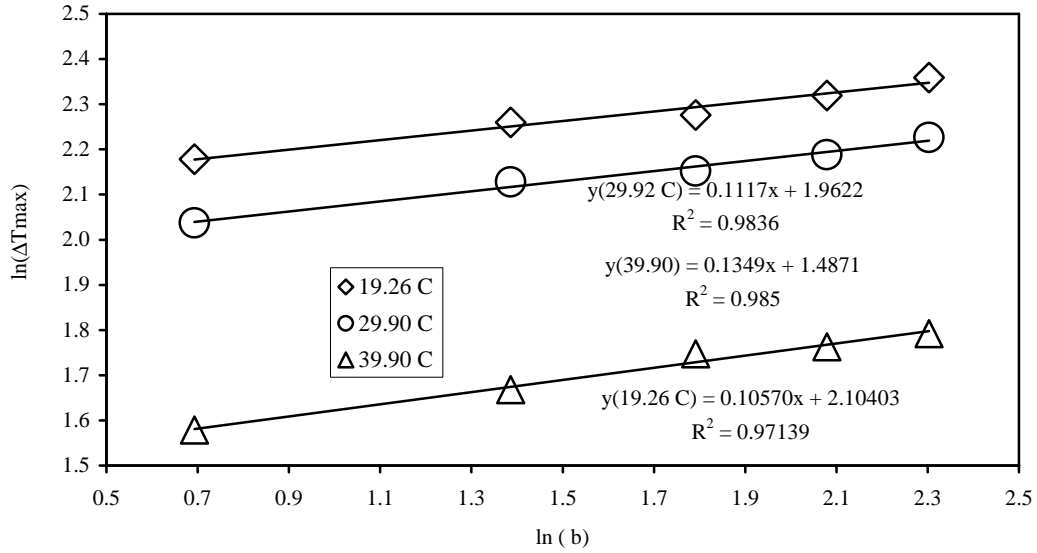
Metastabil bölge ile ilgili yapılan ilk çalışmada yaklaşık 30 °C doymuş sodyum metaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlandı. Çözeltinin tam doymuşluk sıcaklığı çözeltinin soğutulması ile nükleasyonun oluşmasına izin verildikten sonra çözelti çok yavaş bir şekilde ısıtılarak (2 °C/saat) bulanıklığın tamamen kaybolduğu sıcaklık çözeltinin doymuşluk sıcaklığı olarak belirlendi. Bir sonraki deneylerde bu şekilde doymuşluğu belirlenen sodyum metaborat tetrahidratın stok olarak hazırlanan çözeltisi kullanılarak yapıldı. Yapılan ilk deneylerde sodyum metaborat tetrahidrat çözeltisinden 150 ml alınarak 2, 4, 6, 8 ve 10 °C/saat soğutma hızları ile soğutuldu ve gözlemsel olarak ilk bulanıklığın görüldüğü sıcaklık nükleasyon sıcaklığı olarak kaydedildi. Çözeltideki gerek nükleasyon ve gerekse de çözünme sıcaklıkları deneylerin tekrarlanması ile teyit edildi.



Şekil 4.12. Metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi

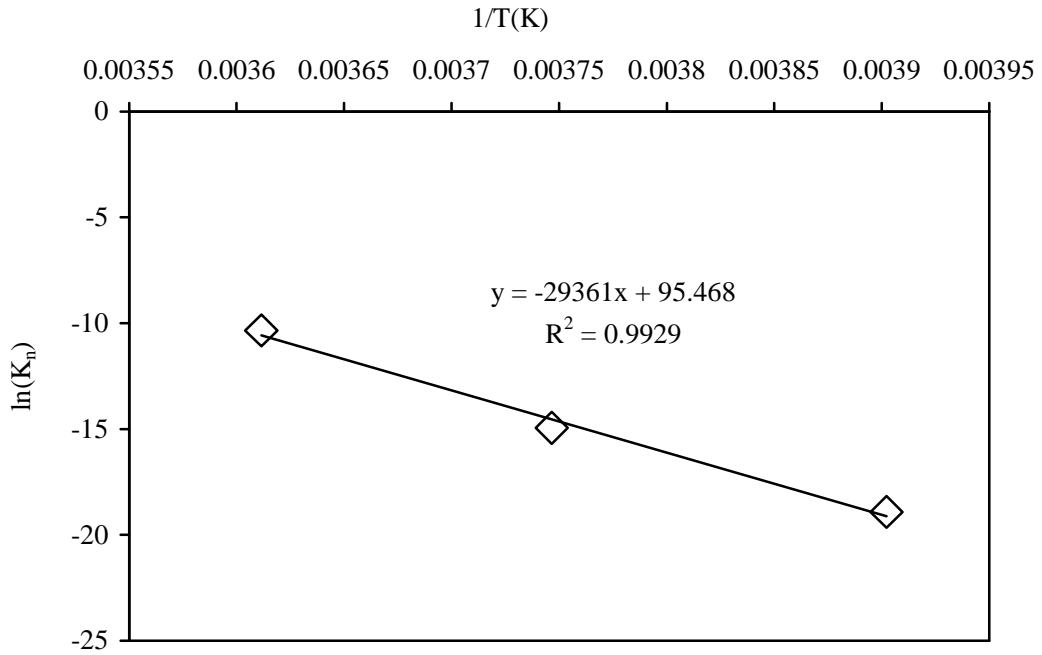
Şekil 4.12 farklı sıcaklıklarda soydum metaboratın doymuş çözeltilerin 2 °C/h, 6 °C/h ve 10 °C/h soğutma hızıyla aşırı doymuşluğu verilirken nükleasyon gözlemlendiği sıcaklık ve çözünürlük değerlerinin değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi normal çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi doğrusal olmayıp, sıcaklık arttıkça çözünürlükte hızlı bir şekilde artmaktadır. Diğer taraftan yaklaşık 20 °C, 30 °C, ve 40 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilere verilen farklı aşırı doymuşluklar durumunda ise çözünürlük eğrisine hemen hemen paralel eğriler elde edilmektedir. Sodyum metaborat farklı soğutma hızlarının metastabil bölge genişliğini fazla etkilemediği Şekil 4.12'de verilen eğrilerin birbirine yakın olmasından anlayabiliriz. Bu nedenle soğutma hızı ne olursa olsun sodyum metaborat çözeltisinde ± 2 °C sapma ile nükleasyon başlamaktadır. Birçok bileşikte sıcaklığın artması ile birlikte metastabil bölge genişliği azalırken sodyum metaborat tetrahidrat için davranışın böyle olmadığını Şekil 4.12'de kolaylıkla görebiliriz. Fakat literatürde sodyum metaborat tetrahidrat gibi metastabil bölge genişliği sıcaklığa bağlı olmayan çalışmalar da mevcuttur [68]. Deneysel çalışmalarda 40 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda metastabil bölge genişliğine bakılmadı. Bunun nedeni ise 53 °C civarında sodyum metaborat tetrahidratın, sodyum metaborat dihidrata Şekil 3.1'de görüldüğü gibi dönüşmesidir. Dolayısıyla sodyum metaborat dihidratın davranışı farklı olacağından bu bölge incelenmedi.

Şekil 4.12' de elde edilen en önemli sonuç sodyum borhidrürün bozunması sonucu elde edilen sodyum metaboratın üretim hızı ne olursa olsun çökme sıcaklığı hemen hemen sabittir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde 8 °C/saat soğutma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.13. $\ln(\beta)$ la maksimum aşırı doygunluğun değişimi, $\ln(\Delta T_{max})$

Nükleasyona ait nükleasyon hız derecesi, nükleasyon hız sabiti gibi kinetiksel parametreleri bulmak için Eşitlik 3.38' e göre $\ln \Delta T_{max}$ ' a karşı $\ln(-\beta)$ grafiği Şekil 4.13' deki gibi çizildiğinde elde edilecek doğrunun nükleasyon hız derecesi ve y-eksenini kestiği noktadan 3.41 Eşitliğine göre nükleasyon hız sabiti bulunur. Şekil 4.13' de görüldüğü gibi farklı doygunluk sıcaklığına sahip sodyum metaborat tetrahidrat çözeltilerinin üç farklı soğutma hızları için elde edilen doğrular birbirine paraleldir. Bu sonuçta, değerlerimizin Eşitlik 3.38' i sağladığını göstermektedir. Şekil 4.13' den elde edilen nükleasyon hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimini Arrhenius eşitliği nükleasyon için gerekli aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla uygulandığında elde edilen grafik Şekil 4.14' te verilmiştir.



Şekil 4.14.. $\ln(K_n)$ ' nın sıcaklıkla değişimi, $1/T(K)$

Şekil 4.14.' te görüldüğü gibi $\ln(K_n)$ ' in $1/T$ ' ye karşı çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminde nükleasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 244.107 kJ/mol olduğu ve frekans çarpanının da 2.8922×10^{41} olduğu belirlendi. Eşitlik 3.38 kullanılarak elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kinetik parametreler - I

T	A	B	R ²	n	K _n	$\Delta C_e/dT$	$\ln(dC_e/dt)$
19.26	2.10403	0.1057	0.9714	9.460738	6.11E-09	0.3293908	-1.11051
29.92	1.7622	0.1117	0.9826	8.952551	3.22E-07	0.3942036	-0.93089
39.9	1.4871	0.1349	0.1349	7.412898	3.22E-05	0.454882	-0.78772

Çizelge 4.2'de görüleceği gibi nükleasyon hız mertebesi, n sıcaklığa bağlı olarak 7.5-9.5 arasında değer almaktadır. Diğer taraftan nükleasyon hız sabiti sıcaklığın artması ile artmaktadır. Nükleasyon hız mertebesinin farklı çıkmasının muhtemel sebebi sıcaklığın değişmesi ile birlikte nükleasyon mekanizmasının değişmesinden kaynaklanmaktadır.

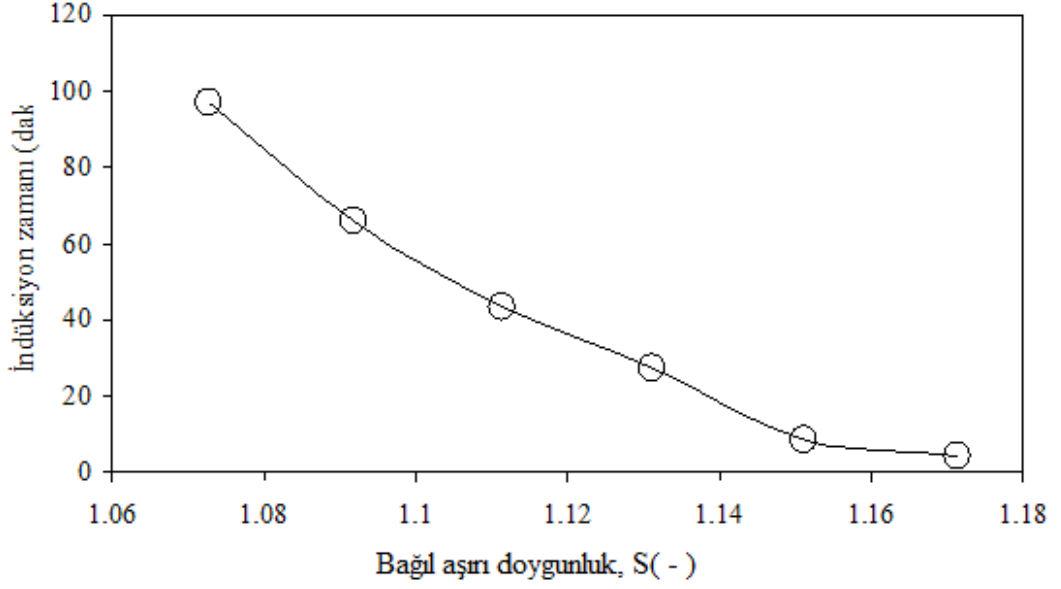
Yaptığımız bu çalışmada homojen nükleasyonu kullandık. Homojen bir çözeltide stabil nükleilerin nasıl oluştuğuna dair kesin bir bilgi bulunmama ile birlikte bazı yaklaşımlar vardır. Aşırı doymun bir çözeltide, çözeltinin her yerinde

konsantrasyon dağılımı eşittir. Ancak bölgesel konsantrasyonlarda farklı birikmelerin olduğu ve bu birikmelere bağlı olarak 10 ile 100000'leri bulan moleküller bir araya gelerek nükleilerin oluştuğu kabul edilmektedir. Metastabil bölge genişliği incelendiğinde oluşan nükleasyon sırasında iki temel olay gerçekleşir. Bunlardan birincisi, nükleilerin bir araya gelmesi ve nükleilerin büyümesidir. Bu iki olayın büyüme hız dereceleri farklıdır. Dolayısıyla Çizelge 4.2'de verilen nükleasyon hız derecelerinin farklı olmasının temel sebebi bu iki mekanizmanın aşırı doyumluğa ve sıcaklığa bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin düşük sıcaklıklarda kristal büyümesi reaksiyon hızı adımı tarafından kontrol edilirken yüksek sıcaklıkta ise difüzyon adımı tarafından kontrol edilmektedir.

Şekil 4.15'de ise sodyum metaborat tetrahidratın çözeltisinin metastabil bölge sınırları dahilinde daha önceden belirlenen bir sıcaklığa hızlı bir şekilde soğutulularak bu sıcaklıkta bekletilmiş ve nükleasyonun oluşması için geçen zaman yani indüksiyon periyodu belirlenmiştir. Şekil 4.15'de görüleceği gibi indüksiyon periyodunun aşırı doyumluğa bağlı olarak değişimi lineer olmayıp Eşitlik 3.48'de verildiği gibi bir eğri denklemi ile en iyi ifade edilir. Sonuç olarak sabit sıcaklıkta nükleasyonun oluşması için geçen süreyi ifade eden indüksiyon periyodu relatif aşırı doyumluğun artmasıyla azalmaktadır.

Şekil 4.15'de verilen değerler Eşitlik 3.48' e göre $\frac{1}{(\ln S)^2}$ ye karşı $\ln(\tau_{ind})$

grafığı çizildiğinde iki farklı doğrudan oluştuğunu Şekil 4.16' da kolaylıkla görebiliriz. Şekil 4.16'da eğer $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşı $\ln(\tau_{ind})$ grafığı tek bir doğru denklemi olsaydı çözeltinin nükleasyonunda homojen nükleasyonun etkin olduğu sonucuna varabilirdik. Fakat literatürden elde edilen bilgiler ışığında [43] bu tip bir davranıştan ilk doğrunun yani düşük aşırı doyumluklarda gerçekleşen nükleasyonun homojen, ikinci doğrunun ise yani yüksek aşırı doyumluklarda gerçekleşen nükleasyonun heterojen nükleasyonu tarafından kontrol edildiği ifade edilmektedir. Bu tip bir davranışın, bazı organik ve bazı inorganik bileşikler için geçerli olduğu [43] literatürde verilmiştir. Bu tip bir davranışın sebebi muhtemelen aşırı doyumluk oranının artması ile nükleasyon mekanizmasının homojenden heterojene dönüşmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.15. Saf ortamda farklı sabit sıcaklıklarda çözeltiliye verilen aşırı doymunluğa bağı olarak indüksiyon periyodunun değışimi

Her iki mekanizmanın da yani homojen ve heterojen nükleasyonun Eşitlik 3.48'e göre değerlendirilmesinin doğru denklemleri Şekil 4.17'nin üzerinde verilmiştir. Bu doğru denklemlerin eğiminden faydalanarak homojen nükleasyon için yüzey gerilimi 2.6200 mJ/m^2 heterojen nükleasyon için ise yüzey gerilimi 1.2035 mJ/m^2 olarak hesaplandı. Bilindiği gibi homojen nükleasyonda yüzey gerilimi heterojen nükleasyondakine göre daha yüksektir. Zira heterojen nükleasyonda ortamda bulunan tanecikler ile çözeltili arasındaki temas açısına bağı olarak yüzey gerilimi aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} = \phi \Delta G_{\text{Homojen}} \quad (4.1)$$

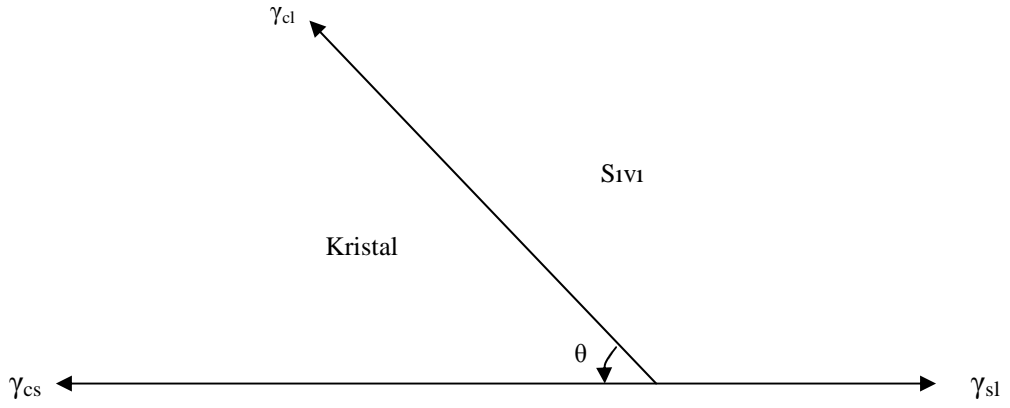
$$\phi = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.1'e göre ϕ değerinin (0-1) arasında olmasından dolayı heterojen nükleasyon için gerekli enerji, homojenden daha düşük değere sahiptir. Eşitlik 4.2'ye göre de θ açısının (0) olması durumunda nükleasyonun sürekli oluşabileceğini gösterebilmektedir. Fakat pratikte de böyle bir sistem mevcut değildir. Heterojen nükleasyon durumunda yüzey gerilimi 3 farklı yüzey geriliminden oluşur. Bunlar; katı kristal faz, c ve sıvı arasında γ ile ifade edilen γ_{cl} , başka bir yabancı katı yüzeyi

ile s ve sıvı arasında oluşan γ_{sl} ve katı kristal fazı ile yabancı katı arasında oluşan γ_{cs} şeklinde gösterilebilir. Bütün bu kuvvetlerin dikey yöndeki ilişkileri

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cdot \cos\theta \quad (4.3)$$

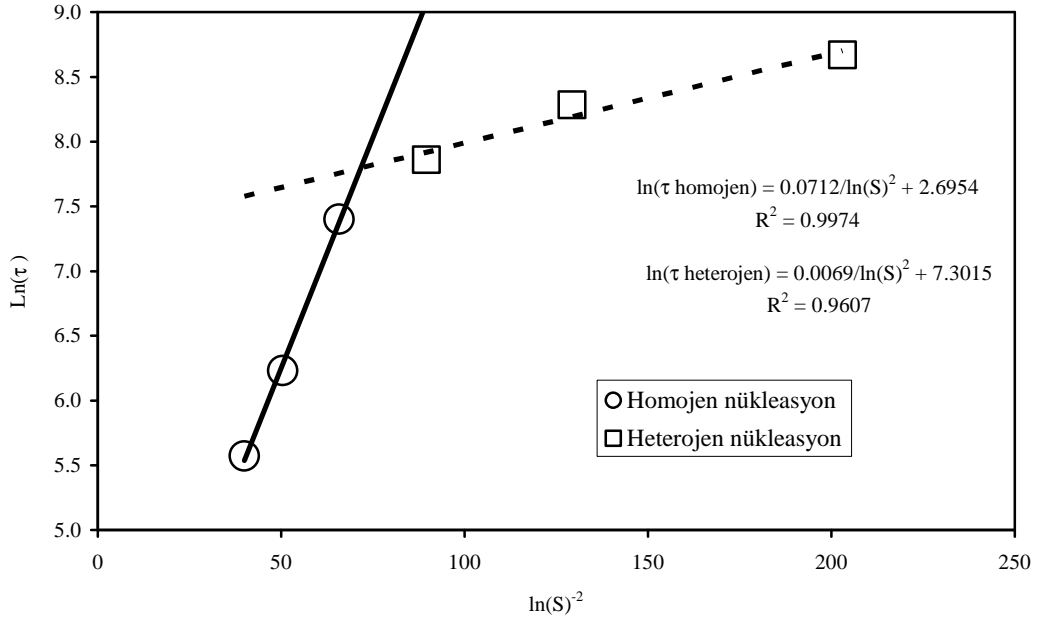
Eşitliği ile ifade edilir ve aşağıdaki şekil ile gösterilir.



Şekil 4.16. Üç faz arasındaki sınırdaki yüzey gerilimi. (iki Katı, bir sıvı)

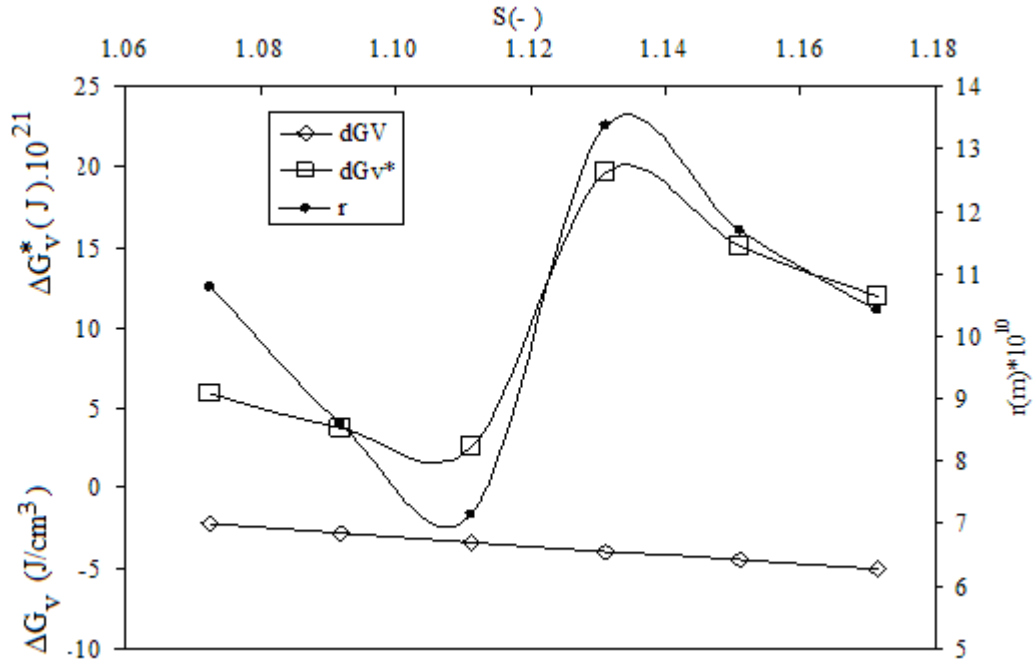
Eşitlik 4.3'te geçen $\cos\theta$ Şekil 4.1'e göre aşağıdaki şekle göre yazılabilir:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (4.4)$$



Şekil 4.17. $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşı $\ln(\text{tind})$ değişimi

Şekil 4.17'de elde edilen yüzey gerilim değerleri Eşitlik 3.43-3.46'ya uygulanırsa hem homojen ve hem de heterojen nükleasyon için kritik nükle çapı, r birim hacme düşen enerji değişimi, ΔG_v kritik serbest enerji değişimi, ΔG^* hesaplanabilir. Kritik nükle çapı, r , kritik nükleinin oluşması için gerekli serbest enerji, ΔG^* ve oluşum serbest enerjisi, ΔG 'nin aşırı doymuluk oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi kritik nükle çapı, r ve kritik serbest enerji değişimi aşırı doymuluk oranının 1.12 olana kadar hızlı şekilde düşmekte daha sonra ise heterojen nükleasyon bölgesinde ise sabit bir değere ulaşmaktadır. Birim hacme düşen enerji değişimi ise aşırı doymuluk oranına bağlı olarak doğrusal olarak değişmektedir.



Şekil 4.18. Sodyum metaborat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doymuluk oranı bağılılığı.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi kritik nükle çapı, r kritik enerji değişimi ΔG^* aşırı doymuluğun artmasıyla birlikte azalmakta bu azalma relative aşırı doymuluk oranı 1.12 olana kadar devam etmektedir. Şekil 4.17’de de görüldüğü gibi bu nükleasyonun homojen bölümünü temsil etmektedir. Homojen nükleasyonda aşırı doymuluğunun artması ile birlikte nükleasyon daha kolay olacağından dolayı kritik serbest enerjinin bu bölgede düşmesi ve ayrıca aşırı doymuluğun artmasıyla birlikte daha fazla nükle oluşacağı için kritik nükle çapının düşmesi bu bölgede normaldir. Şekil 4.18’ de nükleasyonun gerçekleştiği heterojen bölgede ise gerek kritik nükle çapı gerekse de kritik serbest enerji değişimi bir sıçrama yaparak homojenin üstüne çıkmakta daha sonra ise aşırı doymuluğun artmasıyla birlikte düşmektedir. Bu davranışın muhtemel nedeni birim hacme düşen enerjinin, ΔG_v ’nin düşmesi ile birlikte Eşitlik 3.45’e göre kritik serbest enerji değişiminde, ΔG^* ’ın yavaş da olsa düşmesi beklenir. Fakat kritik enerji değişiminin bağlı olduğu ve kristalizasyonu kontrol eden önemli parametrelerden biri olan yüzey geriliminin heterojen ortamda daha hızlı düşmesi ile birlikte kritik serbest enerji değişimi azalır. Bunun nedeni, heterojen bölgede yüzey geriliminin sabit alınması ve buna bağlı olarak da birim hacme düşen enerji değişiminin negatif olarak azalması, mutlak değer olarak artmasıdır. Kritik nükle çapının heterojen bölgede relative aşırı doymuluk 1.13

değerinde bir maksimum değere ulaşması daha sonra ise aşırı doyumluğun artması ile birlikte artmasının nedeni Eşitlik 3.43'da görüldüğü gibi yüzey gerilimine ve birim hacme düşen enerji değişimi, ΔG_v 'ye bağlıdır. Kritik nükleli çapı davranışı da bu nedenle kritik serbest enerji değişimi ile paralellik göstermektedir.

Şekil 4.18'de sodyum metaborat tetrahidratın verilen parametrelerine ilaveten kritik nükleilerin moleküllerinin sayısı, i^* ve nükleasyon oluşum hızı J 'nin aşırı doyumluk oranına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.2'de verilmiştir. Serbest enerjisinin aşırı doyumluk oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.18'de hemen hemen sabit bir değer gibi görünse de bunun böyle olmadığını Çizelge 4.3'de görebiliriz. Zira Çizelge 4.3'ye birim hacme düşen enerji değişimi, ΔG_v aşırı doyumluk oranına bağlı olarak $2-5 \text{ j/cm}^3$ arasında bir değer almaktadır. Ayrıca Çizelge 4.3'de görüleceği gibi aşırı doyumluğun artması ile birlikte nükleasyon hızı, J 'de artmaktadır. Bu da eşitlik 3.13 ile uyum içindedir.

Çizelge 4.3. Kinetik parametreler - II

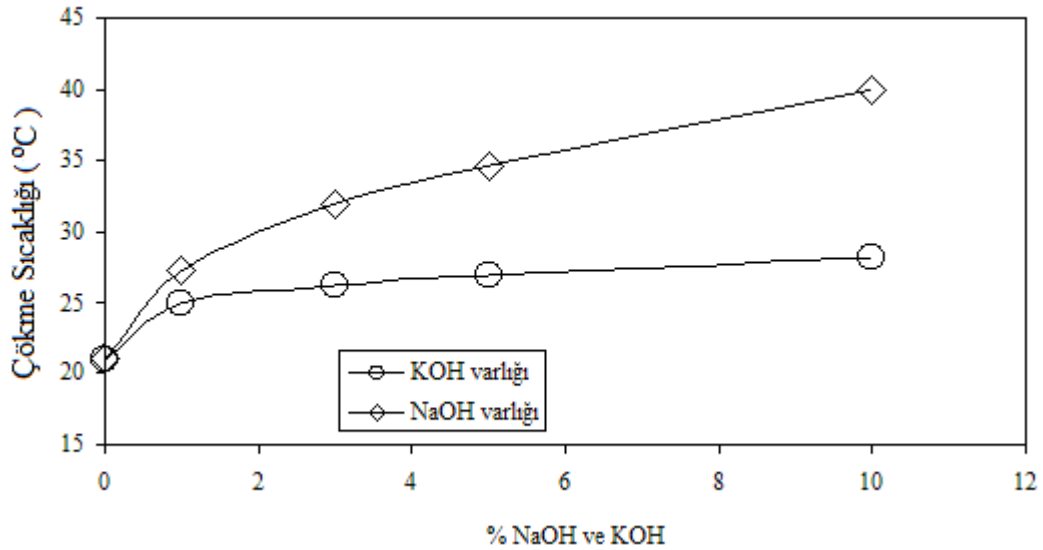
S	$\Delta G_v(\text{J/cm}^3)$	$\Delta G_v^*(\text{J}).10^{21}$	$r(\text{m}).10^{10}$	i^*	$J(\text{nuclei/sec/cm}^3)*10^8$
1.1714	-5.0303	11.9025	10.4168	35.9725	392328.6955
1.1512	-4.4764	15.0303	11.7057	51.0458	185751.3819
1.1312	-3.9193	19.6072	13.3698	76.0563	62194.3793
1.1114	-3.3592	2.5870	7.1654	11.7079	36345.0132
1.0919	-2.7965	3.7327	8.6071	20.2924	27638.2071
1.0727	-2.2315	5.8621	10.7862	39.9369	16613.8972

4.2.2. Farklı baz konsantrasyonları varlığında sodyum metaborat tetrahidratın metastabil bölge genişliğine etkisi

Bilindiği gibi sodyum borhidrürden hidrojen üretmek amacıyla katalizör varlığında su ile reaksiyonu sonucu sodyum metaborat oluşmakta ayrıca sodyum borhidrür çözeltisi ancak $\text{pH} > 9$ değerlerinde stabil kalmakta [69] daha düşük pH 'larda ise kendiliğinden bozunmaktadır. Çözelti pH 'ının belli bir değer üstünde tutulması, sodyum borhidrürden hidrojen elde edilirken reaksiyon sonucu oluşan ve sodyum borhidüre göre çözünürlüğü daha düşük olan sodyum metaborat tetrahidratın çözünürlüğünün farklı baz konsantrasyonları varlığında etkileri sodyum borhidrür çözeltisinin hidrojen taşıma kapasitesini olumlu/olumsuz etkileyecektir. Aynı şekilde

sözü edilen bazların sodyum metaborat çözeltisinin çökme ve doyumluk sıcaklığının etkileme derecesi de sodyum borhidrür çözeltisinin hidrojen taşıma kapasitesini düşürecektir.

Şekil 4.19’da farklı NaOH ve KOH konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin çökme sıcaklıkları verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan saf çözeltinin doyumluk sıcaklığı 29.92 °C olup 8°C/saat soğutma hızıyla elde edilen çökme sıcaklığı 21 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi sodyum metaborat çözeltilerinde % 10 NaOH ve KOH bulunması durumunda çözeltilerin çökme sıcaklığı sırasıyla 39.9 °C ve 28.13 °C olarak belirlenmiştir. Bu durum sodyum borhidrür çözeltisi varlığında istenmeyen bir durumdur. Zira kullanılmak üzere 30 °C’ de hazırlanan bir sodyum borhidrür çözeltisine ilavesi durumunda reaksiyon sonucu sodyum metaborat çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle kısa sürede çökecektir. Bu da sodyum borhidrür çözeltilerinin hidrojen kapasitelerini olumsuz etkileyen bir durum olup literatürde bugüne kadar incelenmemiş ve gözden kaçmıştır.

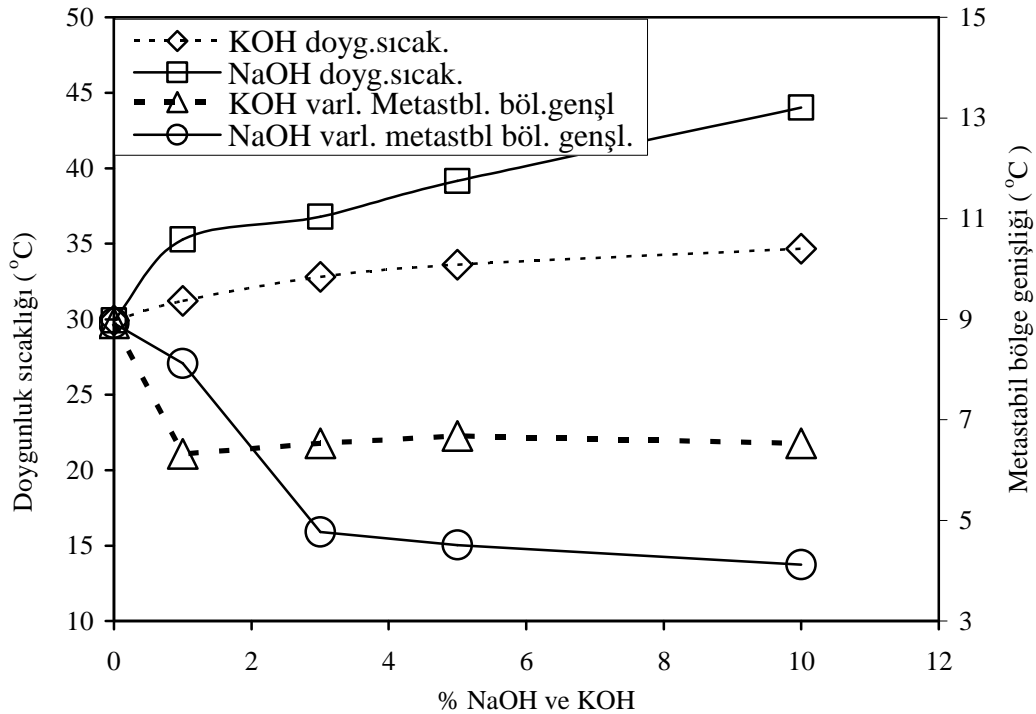


Şekil 4.19 Doygun sodyum metaborat çözeltisinin farklı KOH ve NaOH yüzdelerinde çökme sıcaklığı

Aynı şekilde çözelti ortamında farklı konsantrasyonlarda NaOH ve KOH bulunması durumunda çözeltinin doyumluk sıcaklığının ve metastabil bölge genişliğinin grafiği Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi çözelti ortamında NaOH ve KOH bulunması çözeltinin doyumluk sıcaklığının 29.92 °C’den

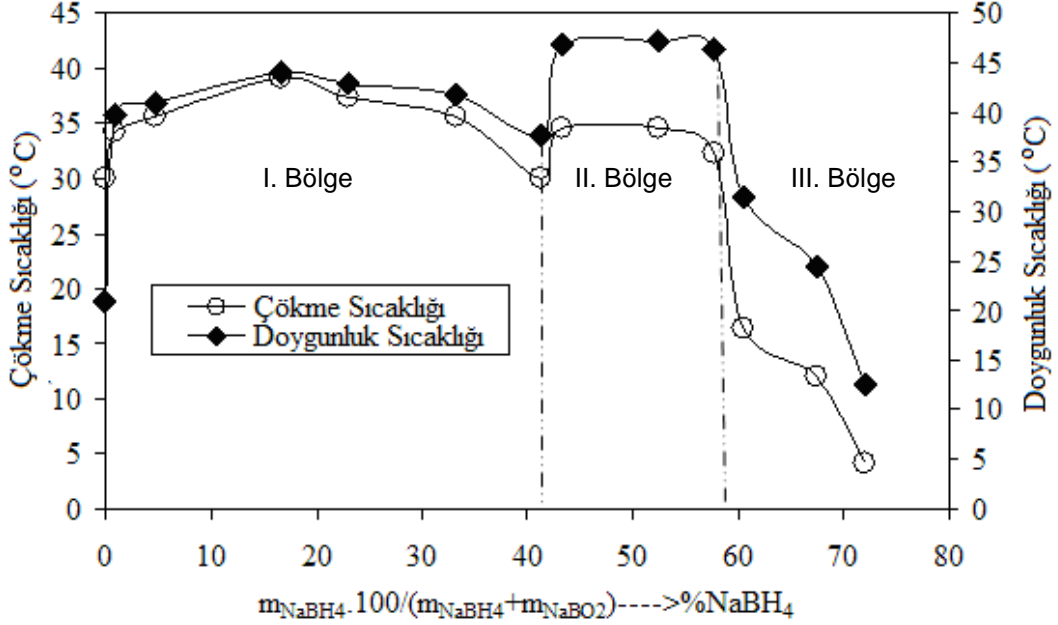
44 °C ve 34.66 °C'ye kadar çıkarabilmektedir. Diğer taraftan aynı çözeltide farklı bazlar varlığında saf ortamda 8.92 °C olan metastabil bölge genişliğini hızlı bir şekilde düşürerek %10 NaOH ve KOH varlığında sırasıyla 4.12 °C ve 6.53 °C'ye kadar düşürebilmektedir.

Sonuç olarak sodyum borhidrür çözeltilerinin hidrojen taşıma kapasitelerinin sınırlayıcılarından biri olan sodyum metaborat varlığı çözelti ortamında NaOH ve KOH bulunması durumunda ise kapasiteyi, metastabil bölgeyi daraltarak daha da azaltmaktadır. Bilindiği gibi çözelti ortamında sodyum metaboratın çökmeye başladığı anda çözelti ortamında bulunan katalizör yüzeyini kaplayarak aktifliğini azaltmaktadır. Bu da istenmeyen bir durumdur. Fakat Şekil 4.20'de görüleceği gibi %1 KOH varlığında metastabil bölge genişliği 6.32 °C'lere düşmekte daha, yüksek KOH konsantrasyonları varlığında ise metastabil bölge genişliği sabit kalmaktadır. Bu nedenle eğer sodyum borhidrür çözeltisinin kendi kendine bozulmasını engellemek için yüksek değerlerdeki pH'lara ihtiyaç varsa NaOH yerine KOH kullanmak daha yerinde olacaktır.



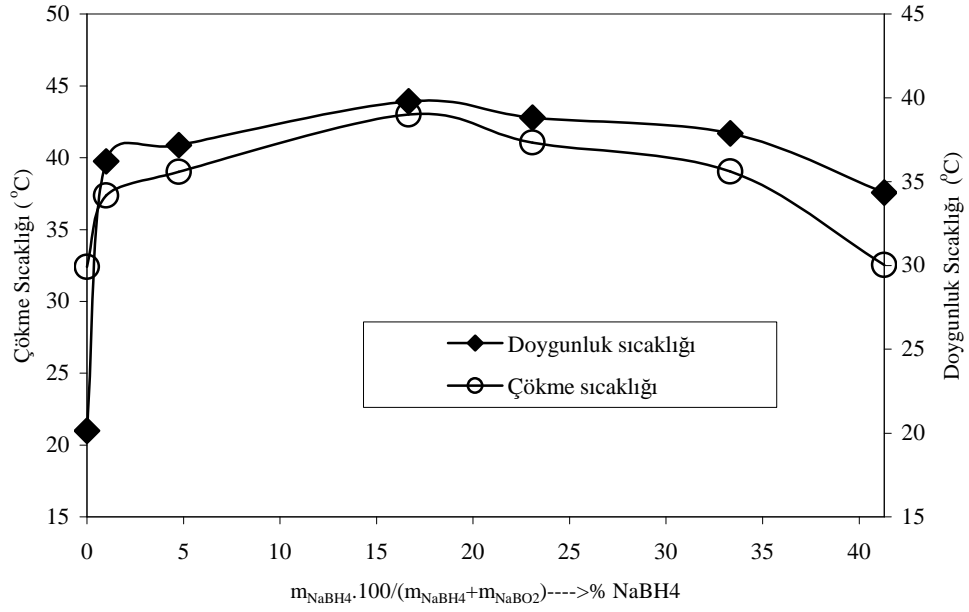
Şekil 4.20 Doymuş sodyum metaborat çözeltisinin farklı KOH ve NaOH yüzdelerinde doymuşluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği

4.2.3. Farklı konsantrasyonlarda sodyum metaborat ve sodyum borhidrürü içeren çözeltilerin metastabil bölge genişliği



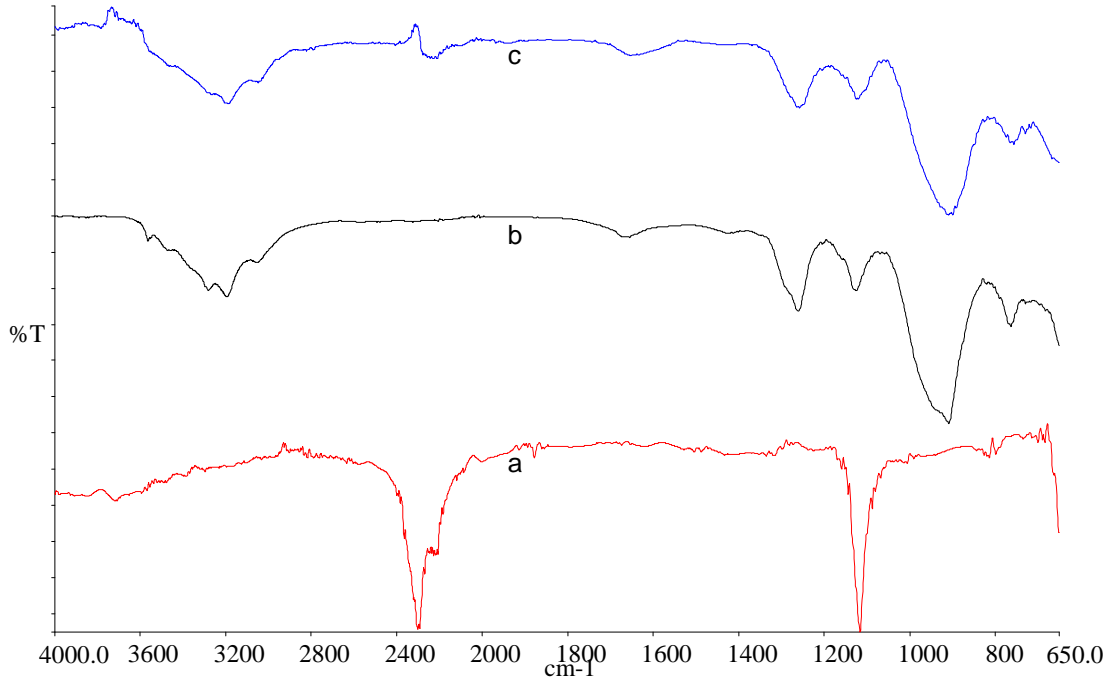
Şekil 4.21 Doygun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarında çökme ve doygunluk sıcaklığı. (%5 NaOH, 75 mL H₂O)

Çalışmanın bu kısmında 29.92 °C'de doymuş sodyum metaborat çözeltisine farklı konsantrasyonlarda (% 0-72) sodyum borhidrür içeren çözeltilerin doygunluk sıcaklıkları, çökme sıcaklıkları ayrı ayrı incelendi. Bu tip çalışmanın yapılması oldukça önemlidir. Zira sodyum borhidrür çözeltisinin hidrojen üretim amacıyla hazırlanmasında kısıtlayıcı en temel bileşik reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın çözelti ortamının doygunluk sıcaklığına ve nükleasyon sıcaklığına etkisidir. Şekil 4.21'de farklı sodyum borhidrür çözeltilerine sodyum metaboratın farklı yüzdelerinin doygunluk sıcaklığına ve çökme sıcaklığına etkisi verilmiştir. Aynı şekilde bütün çalışmalarda sodyum borhidrürün kendiliğinden bozunmasını engellemek için çözelti ortamına %5 NaOH ilave edilmiştir. Şekil 4.20'de görüleceği gibi sodyum metaborat + sodyum borhidrür karışımına gerek çökme sıcaklığının ve gerekse doygunluk sıcaklığının karışımın farklı yüzdelerinin değişiminin davranışını 3 farklı bölgeye ayırmak mümkündür. Bu üç farklı bölgedeki davranışta birbirinden oldukça değişiklik göstermektedir.



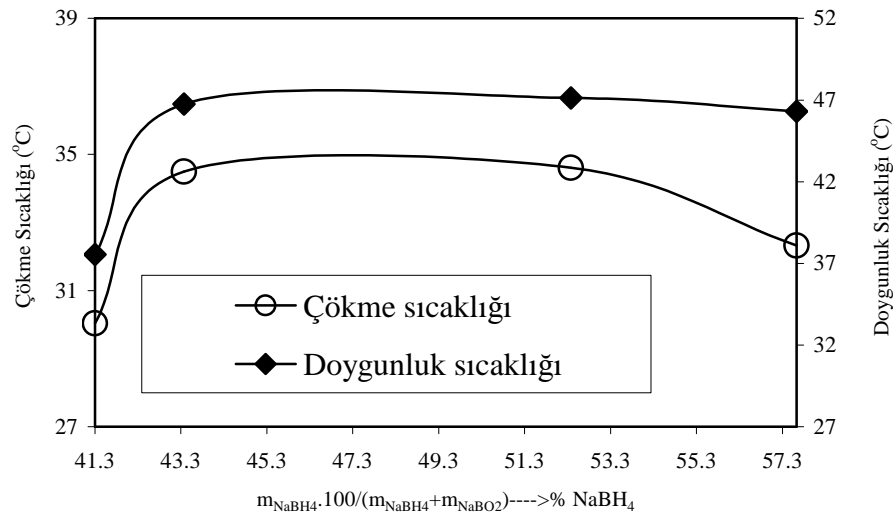
Şekil 4.22 Doygun sodyum metaborat çözeltisinin farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarında çökme ve doyumluk sıcaklığı (I.bölge)

Şekil 4.22’de verilen I. bölgede çözültide maksimum %42 civarında sodyum borhidrür bulunmakta ve %1 $NaBH_4$ çözültide bulunmasından başlayarak doyumluk sıcaklığı ve çökme sıcaklığı sırasıyla $39.74\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ve $34.18\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye çıkmaktadır. Bu kadar düşük miktarda $NaBH_4$ ’ün, sodyum metaborat çözültisinde bulunması doyumluk sıcaklığını ve çökme sıcaklığını yukarı çekmesi ilginçtir ve özellikle çökme sıcaklığının yukarı çekilmesi istenmeyen bir durumdur. I. bölgede %15 $NaBH_4$ bulunması çökme ve doyumluk sıcaklıklarını maksimum değer olan $39\text{ }^\circ\text{C}$ ve $44\text{ }^\circ\text{C}$ civarlarına çıkarmaktadır. Buradaki maksimum aşırı doyumluk $5\text{ }^\circ\text{C}$ civarında iken saf sodyum metaborat ortamında ise bu değer $9\text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır. Bu nedenle I. bölgede sodyum metaborat çözültisinde sodyum borhidrür bulunması sadece çökme ve doyumluk sıcaklığını yukarı çekmemekte aynı zamanda çözültinin metastabil bölge genişliğini de sodyum metaborata göre daraltmaktadır. I. bölgede çöktürülen nükleilerin yapısını belirlemek amacıyla bu bölgede çöken kristallerin IR spektrumları çekilmiş, elde edilen sonuçla Şekil 4.23’te verilmiştir.



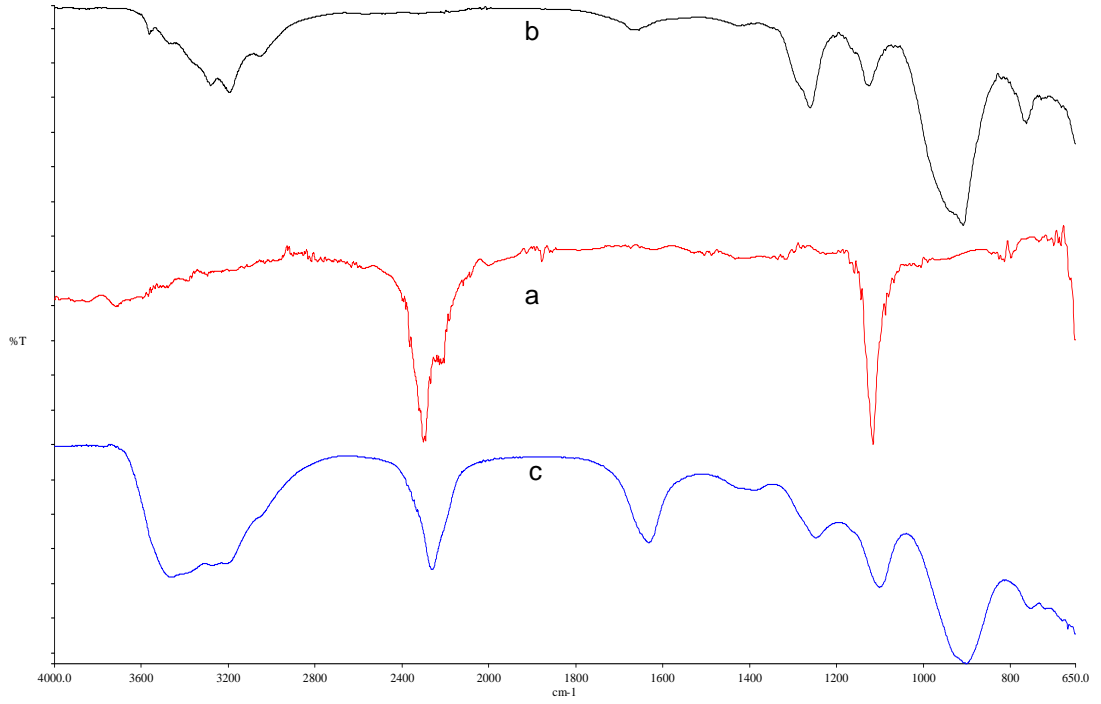
Şekil 4.23 Sodyum borhidrür Orijinal (a), Sodyum Metaborat Orijinal (b), I. Bölgede Çöken Madde (c).

Şekil 4.23'te verilen a grafiği saf sodyum borhidrürü, b grafiği saf sodyum metaborat, c grafiği ise I. bölgede çöktürülüp hava ortamında kurutulan maddeyi göstermektedir. Şekil 4.23'te görüleceği gibi c grafiğinde çöktürülen ürün sodyum borhidrür olmayıp tamamen sodyum metaborat grafiği ile örtüştüğü için sodyum metaborat tetrahidratıdır.



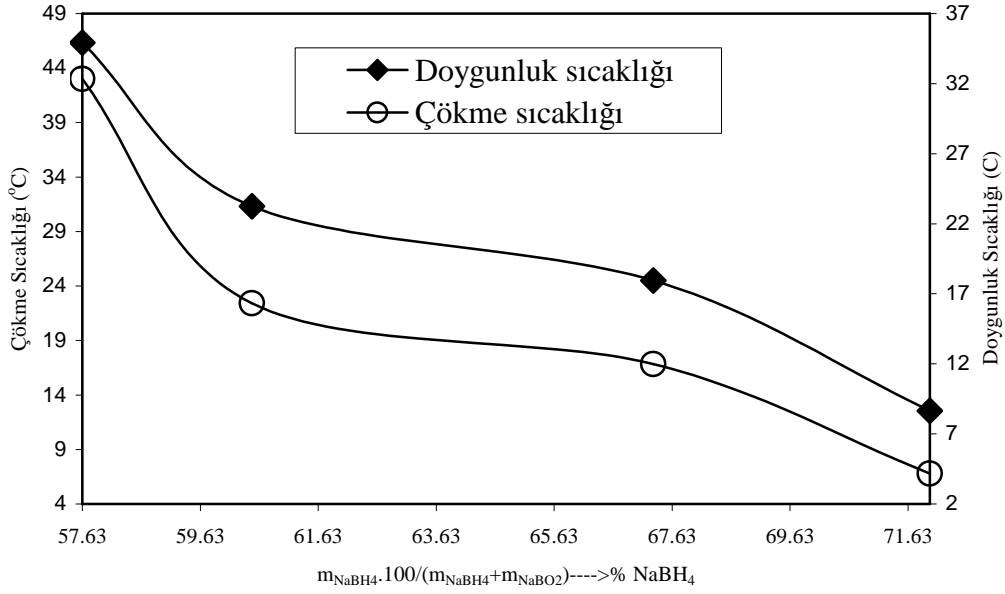
Şekil 4.24 Doygun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının da çökme ve doygunluk sıcaklığı (II.bölge)

Şekil 4.24'te verilen II. bölgede ise 29.92 °C'de doymuş sodyum metaborat çözeltisinde % 41.3 ile % 57.63 NaBH₄ bulunması durumundaki çökme sıcaklığının ve doygunluk sıcaklığının % NaBH₄ ile değişimi verilmiştir. Buraya II. Bölge dememizin sebebi hem metastabil bölge genişliğinin yüksek olması hem de çözeltinin farklı davranış göstermesinden dolayıdır. Bu bölgedeki çözeltinin metastabil bölge genişliği hemen hemen aynı olup 12.5 °C civarındadır. Her ne kadar metastabil bölgesi geniş de olsa 29.92 °C'de doymuş olan sodyum metaborat çözeltisinin doygunluk sıcaklığı bu bölgede sodyum borhidrür katkısıyla 47 °C'ye kadar çıkmaktadır. Bu bölgede metastabil bölge genişliğinin altındaki sıcaklıklarda çöktürülen nükleilerin süzülüp kurutulmasından sonra elde edilen ürünün IR spektrumları çekilmiş ve Şekil 4.25'te verilmiştir.



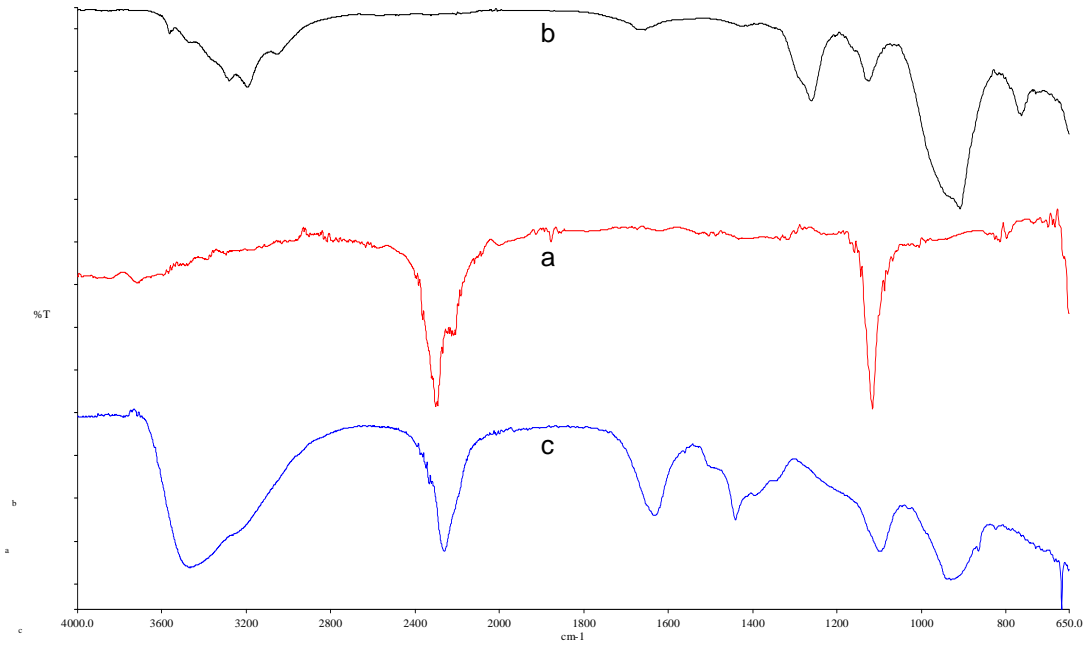
Şekil 4.25 Sodyum Borhidrür Orijinal (a), Sodyum Metaborat Orijinal (b), Çöken Madde (c)

Şekil 4.25'te de Şekil 4.23'de olduğu gibi saf sodyum metaborat bor hidrür ve çökme sonucu elde ettiğimiz ürünün grafikleri verilmiştir. Bu grafikte de görüleceği gibi II. bölgede elde ettiğimiz ürün saf sodyum metaborat olmayıp sodyum metaborat ve sodyum borhidrür karışımıdır. Zira sodyum borhidrürün belirgin piklerinden olan B-H bağının dalga sayısı 2340 cm^{-1} olup [70] çöktürmüş olduğumuz maddede aynı pik görülmektedir. Sonuç olarak bu bölgede herhangi bir çökme durumunda hem sodyum borhidrür hem de sodyum metaborat tetrahidrat birlikte çökmektedir.



Şekil 4.26 Doygun sodyum metaborat çözeltisinin farklı NaBH_4 konsantrasyonlarında çökme ve doygunluk sıcaklığı (II.bölge)

Şekil 4.26' da verilen III. bölgede ise % 72' ye kadar NaBH_4 içeren çözeltilerle çalışıldı. Buradaki davranışlarda görüleceği gibi çözeltinin hem çökme hem de doygunluk sıcaklığı hızlı bir şekilde saf sodyum metaboratın doygunluk sıcaklığı olan 29.92°C ' nin daha altlarına düşmektedir. Hatta %72 NaBH_4 içeren sodyum metaborat ve sodyum borhidrür karışımlarının sulu çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 12.54°C ve çökme sıcaklığı ise 4.17°C 'ye kadar düşmektedir. Bu bölgede metastabil bölge genişliği ise $8-12^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. III. bölgedeki bu davranışın muhtemel nedeni çözelti ortamında büyük miktarda NaBH_4 bulunması ve daha az miktarda NaBO_2 bulunması nedeni ile olabilir. Zira sodyum metaboratın hem çözünürlüğü çok yüksek hem de aşırı doygunluğa yakın bir maddedir. Bu nedenle daha düşük sıcaklıklarda çökme gerçekleşmektedir. Şekil 4.26' da verilen III.bölgede çöktürülen ve daha sonra kurutulup IR' si çekilen numunenin IR grafiği ve bununla birlikte saf sodyum metaborat, sodyum borhidrürün grafikleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Sodyum Borhidrür Orijinal (a), Sodyum Metaborat Orijinal (b), Çöken Madde (c)

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi çöktürülen madde de tıpkı Şekil 4.25’te olduğu gibi sodyum borhidrür ve sodyum metaborat karışımıdır. Fakat şunu da unutmamak gerek burada sodyum metaborat $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde çökmektedir.

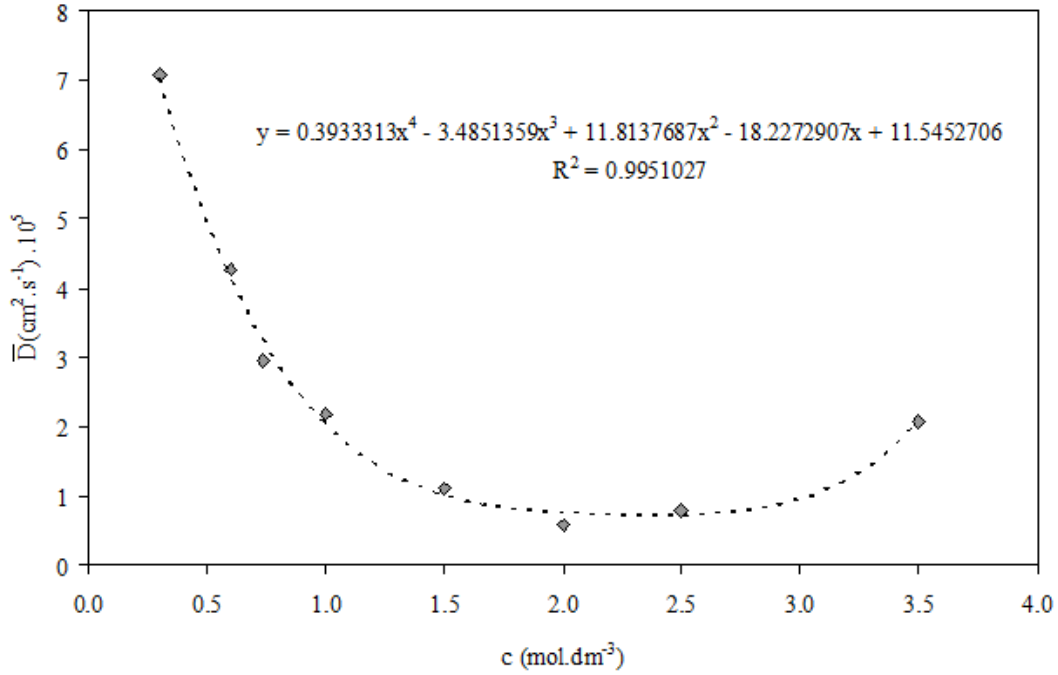
Genel sonuç olarak Şekil 4.21’deki grafik bize hangi bölgelerde çalışmamız gerektiğini hem deneysel hem de gözlemsel olarak ifade etmektedir. Zira I.bölgede sadece sodyum metaborat çöktükten sonra geriye çözelti kalmakta II.bölgede sodyum metaborat ve sodyum borhidrür çökmekte ve geriye çözelti kalmakta fakat III.bölgede ise daha düşük sıcaklıklara inildiğinde ve ayrıca ortamdaki suyu hem sodyum metaborat hem de sodyum borhidrür kristal yapıya aldığı anda ortamda jelimsi bir yapı oluştuğu gözlemlendi.

4.3. Difüzyon Çalışmaları

4.3.1. Deneysel sonuçların değerlendirilmesi

Difüzyon kısmında da ifade edildiği gibi zamana bağlı olarak farklı sodyum metaborat tetrahidrat başlangıç konsantrasyonları için zamana bağlı iletkenlik değerlerinin ölçülmesiyle üst hücredeki konsantrasyon değişimleri bulunduktan sonra Eşitlik 3.50 kullanılarak diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı bulunur.

Bulunan bu integral difüzyon katsayısının alt hücredeki sodyum metaborat tetrahidratın başlangıç konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.28’de verilmiştir. Diyafram hücresinin integral difüzyon katsayısı ile başlangıç konsantrasyonu arasındaki en iyi bağıntı 4.derecede bir polinom denklemi olduğu Şekil 4.28 üzerinde verilen regresyon katsayısında kolaylıkla görülebilir.



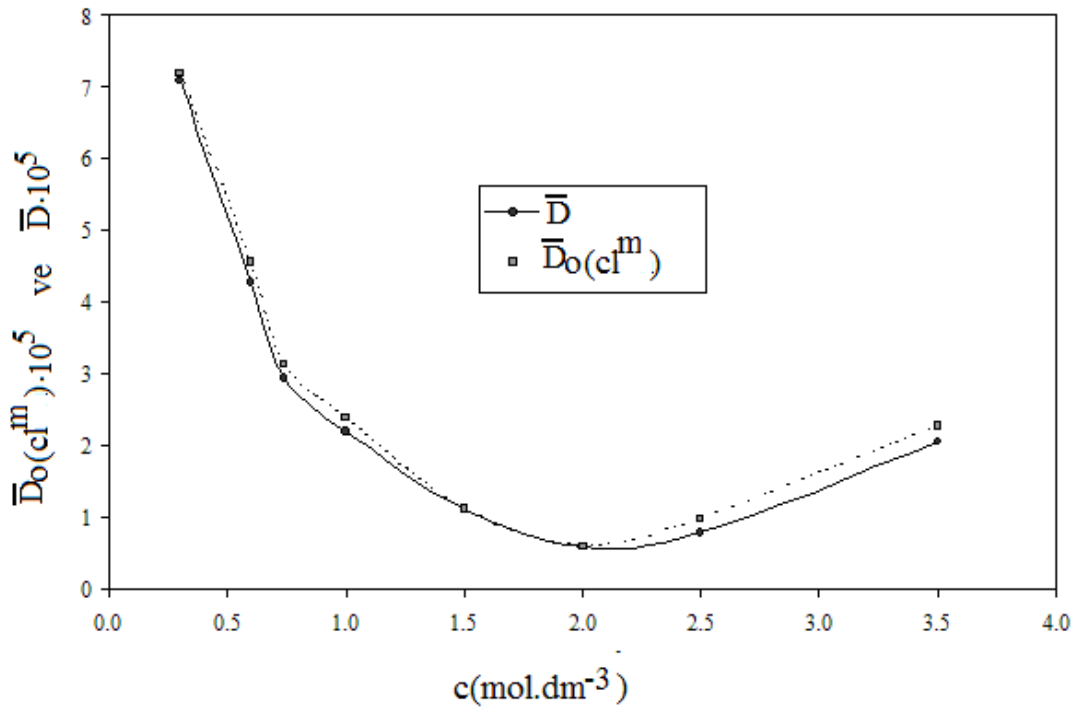
Şekil 4.28 \bar{D} ' in başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Şeklin ilk kısmı üst hücredeki difüzyonu temsil ederken alt kısmı ise daha konsantre olan alt hücredeki integral difüzyon katsayısını temsil etmektedir. $\bar{D}^o(c_1^m)$ ve $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'yi bulmak için aşağıdaki gibi bir yol izlendi. Aynı yöntem literatürde farklı şekillerde bir çok araştırmacı tarafından kullanıldı [41,42].

- Öncelikle \bar{D} 'ı Şekil 4.28’de olduğu gibi farklı sodyum metaborat tetrahidrat başlangıç konsantrasyonlarına bağlayan bağıntı bulundu.
- Yukarıda bulunan eşitliğe c_u^m değerleri konularak $\bar{D}^o(c_u^m)$ ‘ değerleri bulundu. Bu değerler 3.51 nolu eşitlikte yerine konularak $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri bulundu

- Bulunan bu $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri ile c_1^m değerleri arasında yeni bir polinom denklemi bulundu. Bulunan bu denklemde c_u^m değerleri tekrar konularak yeni $\bar{D}^o(c_u^m)$ değerleri bulundu.
- Yeni bulunan bu $\bar{D}^o(c_u^m)$ değerleri yerine konularak 3.51 nolu eşitlikte $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri bulundu ve bu işlem ardışık iki $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri eşit olana kadar devam edildi.

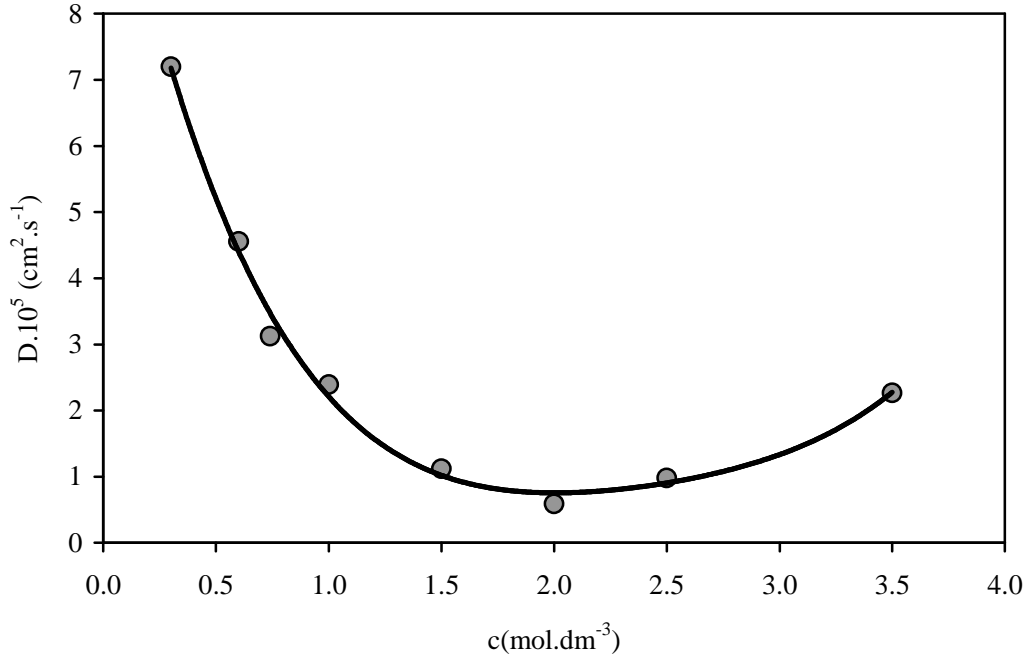
Bütün bu bilgiler ışığında Şekil 4.29'da farklı sodyum metaborat tetrahidrat başlangıç konsantrasyonları için integral difüzyon katsayısı ile alt hücrenin ortalama difüzyon katsayısının değişimini vermektedir.



Şekil 4.29 \bar{D} ve $\bar{D}^o(c_1^m)$ 'nin başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.29'da görüleceği gibi hem diyaframın integral difüzyon katsayısı ile alt hücrenin ortalama difüzyon katsayısının değişimi hemen hemen bir birine paraleldir.

Aynı paralellik diyaframın ve integral difüzyonun ortalaması olan \bar{D}^o ile de değişimini Şekil 4.30'da görmek mümkündür.



Şekil 4.30 Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Fakat bütün çalışmalarda Eşitlik 3.52'de ifade edilen difarensiyel difüzyon katsayısının konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi hedeflenmiştir. Biz de Eşitlik 3.52'nin uygulanmasıyla difarensiyel difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini bütün sistem için elde ettiğimizde Şekil 4.30'daki gibi bir grafik elde ederiz. Bu şekilde görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlarda ise moleküllerin birbirini engellemesinden dolayı difüzyon seyreltik duruma göre daha yavaştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada endüstrinin çeşitli dallarında uygulama alanı bulmuş sodyum metaborat ve bunun kristalizasyonla üretiminin de oldukça önem arz eden metastabil bölge genişliği ve nükleasyonun oluşması için gerekli olan termodinamiksel parametreler ve difüzyon katsayısı incelendi. Ayrıca günümüzde hidrojen kaynağı olarak görülen sodyum borhidrür çözeltilerinin hidrojen depolama kapasitesine etkileri farklı sodyum borhidrür yüzdeleri varlığında incelendi. Elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

1. Sodyum metaboratın farklı soğutma hızlarında metastabil bölge genişliğinin fazla etkilenmediği ve ortalama olarak metastabil bölge genişliğinin 9 °C civarında olduğu belirlendi. Saf ortamdaki metastabil bölge genişliği çözelti ortamında farklı yüzdelerde NaOH ve KOH varlığında metastabil bölge genişliğinin azaldığı fakat doygunluk sıcaklığının ise arttığı belirlendi. Bu etki sodyum hidroksit varlığında potasyum hidroksite göre daha belirgindir.

2. Saf sodyum metaborat tetrahidrat üç farklı sıcaklıktaki doygun çözeltilerinin metastabil bölge genişliğinden yararlanılarak nükleasyon hız derecesi ve aktivasyon enerji değerleri belirlendi. Buna göre nükleasyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 244.107 kJ/mol olarak ve frekans çarpanının da 2.8922×10^{41} olduğu belirlendi.

3. Sodyum metaborat tetrahidrat nükleasyonla ilgili çalışmanın bir sonraki aşaması ise aşırı doygun çözelti ortamında oluşan nükleiler ile çözelti arasındaki yüzey geriliminin değeri indüksiyon periyodu yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemde elde edilen sonuçlara göre sodyum metaborat tetrahidratın nükleasyonun hem homojen hem de heterojen olarak meydana geldiği belirlendi. Homojen nükleasyon için yüzey gerilimi değeri 2.62 mJ/m^2 ve heterojen nükleasyon için yüzey gerilimi değeri 1.35 mJ/m^2 olarak belirlendi. Elde edilen bu yüzey gerilimi değerleri kullanılarak kritik nükle çapı, r kritik nükleilerin oluşumu için gerekli olan serbest

enerji, ΔG^* kritik nükleilerin molekül sayısı i^* ve oluşum serbest enerjisi, ΔG_v farklı aşırı doyunluk oranları için bulundu.

4. Metastabil bölge genişliği için yapılan çalışmaların devamında ise 30 °C civarında doyun olan sodyum metaborat çözeltisine farklı yüzdelerde sodyum borhidrür ilavesi sonucu elde edilen çözeltilerin doyunluk sıcaklığı ve nükleasyon sıcaklıkları belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre çözelti ortamındaki sodyum borhidrür yüzdesi arttıkça üç farklı bölgeden oluştuğu belirlendi. Katı karışım içerisindeki sodyum borhidrür yüzdesi % 40 civarında iken I. bölge, % 40-60 arasındaki II. bölge, % 60-72 arasında iken III. bölgenin oluştuğu belirlendi. Her üç bölgenin davranışı farklı olup III. bölge hariç diğer iki bölgeden çözelti ortamındaki NaBH_4 miktarı arttıkça doyunluk sıcaklığının arttığı fakat metastabil bölge genişliğinin daraldığı belirlendi. III. Bölgede doyunluk sıcaklığının düştüğü metastabil bölge genişliğinin arttığı belirlendi. Ayrıca her bölgede çökme sonucu oluşan kristallerin sodyum metaborat tetrahidrat veya sodyum metaborat + sodyum borhidrür olduğu belirlendi.

5. Sodyum metaborat tetrahidratın 25 °C'deki farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri alınarak diyafram hücre yöntemiyle integral difüzyon katsayısı ve diferansiyel difüzyon katsayısı farklı başlangıç konsantrasyon değerleri için belirlendi.

6. Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi katalizör kontrollü bir reaksiyon olduğu için yüksek konsantrasyonlarda sodyum borhidrür ve metaborat karışımlarının Co-B katalizörü varlığında hidrolizi incelendiğinde doyun sodyum metaborat çözeltileri içinde % 30 NaBH_4 varlığına kadar zamana bağlı hidrojen üretimi arttığı fakat daha yüksek sodyum metaborat konsantrasyonu varlığında ise çözeltilerde hidrojen üretim hızının, hızlı bir şekilde düştüğü belirlendi.

7. Co-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürden hidrojen üretimini arttırmak ve Co-B katalizörünü daha pahalı katalizörlerle katalitik aktivite olarak yarışır hale getirmek için Co-B katalizörü standart olarak üretildikten sonra yüzeyi mikrodalgada 750 W ve 20 dakika tutulduğunda daha aktif bir Co-B katalizörü elde edildiği belirlendi. Elde edilen bu yeni aktif yüzeyli katalizör kullanılarak sodyum

borhidrürden hidrojen üretim reaksiyon hızının sodyum borhidrür konsantrasyonuna göre derecesinin 0.75 olduğu katalizöre göre ise derecesinin 1.5 olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda Co-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için reaksiyon sabitleri bulundu. Reaksiyon Arrhenius eşitliğinde kullanılarak sodyum bor hidürden hidrojen üretimi için gerekli aktivasyon enerjisinin 55.01 kJ/mol olduğu belirlendi.

8. Elde edilen sonuçlar ışığında sodyum borhidrürden hidrojen üretimi sonucu oluşan sodyum metaboratın çözelti ortamında bulunan katalizör yüzeyine çöktüğü ve katalizörün aktivitesini düşürdüğü elde edilen çalışmalarda belirlenmiştir. Bu nedenle eğer yüksek konsantrasyonlarda sodyum borhidrür içeren çözeltiler katalizör varlığında kullanılacaksa bozunmanın farklı bir ortamda gerçekleştirilmesi veya oluşan sodyum metaborat ile çözeltinin birbirinden hemen ayrılmasının sağlanması konusunda yeni çalışmaların ve yöntemlerin geliştirilmesi yerinde olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Devlet Planlama Teşkilatı, Bor Çalışma Grubu Sonuç Raporu (2007).
- [2] GREENWOOD, N.N., and EARNSHAW, A., 1984. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, UK, 16p
- [3] M. Karabulut, M. Yuksek, G.K. Marasinghe, D.E. Day, J. NonCryst. Solids 355 (2009) 1571.
- [4] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, M.G. Shumsky, W.B. Yelon, C.H. Booth, D.K. Shuh, J. NonCryst. Solids 222 (1997) 144.
- [5] Ischenko V, Pippel E, Woltersdorf J, Yappi BRN, Hauser R, Fasel C, et al. Influence of the precursor cross-linking route on the thermal stability of Si–B–C–O ceramics. Chem Mater 2008;20:7148–56.
- [6] Anderson DR. In: Lee Smith A, editor. Analysis of silicones Wiley-Interscience: New York; 1974.
- [7] M. Engler (2007). "Hexagonal Boron Nitride (hBN) – Applications from Metallurgy to Cosmetics". Cfi/Ber. DKG 84: D25. ISSN 0173-9913.
- [8] S. Berner; Corso, Martina; Widmer, Roland; Groening, Oliver; Laskowski, Robert; Blaha, Peter; Schwarz, Karlheinz; Goriachko, Andrii et al. (2007). "Boron Nitride Nanomesh: Functionality from a Corrugated Monolayer". Angew. Chem. Int. Ed. 46 (27): 5115–5119
- [9] Ayırmis N, Kartal SN, Lanfenberg T. Physical and mechanical properties and fire, decay, and termite resistance of treated oriented strandboard. For Prod J. 2005;55:74–81.
- [10] DiGangi J, Blum A, Bergman Å, de Wit CA, Lucas D, Mortimer David, Schecter Arnold, Scheringer Martin et al. (2010). "2010 San Antonio Statement on Brominated and Chlorinated Flame Retardants". Environ Health Perspect
- [11] Keren, R., & Bingham, F. T. (1985). Boron in water, soils and plants. In Advances in Soil Science, Springer, Berlin Heidelberg New York, Vol. 1, 229–276.
- [12] Atwell, B., Kriedemann, P., & Turnbull, C. (1999). Plants in action: Adaptation in nature, performance in cultivation (pp. 1–664). South Yarra, Australia: MacMillan.
- [13] Upadhyaya A, Upadhyaya GS. Sintering of copper–alumina composites through blending and mechanical alloying powder metallurgy routes. Mater Des 1995;16:41–5.
- [14] Wang Z, Chen TK, Lloyd DJ. Stress distribution in particulate-reinforced metalmatrix composites subjected to external load. Metall Trans A 1993;24: 197–207.
- [15] Mao HK, Xu J, Bell PM (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. J Geophys Res 91:4673–4676

- [16] Rietveld HM (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* 2:65–71
- [17] Ortega J.V., Wu Y., Amendola S.C., Kelly M.T., 2003. Processes For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, U.S. Patent No:6,586,563 Bl.
- [18] Kocakuşak S., Kalafatoğlu E., Yalaz N., 1986. Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması, TÜBİTAK-MAM Rapor No: 86/03, Gebze- KOCAELİ.
- [19] 21. Koshkin, N.I. and Shirkevich, M.G., *Spravochnik po elementarnoi fizike* (Reference Book of Elementary Physics), Moscow: Nauka, 1980.
- [20] Herbert C.B., 1962. Benjamin. Inc. N.Y. Hydroboration, W.C.
- [21] Ortega J.V., Wu Y., Amendola S.C., Kelly M.T., 2003. Processes For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, U.S. Patent No:6,586,563 Bl.
- [22] Schlesinger H.I., Brown H.C., Finhold A.E., 1953. The Preparation Of Sodium Borohydride By The High Temperature Reaction Of Sodium Hydride With Borate Esters, *Journal Of American Chemical Society*, Vol. 75, p 213.
- [23] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., 1953. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 205-209 Schubert, F., Lang, K., Schabacher, W., 1963. A. Burger, Patent US 3077376
- [24] Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H., Suda, S., 2003. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH₂ with dehydrated borax through ball milling at room temperature. *J Alloys and Compounds*, 349, 232-236.
- [25] Kojima, Y., Suzuki, K.İ., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *Int J Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034.
- [26] Stricland-Constable, R.F. *Kinetics and Mechanism of Crystallization*, Academic Pres, London. (1968).
- [27] Powers, H.E.C. “Nucleation and early crystal growth” *The Industrial Chemist*, 39, 351-353 (1963).
- [28] Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 1213
- [29] Kim, J.H., Kim, K.T., Kang, Y.M., Kim, H.S., Song, M.S., Lee, Y.J., Paul, Lee, S., L. and J.Y., 2004. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Alloys and Compounds* 379 (1-2): 222-227.
- [30] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000. A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975

- [31] Suda, Y.M., Sun, B.H., Liu, Y., Zhou, S., Morimitsu, K., Arai, Y., Zhou, N., Tsukamamoto, Y., Candra, Z.P., 2001. *Li Metals Mater, Korea*, 7, 73.
- [32] Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *J Hydrogen Energy* 28, 1095-1100.
- [33] Kojima, Y., Suzuki, K.I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *Int J Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034
- [34] Liu, B.H., Li, Z.P. and Suda, S., 2006. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Corrected Proof.
- [35] Kaufman, C.M., Sen, B., 1985. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts, *J Chem Soc. Dalton Trans*, 307-13
- [36] Bin Hong Liu, Qian Li, "A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008.
- [37] Nielsen, A.E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Oxford, (1964).
- [38] Nyvlt, J, *Kinetics of Crystallization in Solution*, *Journal of Crystal Growth*, 3/4, 377, (1968).
- [39] ALLER, R.C., The importance of the diffusive permeability of animal Burrow Linings in determining marine sediment chemistry, *J.Mar. Res.* 41, 299-322, (1983).
- [40] SMITH, M.J., Flowers, T.H., Cowling, M.J., Duncan, H.J., Method for the measurement of the diffusion coefficient of benzalkonium chloride, *Water Research*, 36, 1423-1428, (2002).
- [41] STOKES, R.H., An improved diaphragm-cell for diffusion studies and some test of the method, *J.Am.Chem. Soc.*, 72, 763-767, (1950).
- [42] ROBINSON, R.A., Stokes, R.H., *Electrolyte Solution*, Butterworths, London, (1955). Pp:266-268.
- [43] SOHNEL, O., Mullin, J.W., *J.Crystal Growth* 44, 377, (1978).
- [44] MULLIN, J.W., *Crystallization*, Third ed. Butterworth-Heinemann, London, (1993), p.81-124
- [45] Lu JM, Dreisinger DB, Cooper WC. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy* 1997; 45:305–22.
- [46] Patel N, Patton B, Zanchetta C, Fernandes R, Guella G, Kale A, et al. Pd-C powder and thin-film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:287–92.
- [47] Kojima Y, Kawai Y, Kimbara M, Nakanishi H, Matsumoto S. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *Int J Hydrogen*

Energy 2000;4(29):1213–7.

- [48] Saida J, Inoue A, Masumoto T. The effect of reaction condition on composition and properties of ultrafine amorphous powders in (Fe, Co, Ni)-B systems prepared by chemical reduction. *Metallur Trans A* 1991;22A:2125–32.
- [49] Patel N, Patton B, Zanchetta C, Fernandes R, Guella G, Kale A, et al. Pd–C powder and thin-film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:287–92.
- [50] Ye Liu, Yond Lu, “The effects of microwaves on the catalyst preparation and the oxidation of o-xylene over a V2O5/SiO2 system” *Catalysis Today* 51 (1999) 147±151
- [51] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. (2000). An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *J. Power Source*, 85(2):186–9
- [52] Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.C., Kelly M.T., Petillo P.J., et al. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25(10):969–75
- [53] Hsueh C.L., Chen C.Y., Ku J.R., Tsai S.F., Hsu Y.Y., Tsau F., et al. (2008). Simple and fast fabrication of polymer template–Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution. *J. Power Sources*, 177(2):485–92
- [54] Liu B.H., Li Z.P., Suda S., (2006). Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *J. Alloys Compd.*, 415(1–2):288–93
- [55] Jeong S.U., Kim R.K., Cho E.A., Kim H.J., Nam S.W., Oh I.H., et al. (2005). A study on hydrogen generation from NaBH4 solution using the high-performance Co–B catalyst. *J. Power Sources*, 144(1): 129–34
- [56] Zhao J.Z., Ma H., Chen J., (2007). Improved hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution using carbon-supported Co–B as catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 32(18):4711–6
- [57] Ye W., Zhang H.M., Xu D.Y., Ma L., Yi B.L., (2007). Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *J. Power Sources*, 164(2):544–8
- [58] Dong H., Yang H.X., Ai X.P., Cha C.S., (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*. 28(10):1095–100
- [59] Ingersoll J.C., Mani N., Thenmozhiyal J.C., Muthaiah A., (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobaltboride catalyst. *J. Power Sources*, 173:450–7
- [60] Ozkar S., Zahmakiran M., (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *J. Alloys Compd.*, 404:728–31

- [61] Zahmakiran M., Ozkar S., (2006). Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 258(1–2):95–103
- [62] Shang Y.H., Chen R., (2006). Semiempirical hydrogen generation model using concentrated sodium borohydride solution. *Energy Fuels*, 20(5):2149–54
- [63] Pena-Alonso R., Sicurelli A., Callone E., Carturan G., Raj R., (2007). A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells. *J. Power Sources*, 165(1):315–23
- [64] Metin O., Ozkar S., (2007). Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogen phosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(12):1707–15
- [65] Patel N., Patton B., Zanchetta C., Fernandes R., Guella G., Kale A., et al. (2008). Pd–C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1):287–92
- [66] Zhang J.S., Delgass W.N., Fisher T.S., Gore J.P., (2007). Kinetics of Ru catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *J. Power Sources*, 164(2):772–81
- [67] Hung A.J, Tsai S.F., Hsub Y.Y, Kub J.R., Chenc Y.H., Yua C.C., (2008). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*
- [68] Kanagasekaran, T., Gunaskaran, M., Sirinivasan, P., Jayaraman, D., Gopalakrishnan, R. and Ramasamy, P., *Cryst. Res. Technol.* 40, 1128, (2005).
- [69] Fuel Cell Design, Fabrication and Materials Selection Workshop Grainger Engineering Library, Room 335 1301 W. Springfield Ave. University Illinois Urbana Champaign Urbana, Illinois 61801 July 26-27, 2005
- [70] E. F. Medvedev “Determination Of Sodium Borosilicate Bands in The IR Spectrum Of a Multicomponent Batch” Translated from *Steklo i Keramika*, No. 9, pp. 5 – 8, September, 2007.

ÖZET

Bir yüzey prosesi olan kristalizasyon işlemi endüstrinin çok farklı dallarında üretim amaçlı kullanılmış olmasına rağmen bu prosese ait parametrelerinde belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Kristalizasyon işleminde olayı kontrol eden birçok parametre olmakla birlikte temel olarak çok sayıda molekülün bir araya gelmesi ve bunların kritik nükleli boyutuna ulaşınca kadar büyümesiyle nükleasyon gerçekleşmiş olur. Nükleasyon olayından sonra ise aşırı doymuş çözeltide bulunan kristallerin büyümesi adımı başlar. Dolayısıyla kristalizasyonu kontrol eden temel parametreler çözelti ortamında moleküllerin difüzyonu, kristal şebekesine reaksiyon ile yerleşmesi ve kritik partikül boyutunu geçen nükleilerin çözelti ortamındaki aşırı doymuşluğu olarak büyümesi adımlarından oluşur. Fakat bazı durumlarda ise özellikle de reaksiyon sonucu oluşan bileşiğin ortamdaki sistemin ısıtıcı yüzeylerine, ayırma yüzeylerine ve katalizör yüzeyine çökmesi durumlarında ortamda nükleasyonun oluşması istenmez.

Bu çalışmada da geleceğin enerji ve hidrojen depolama kaynağı olarak görülen NaBH_4 ' ün çözeltilerinin hidrojen depolama kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olan ve NaBH_4 ' ün hidrolizi sonucu açığa çıkan NaBO_2 ' in hem saf hem de farklı miktarlarda NaBH_4 varlığındaki metastabil bölge genişliğine etkileri ayrı ayrı incelendi. Bu araştırmalar sonucunda elde edilen sonuçlara göre sodyum borhidrür ve sodyum metaborat karışımlarının farklı yüzdeleri durumunda 3 farklı bölgenin oluştuğu ve bu bölgelerin her birinin davranışının farklı olduğu belirlendi. I. ve II. bölgede yani %0-57 NaBH_4 varlığında %30 NaBO_2 doymuş çözeltini doymuşluk sıcaklığı $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerine çıkarken, %57-72 NaBH_4 içeren çözeltilerde ise doymuşluk sıcaklığı $8\text{ }^\circ\text{C}$ ' lere kadar düştüğü belirlendi. Diğer taraftan NaBO_2 ' in saf halde ve farklı yüzdelerde NaOH , KOH varlığındaki metastabil bölge genişliği ve doymuşluk sıcaklığının da NaBH_4 varlığındaki gibi doymuşluk sıcaklığını yukarı çektiği belirlendi.

NaBH_4 ' ten hidrojen üretiminin iki temel sorunundan biri olan uygun ergonomik katalizörün bulunması ve kullanımınıdır. Bu amaçla daha önce literatürde çalışılmış olan Co-B katalizörünün yüzey aktivitesi mikrodalga reaktöründe farklı

mikrodalga güçleri, uygulama zamanı vb parametrelere bağlı olarak incelendi. Bu parametrelerden optimum şartlar belirlendi. Standart şartlarda hazırlanan Co-B katalizörü kullanılarak %2.5 NaBH₄ çözeltisinin hidrolizi 28 dakikada tamamlanırken, aynı özelliklere sahip çözelti mikrodalga ile yüzey aktivitesi arttırılmış Co-B katalizörü varlığında 15 dakikada tamamlanmaktadır. Diğer taraftan katalizör kontrollü olan sodyum borhidrürün reaksiyon parametreleri; katalizör konsantrasyonuna göre reaksiyon hız derecesi, sodyum borhidrür konsantrasyonuna göre reaksiyon hız derecesi, reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri bulundu.

SUMMARY

Although crystallisation, a surface processes, has been used in many different industry branches for production purposes, it is quite crucial to determine parameters related to this process. In addition to many parameters that control crystallisation process; nucleation fundamentally occurs by means of gathering of many molecules and building up of these molecules to the size of critical nuclei crystals, which are in super saturated solution; start to expand after nucleation process. Therefore, the basic parameters controlling crystallisations consist of diffusion of molecules in solution environment, settling down in crystal network by reaction, and expansion of nuclei which exceed critical particule size by absorbing from excessively solution. In some cases, especially when compound in the environment as a result of reaction, collapses on the system heater surface, separation surface and catalyst surface, nucleation formation in the environment is not desirable.

In this study, the effect of NaBO_2 – which is one of the most important parameter affecting the hydrogen storing capacity of NaBH_4 that is seen as future's source energy and hydrogen storing, and occurs as a result of NaBH_4 hydrolysis - in both pure state and in the presence of NaBH_4 on the metastable zone width were examined separately. According to the results obtained at the end of these studies, in case of different percentage of sodium borohyride and sodium metaborate mixture, three different zone occurred and it was observed that each of these zone's behavior was different.

In this study, one of the most important parameter in the I and II zone (in other words in the % 0-57 NaBH_4 presence), while %30 NaBO_2 saturated solution's saturation temperature rose above 40 °C, in the case of %57 to %72 NaBH_4 solutions the saturation temperature was observed to decrease as low as 8 °C. On the other hand, different percentage of NaOH , KOH and NaBH_4 present in the sodium metaborate solution was observed to increase metastable zone width and saturation temperature.

One of two basic problem related to producing hydrogen out of NaBH_4 is to find to use ergonomic catalyst. For this reason Co-B catalyst –which has been widely

studied in literature- has investigated with respect different parameters. From these parameters the optimum ones were determined.

While % 2.5 NaBH₄ solutions hydrolysis by using Co-B catalyst prepared in standart conditions completed in 28 minutes, the same solution completed in 15 minutes in the presence of surface activity improved Co-B catalyst. On the other hand, catalyst controlled reaction parameter of Borohyride; reaction rate degree with respect to catalyst consantration, sodium borohyride consantration reaction rate constants and activation energy values were found out.