

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM/CIVA MALGAMA YÖNTEMİ İLE SODYUM BORHİDRÜR
ELDESİNDE ELEKTRİK MALİYETİNİ İRDELEMEK**

BÜŞRA GÜNAYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEYFETTİN ERTURAN**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM/CIVA MALGAMA YÖNTEMİ İLE SODYUM BORHİDRÜR
ELDESİNDE ELEKTRİK MALİYETİNİ İRDELEMEK**

Büşra GÜNAYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.07.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

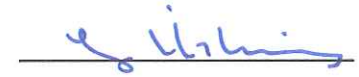
Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN
İstanbul Teknik Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, sodyum metaborat ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür kullanılarak, farklı elektrot potansiyellerinin çeşitli sürelerde uygulanmasıyla ve elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür elde edilmiş ve elde edilen sodyum borhidrürün elektrik maliyeti, sentez sırasında uygulanan parametreler incelenerek irdelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmalarında bana her konuda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen kendisini her zaman saygı ve sevgiyle hatırlayacağım çok saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında göstermiş oldukları ilgi ve yardımlarından dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Zehra Gülten ALTIN' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemdeki manevi ve maddi desteklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, benden sevgilerini, ilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz, 2015

Büşra GÜNAYDIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
SODYUM BORHİDRÜR.....	4
2.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri	5
2.1.1. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.1.2. Sodyum Borhidrürün Çözünürlüğü	7
2.1.3. Sodyum Borhidrürün Kararlılığı	9
2.1.4. Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Enerji İçeriği	10
2.1.5. Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Kapasite Verimliliği	10
2.1.6. Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi.....	11
2.2. Sodyum Borhidrürün Üretim Yöntemleri.....	11
2.2.1. Schlesinger Prosesi ile NaBH ₄ Üretimi	12
2.2.2. Bayer Prosesi ile NaBH ₄ Üretimi	12
2.2.3. Çeşitli Bileşiklerinden NaBH ₄ Üretimi	13

2.2.4.	Bor Minerallerinden NaBH_4 Üretimi	16
2.2.5.	Mekanik –Kimyasal Yöntemle NaBH_4 Üretimi	17
2.2.6.	Elektrokimyasal Yöntemle NaBH_4 Üretimi.....	18
2.3.	Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları	18
2.3.1.	Sodyum Borhidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı	19
BÖLÜM 3		
ELEKTROLİZ		23
3.1.	Elektrolizin Tanımı	23
3.2.	Elektrolizin Uygulama Alanları	24
3.3.	Elektrolizin Üretim Yöntemleri.....	24
3.4.	Elektrolizde Akım-Voltaj İlişkisi	25
3.4.1.	Bir Hücrenin Sabit Bir Uygulama Potansiyelinde Çalıştırılması	26
3.4.2.	Sabit Akımda Elektroliz	31
3.4.3.	Sabit Katot Potansiyelinde Elektroliz	32
3.5.	Elektrolizde Aşırı Gerilim	33
3.5.1.	Aktivasyon Aşırı Gerilimi	33
3.5.2.	Konsantrasyon Aşırı Gerilimi.....	33
3.5.3.	Direnç aşırı gerilimi (Ohmik direnç)	34
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		35
4.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
4.2.	Kullanılan Cihazlar	35
4.3.	Deneyin Yapılışı	38
4.3.1.	4 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz	40
4.3.2.	5 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz	40
4.3.3.	6 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz	41
4.3.4.	8 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz	41
BÖLÜM 5		
DENEYSEL SONUÇLAR		42
5.1.	Elektroliz Başlangıç Potansiyellerinin Hesaplanması	42
5.1.1.	25 °C’ de 4 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli	42
5.1.2.	25 °C’ de 5 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli	43
5.1.3.	25 °C’ de 6 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli	44
5.1.4.	25 °C’ de 8 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli	45
5.2.	Elektrik Enerjisi Hesabı	46
5.3.	Referans NaBH_4 ’ ün ve Elde Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları	48
5.4.	Elde Edilen Ürünlerin XRD Diyagramları	50
BÖLÜM 6		
SONUÇ VE ÖNERİLER		52

KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
Kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
cm	Santimetre
M	Molarite
t ^{1/2}	Yarı ömür
Log	Logaritma
atm	Atmosfer basıncı
cal	Kalori
kcal	Kilokalori
V	Volt
e-	Elektron
I	Akım
W	Elektrik enerjisi
kw	Kilowatt
kwh	Kilowatt saat
j	Joule
kj	Kilojoule
Lt	Litre
Mpa	Megapascal
A	Amper
mA	Miliamper
dk	Dakika

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
USD	United States Dollar
XRD	X-Isını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2 NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü	7
Şekil 2.3 Sodyum borhidrürün araçların yakıt sistemlerinde kullanımının şematik gösterimi	21
Şekil 2.4 Yakıt pilinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.1 DeneySEL akım-voltaj eğrisi	26
Şekil 3.2 Bir bakır(II) çözeltisi elektrolizinin akım voltaj eğrisi	27
Şekil 3.3 Cu^{+2} 'nin elektrolitik çökme reaksiyonunda, (a)akım değişmesi, (b)potansiyel değişmesi eğrileri	30
Şekil 3.4 1.5 A'lık sabit akımda bakırın indirgenmesi anında katot potansiyelinin değişimi; burada katot potansiyeli $E_c + \Pi 1$ 'e eşittir	32
Şekil 4.1 Cıva destilasyon cihazı	36
Şekil 4.2 Elektroliz hücresi	37
Şekil 4.3 Güç kaynağı	37
Şekil 4.4 Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi	39
Şekil 5.1 Referans NaBH_4 'ün FTIR spektrumu	48
Şekil 5.2 4 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu	48
Şekil 5.3 5 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu	49
Şekil 5.4 6 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu	49
Şekil 5.5 8 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu	49
Şekil 5.6 4 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı	50
Şekil 5.7 5 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı	50
Şekil 5.8 6 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı	51
Şekil 5.9 8 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı	51

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 NaBH_4 'ün fiziksel ve termodinamik özellikleri	6
Çizelge 2.2 NaBH_4 'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü (g/100g çözücü)	8
Çizelge 2.3 NaBH_4 çözeltisinin 25°C' deki pH değerleri	9
Çizelge 2.4 pH- NaBH_4 'ün yarılanma süresi	10

**SODYUM/CIVA MALGAMA YÖNTEMİ İLE SODYUM BORHİDRÜR
ELDESİNDE ELEKTRİK MALİYETİNİ İRDELEMEK**

Büşra GÜNAYDIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN

Sanayileşme ve bireylerin daha iyi koşullarda yaşama istekleri günümüzde enerji tüketimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bununla birlikte, ilk petrol krizinden beri dünyada enerji perspektifi değişmiş ve birincil enerji kaynaklarının çeşitlendirilerek petrole bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda, hidrojenin elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yakıt pilleri geleceğin enerji üretim kaynakları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt pilleri başta taşınabilir elektronikler, taşıtlar, elektrik ve ısı üretim tesisleri olmak üzere askeri ve sivil kurumlarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Ancak; yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin depolanması ciddi bir problem oluşturmaktadır. Bu noktada, bor minerallerinden üretilen sodyum borhidrür, önemli hidrojen depolama ve hatta hidrojen üretim ajanlarından birisi olarak bilinmektedir.

Sodyum borhidrür' ün sulu alkali çözeltileri katalitik olarak depolamış olduğu hidrojeni verir. Sodyum borhidrür ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilir, yanıcı ve patlayıcı değildir, hidrojen verme reaksiyonu kolaylıkla kontrol edilebilir. Açığa çıkan hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir. Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir. Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı yakılarak, geri dönüşsüz pil olarak ya da yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir.

Bu tez çalışmasında, sodyum metaborat ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür kullanılarak, elektroliz yöntemiyle elektrot potansiyeli uygulanarak sodyum borhidrür

elde edilmiş ve elde edilen sodyum borhidrürün elektrik maliyeti sentez sırasında uygulanan parametreler incelenerek irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, yakıt pilleri, hidrojen depolama

**ELECTRICITY COST STUDY OF SODIUM BOROHYDRIDE SYNTHESIS BY THE
SODIUM/MERCURY AMALGAM METHOD**

Büşra GÜNAYDIN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN

Nowadays, industrialisation and demands of people to live better conditions cause to increase energy consumption. However, energy perspective changed in worldwide and aimed to decrease dependency on oil to diversify on primary energy resources since first oil crisis. In this context, fuel cells that invert hydrogen to electrical energy take an important place of future energy-generating resources. Fuel cells have a wide area of usage on especially electronics, vehicles and electric/heat production plants along with civil institution and military. But hydrogen storage that used on fuel cells cause critical problem. At this point, sodium borohydride produced from boron minerals known as one of the hydrogen production agent and storage.

Aqueous alkaline solutions of sodium borohydride releases hydrogen that stored catalytically. Sodium borohydride can store 20% hydrogen by mass. It is not flammable/explosive. The reaction of sodium borohydride to give hydrogen can be controlled easily. Half of the released hydrogen comes from hydride and the other half is from water. The catalyst and sodium metaborate can be recycled. The hydrogen gas generated from sodium borohydride solution catalytically could be converted into energy in non-recyclable batteries or fuel cells.

In this thesis study, sodium borohydride was obtained applying electrode potential on sodium metaborate and sodium chloride in various concentrations by the electrolyzing

method and electricity cost of sodium borohydride acquired was interpreted by examining parameters during synthesis.

Keywords : Sodium borohydride, fuel cells, hydrogen storage

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde enerji gereksiniminin büyük bir kısmı petrol, doğalgaz ve kömür gibi hidrokarbon içerikli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıt rezervleri giderek azalmakta ve bunların yanması sonucunda, hava kirliliği, sera gazı etkisi, ozon tabakası incilmesi, asit yağmurları gibi insan sağlığını tehdit eden birçok problem ortaya çıkmaktadır. Bu küresel sorunlar, yenilenebilir ve temiz enerji üreten alternatif enerji kaynaklarının, varolan fosil yakıt sistemlerinin yerini almasıyla giderilebilir.

Alternatif enerji kaynaklarına verilebilecek en güzel örnek hidrojendir. Dünyada en çok bulunan bir element olan hidrojen, enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahip ve birim kütle başına en fazla kimyasal enerji verebilen bir yakıttır. Yanması sonucu elde edilen ürün su gibi zararsızdır. Buna rağmen hafif bir madde olmasından dolayı araçlarda depolanması büyük sorun yaratmaktadır. Hidrojen, çelik tanklarda basınçlı gaz, kriyojenik koşullarda sıvı, ısıl bozunmayla hidrojen veren kimyasal bileşikler(metanol, hidrokarbonlar, vb.) ve metal hidrürler(sodyum borhidrür, magnezyum hidrür, vb.) halinde depolanabilir ve taşınabilir. Ancak bu ortamlarda kullanılan malzemenin ağırlıkça en fazla %10'u kadar hidrojen depolanabilmektedir. Sonuç olarak, H_2 gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir [1].

Hidrojenin taşınması ve depolanması konusunda sodyum borhidrür büyük bir önem kazanmıştır. Yanıcı ve patlayıcı olmaması, yüksek oranda ve verimde hidrojen depolayabilmesi ve kolay kontrol edilebilen bir reaksiyonla hidrojen verebilmesi gibi

özellikleri ile sodyum borhidrür hidrojenin güvenli bir şekilde depolanmasını sağlayabilmektedir. Örneğin, NaBH_4 ağırlıkça %10,6'lık hidrojen içeriğiyle çoğu hidrojen depolayan alaşımların sahip olduğu değerden çok daha fazla hidrojen içerir. Ayrıca borhidrürün hidrolizi hidrojen üretiminde elde edilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısının ise sudan karşılanması açısından önemlidir.

1.2 Tezin Amacı

Mevcut sodyum borhidrür üretim yöntemlerinin maliyetlerinin yüksek, verimlerinin düşük olması yeni üretim prosesleri üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Çünkü kilosu yaklaşık 95 USD olan sodyum borhidrürün günümüz yakıtları ile rekabet edebilmesi için fiyatının yaklaşık 2,2 USD/kg olması gerektiği bildirilmektedir [2].

Günümüzde ticari olarak uygulanan üretim yöntemlerinde maliyeti büyük ölçüde arttıran faktör metalik sodyumun kullanılmasıdır. Metalik sodyum kullanmadan sodyum borhidrür eldesi için elektrokimyasal metotlar üzerindeki çalışmalar hızla ve yoğun olarak artmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerle sodyum borhidrür eldesi, diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında çok daha verimli ve ekonomik olabilmektedir [3].

Bu tez çalışmasında ki amacımız ise, elektrokimyasal yöntem ile; sodyum metaborat ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür çözeltileri kullanılarak, sodyumun malgama haline dönüştürülmesi ile sodyum borhidrür eldesi ve elde edilen sodyum borhidrürün daha verimli ve ekonomik olabilmesi için, elektrik maliyetinin sentez sırasında oluşan enerji kayıpları incelenerek irdelenmesi ve bu kayıpların giderilmesi için araştırmaların yapılmasıdır.

1.3 Hipotez

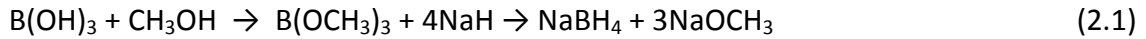
Elektroliz yöntemi ile sodyum borhidrür eldesi, sodyum metaborat ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür çözeltileri kullanılarak, elektroliz süresince, sisteme elektroliz başlangıç potansiyeli uygulanarak gerçekleştirilmiş ve devreden geçen akım şiddeti ölçülmüştür. Farklı konsantrasyonlarda sodyum klorür çözeltilerinin kullanılması nedeni ile devreden geçen akım şiddeti değişmiştir. Elektroliz sırasında katot ve anot bölgelerinde ki katyon ve anyonların ayrılması için gerekli teorik elektroliz başlangıç

potansiyelleri hesaplanmıştır. Deneyzel-teorik elektroliz başlangıç potansiyelleri, devreden geçen akım ve elektroliz suresi ile yapılan elektrik enerjisi hesabı sonucu hem elektroliz sonunda enerji kaybı olduğu görülmüş hem de artan akım ile bu kaybın daha çok arttığı sonucuna varılmıştır. Bu enerji kaybına yol açan sebeplerin ise aktivasyon aşırı gerilimi, konsantrasyon aşırı gerilimi ve direnç(ohmik) aşırı gerilimi olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeplerden konsantrasyon ve direnç(ohmik) aşırı gerilimini gidermek mümkün fakat aktivasyon aşırı gerilimini gidermek mümkün değildir. Eğer kayba yol açan bu sebepler kismende olsa giderilirse sodyum borhidrür üretiminde en büyük problem olan maliyet faktörü indirgenmiş olur.

SODYUM BORHİDRÜR

İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyon oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler arasında en çok bilineni sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür, güçlü bir indirgeyici olup, birçok organik ve inorganik bileşikler ile reaksiyona girebilmektedir.

Sodyum borhidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.



Stokiyometrik oranlar incelendiğinde, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksida dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir. 1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol sodyum metale gereksinim duyulması sodyum borhidrür üretim maliyetini etkileyen en büyük faktördür. Yapılan araştırmalar ABD'de metalik sodyumun en çok kullanıldığı alanın sodyum borhidrür üretimi olduğunu ortaya koymuştur. Sodyum metali, ergimiş sodyum klorür ve kalsiyum klorür tuzları karışımının enerji yoğun bir proseste elektroliz edilmesi sonucunda elde edilmektedir. Sodyum hidrür ise sodyum metali ile hidrojenin mineral yağı ortamında tepkimeleri sonucunda üretilmektedir. Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elementlerinin borhidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin borhidrürleridir. Bu ürünler, ABD ve Avrupa' da endüstriyel ölçekte üretilip satılmaktadırlar. Hidrürler, özellikle indirgeme işlemlerinin büyük oranda kullanıldığı gelişmiş kimya sanayiine sahip ülkelerde en önemli indirgeyiciler olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan sodyum borhidrür de

kullanım kolaylığı, stabilitesi ve diğerlerine göre daha ekonomik oluşu nedeni ile indirgeme, ağartma ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Borhidrürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri moleköl yapılarına bağlıdır. Lityum haricindeki alkali metal borhidrürlerin kristal yapıları yüzey merkezli kübiktir. Çözeltilerinde tetrahedral(BH_4)⁻¹ iyonu vardır.

Borhidrürler içinde en kararlı olanlar, alkali metal borhidrürlerdir. Sodyum borhidrür, kuru havada 3000°C'de, vakumda ise 4000°C'de kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler vakum ortamında 4000°C'nin üstünde çok az bir bozunma ile süblimleşmektedirler [2].

Sodyum borhidrür, aldehit ve ketonları içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metalik tuzlar için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilmektedir. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50'sinden fazlasında sodyum borhidrür söz sahibidir [4].

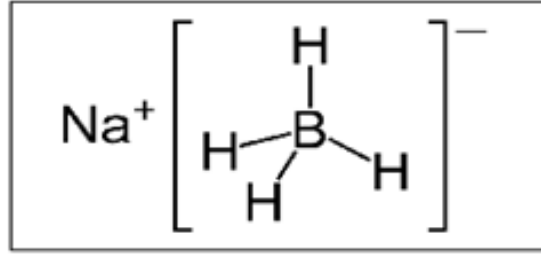
Alkali çözeltilerin borhidrürleri kuru havada kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler sulu çözeltilerinden kristallendirilebilir [5].

NaBH_4 , ticari önemi en fazla olan tetrahidroboratlar grubunda yer alan alkali metal borhidrürlerin bir üyesidir [6].

2.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri

Sodyum borhidrür, beyaz görünümlü, toksik olmayan, kuru halde 300°C' ye kadar kararlı bir bileşiktir. Toz halinde, granöl şeklinde veya NaOH' te %12'lik çözelti halinde bulunabilir. Sodyum borhidrür çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere sodyum hidroksit(NaOH) eklenir. Normal saklama koşullarında, %12' lik NaOH' teki NaBH_4 çözeltisinin yıllık kaybı %0,1' den daha azdır. Sodyum borhidrür, hidroskopik yapısı dolayısıyla havadaki nem ile temas ettiğinde yavaşça sodyum metaborat ve hidrojene bozunur. NaBH_4 ' den hızlı ve kontrollü biçimde hidrojen üretimi asidik bileşikler veya rutenyum, nikel, kobalt, platinyum gibi katalizör görevi gören metallerin ilavesiyle gerçekleştirilebilir. Sodyum borhidrür çözeltisinin katalizör kullanılarak

ekzotermik hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilir. Sodyum borhidrürün %100 hidrolizi sonucunda 2.37 litre H₂/g NaBH₄ açığa çıkar. Açığa çıkan hidrojenin yarısı sodyum bor hidrürden, diğer yarısı da sudan gelmektedir. Bu nedenle konsantre sodyum borhidrür çözeltisinden açığa çıkan hidrojen içeriği oldukça yüksektir ve ağırlık başına enerji içeriği bakımından diğer bilinen mobil hidrojen depolama teknolojileri ile rahatlıkla rekabet edebilir [7].



Şekil 2.1 Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı

2.1.1. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

NaBH₄ kirli beyaz renkte ve toz şeklinde bir maddedir. Fiziksel ve termodinamik özellikleri aşağıdaki çizelgelerde listelenmiştir [3].

Çizelge 2.1 NaBH₄'ün fiziksel ve termodinamik özellikleri

Özellik	NaBH ₄
Molekül Ağırlığı, g/mol	37,84
Rengi	Beyaz
Teorik Hidrojen İçeriği, Ağırlıkça	10,6
Safılık	> %98,5
Kristal Yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6,15 Å)
Erime Noktası, °C	505 (10 atm H ₂) 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda vakum altında ayrışır.
Termal Kararlılık	400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda alev almaz. Havada olabilecek herhangi bir kıvılcımdan alev alır, yanıcıdır.
Yoğunluk, g/cm ³	1,074
Serbest Oluşum Enerjisi, kcal/mol	-30,1

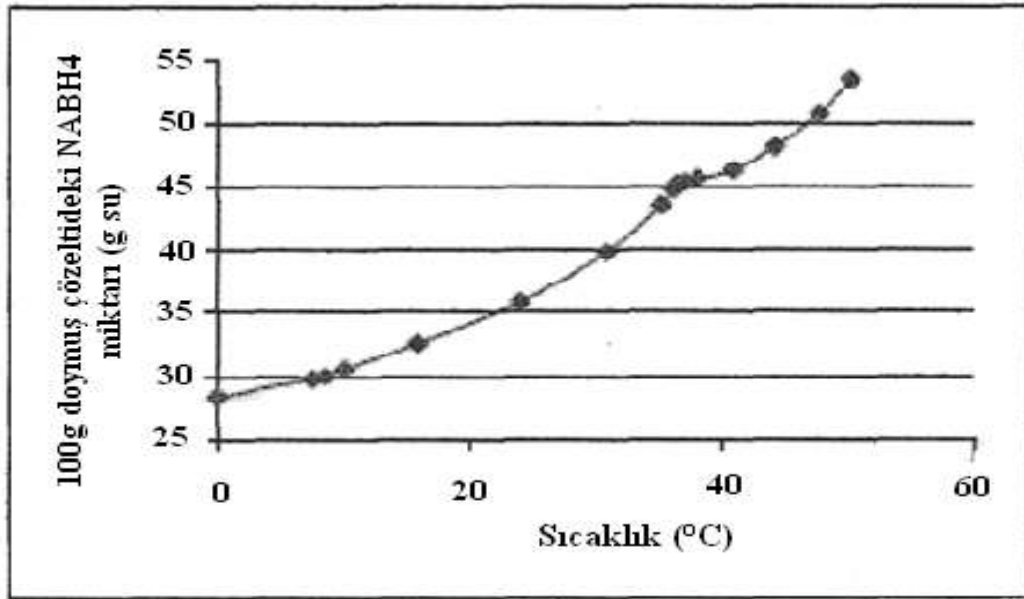
Çizelge 2.1 NaBH₄'ün fiziksel ve termodinamik özellikleri (devamı)

Oluşum Isısı, kcal/mol	-45,53
Entropi, cal/°C mol	24,26
Isı Kapasitesi, cal/°C mol	20,67
Serbest İyonlaşma Enerjisi, cal/mol $\text{NaBH}_{4(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{BH}_4^-$	-5660

2.1.2. Sodyum Borhidrürün Çözünürlüğü

Sodyum Borhidrürün Sudaki Çözünürlüğü

NaBH₄'ün sudaki çözünürlüğü farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. NaBH₄ ve NaBH₄. 2H₂O' nun iki kristal formun denge sıcaklıkları Şekil 2.2' de gösterilmiştir. 36.4 °C' nin altındaki eğri NaBH₄.2H₂O' nun çözünürlüğünü, 36.4 °C' nin üstündeki eğri ise NaBH₄' ün çözünürlüğünü göstermektedir [5].



Şekil 2.2 NaBH₄'ün farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü [8]

NaBH₄' ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü, çeşitli alkol, amin ve glikol eter için belirlenmiştir. Genelde, NaBH₄, hidroksil veya amin grup içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Sıcaklık artışıyla sodyum borhidrürün solventlerdeki çözünürlüğü artmaktadır [5].

Çizelge 2.2 NaBH₄' ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü (g/100g çözücü) [3]

Çözücü	Sıcaklık(°C)	Çözünürlük
Su	0	25
	25	55
	60	88,5
Sıvı Amonyak	25	104
Metilamin	-22	27,6
Etilamin	17	20,9
N-Propilamin	28	9,6
Iso-Butilamin	28	6
N-Butilamin	28	4,9
Sikloheksalamin	28	1,8
Morfolin	25	1,4
	75	2,5
Anilin	75	0,6
Pridin	25	3,1
	75	3,4
Monoetanolamin	25	7,7
Etilendiamin	75	22
Metanol	20	16,4
Etanol	20	4
İsopropanol	25	0,37
	60	0,88
Ter-bütanol	25	0,11
	60	1,8
2-Etilheksanol	25	0,01
Tetrahidrofurfuril Alkol	20	14
Etilen Glikol Dimetil Eter	0	2,6
	20	0,8
Dietilen Glikol Dimetil Eter	0	1,7
	25	5,5
	45	8
	75	0
Trietilen Glikol Dimetil Eter	0	8,4
	25	8,7
	50	8,5
	100	6,7
Dimetilformamid	20	18
Dimetilasetamid	20	14
Dimetilsülfoksid	25	5,8
Asetonitril	28	2
Tetrahidrofuran	20	0,1

Sodyum Borhidrürü Çözmeyenler

Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda indirgenmeyi etkilemek için kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak sodyum borhidritin her molü için 2 mol su gerekmektedir. Bu prosedürün geçerliliği çok yüksek molekül ağırlıklı alkollerle ispatlanmıştır. Ancak bazı hallerde tetraetilamonyum borhidrit gibi organik borhidritler oldukça kuvvetli çözünürlüğü nedeniyle daha etkili olmaktadır. Polar olmayan çözücülerde silika jel, alümina, zeolit gibi katı destekleyici maddeler üzerinde NaBH_4 'ün kullanımı uygun olduğu belirtilmiştir [3].

2.1.3. Sodyum Borhidrürün Kararlılığı

NaBH_4 , termal olarak çok kararludur ve ancak vakum altında 400°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH_4 havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşça bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur [9].

NaBH_4 'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması aşağıdaki hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır.



NaBH_4 bazik özellik gösterdiğinden dolayı yüksek konsantrasyon değerlerindeki çözeltileri daha kararludur. NaBH_4 'ün sudaki hidrolizi pH değerini arttırmakta ve bozunma hızını azaltmaktadır. Çizelge 2.3' te farklı konsantrasyonlardaki NaBH_4 çözeltisinin 25°C 'deki pH değerleri görülmektedir. Örneğin 25°C 'de 0,01 M NaBH_4 çözeltisinin başlangıç pH değeri 9,6 iken hidroliz sırasında 9,9' dur [10].

Çizelge 2.3 NaBH_4 çözeltisinin 25°C 'deki pH değerleri

NaBH_4 'ün konsantrasyonu	pH
1.000 M	$10,48 \pm 0,02$
0.100 M	$10,05 \pm 0,02$
0.010 M	$9,56 \pm 0,02$

Soy metaller, bakır, nikel ve kobalt boritler; borhidrür iyonunun hidrolizini katalizlemektedir. Katalizör, çözeltideki uygun metal tuzunun borhidrür tarafından indirgenmesi ile oluşmaktadır [11].

NaBH_4 asidik alkoller ve metanol, etanol gibi düşük molekül ağırlıklı, birincil alkollerde kararlı değildir. Düşük alkollerdeki kararsızlığı, sulu çözeltilerde olduğu gibi baz eklenerek ortadan kaldırılır [12, 13].

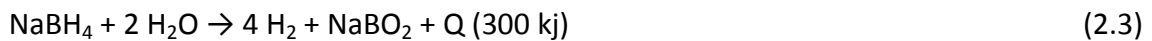
Organik çözeltilerde, NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığı oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Örneğin, piridin ve dioksan çözeltilerde NaBH_4 oldukça karardır. Eser miktardaki su ile hidroliz meydana gelmekte ve bu durum kararlılığa etki etmektedir [14].

Çizelge 2.4 pH- NaBH_4 ' ün yarılanma süresi

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

Sıcaklık artışından kaynaklanan NaBH_4 ' ün sulu çözeltisindeki kararlılığının azalması, daha fazla kostik ilave edilerek veya NaBH_4 konsantrasyonu artırılarak engellenebilir. 12,9–13,8 gibi yüksek pH aralığındaki depolama koşullarında bozunma gözlenmez [15].

2.1.4. Sodyum Borhidrür Çözeltisinin Enerji İçeriği



Yukarıdaki eşitliğe 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°C ' de 98 Lt H_2 demektir. NaBH_4 ' ün %100 çevrilmesi söz konusu olduğunda ise 1 Lt %35' lik NaBH_4 çözeltisi 9.3 mol NaBH_4 eder. Bu 74 g H_2 ' ye karşılık gelir. Diğer taraftan %35' lik 14.2 kg NaBH_4 çözeltisi 1 kg H_2 depolayabilir (13.5 Lt çözelti) [10].

2.1.5. 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 H₂ için gerekli net hacim 71 Lt (sıvı H₂ yoğunluğu 0,07 g/cm³) olarak bulunur(bu hacim kabın kendi hacmi dahil değildir). Aynı miktar H₂' yi 34 MPa basınç altında sıkıştırırsak gerekli hacim yaklaşık 180 Lt' dir. Oysa 5 kg H₂ elde etmek için %35 lik NaBH₄ çözeltisi için gerekli hacim sadece 65 Lt' dir. Bu da H₂' nin saklanması için en uygun ve tehlikesiz yöntemin NaBH₄ çözeltileri olduğunu ortaya koyar. Böylelikle 74 g H₂ depolayan %35' lik 1 Lt NaBH₄ çözeltisinin H₂ kapasite verimi yaklaşık %7' dir [10].

2.1.6. Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi

NaBH₄' ün hidrolitik reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyona göre her 1 mol NaBH₄ en az 4 mol suyun (OH)⁻¹ e 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 [16].

2.2. Sodyum Borhidrürün Üretim Yöntemleri

Borhidrürlerin üretimi ile ilgili yapılan ilk çalışma, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşiği olan uranyum borhidrürün hazırlanmasıdır. Bu yöntemde, uranyum(IV)florür ile alüminyum borhidrürün oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon ile uranyum borhidrür sentezlenmiştir [17].



Daha sonraki çalışmalarla, daha pratik ve uygun üretim yöntemleri geliştirilmiştir. NaBH₄'ün üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte Schlesinger ve Bayer prosesleri en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş endüstriyel proseslerdir [18].

2.2.1. Schlesinger Prosesi ile NaBH₄ Üretimi

NaBH₄, Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntemde borik asidin, metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür(NaH) ile indirgenmesi sonucunda üretilmiştir [17].



Metalik Na, NaCl ve CaCl₂ tuzları karışımının elektrolizi ile üretilmektedir. NaH ise mineral yağ dispersiyonu içinde Na' un hidrojenlendirilmesi ile hazırlanmaktadır. Oluşan NaH, B(OCH₃)₃ reaksiyonunda kullanılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen NaBH₄ ve NaOCH₃ karışımı, mineral yağ dispersiyonunda bulunmaktadır. Karışım iki fazlı sulu NaOH–NaBH₄–CH₃OH karışımını elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra CH₃OH destilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Katı NaBH₄ eldesi için ek olarak ekstraksiyon, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemleri de gerçekleştirilmelidir.

İndirgenme denklemi incelendiğinde, 1 mol NaBH₄ üretimi için 4 mol Na' a ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanında stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, Na' un % 75' inin yan ürün olan NaOCH₃' e dönüştüğü görülmektedir. Metalik Na gereksiniminin ve yan ürün oluşma yüzdesinin yüksek olması proses maliyetini artırmaktadır. Ayrıca, metalik Na ve NaH' ün su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek H₂ açığa çıkarmaları nedeniyle su ile temasları önlenmeli ve inert gaz atmosferi altında korunmalıdırlar [6].

2.2.2. Bayer Prosesi ile NaBH₄ Üretimi

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



Bu yöntemde de 1 mol NaBH_4 üretimi için 4 mol metalik sodyum (Na)' a ihtiyaç duyulmaktadır [19].

Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan problemlerin giderilmesi için bu iki proses temel alınarak düzeltilmeler yapılmış ve farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yeni üretim yöntemlerinin endüstriyel ölçekte ekonomik olarak NaBH_4 üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir [4].

2.2.3. Çeşitli Bileşiklerinden NaBH_4 Üretimi

Diborandan NaBH_4 Üretimi

a) Dietil eter içerisinde sodyum amalgam(Na) ve diboranın(B_2H_6) aşağıdaki reaksiyonuna göre 24 saat sonucunda NaBH_4 sentezlenmektedir.



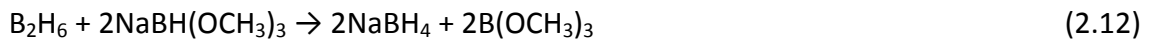
b) Sulu sodyum hidroksit(NaOH) ve diboran(B_2H_6) çözeltisinden aşağıdaki reaksiyona göre NaBH_4 ve yan ürün olarak sodyum metaborat(NaB(OH)_4) elde edilmektedir [20].



c) Diglimli ortamda sodyum hidrür(NaH) ve diboran(B_2H_6)' dan NaBH_4 hazırlanmıştır.



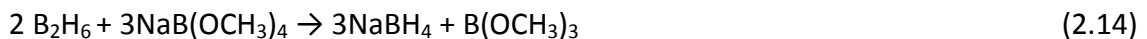
d) Diboran(B_2H_6) ve sodyum trimetoksihidroboratın($\text{NaBH(OCH}_3)_3$) reaksiyonu ile NaBH_4 üretilmiştir.



e) Diboran(B_2H_6) ve tetrametoksiboratın(NaOCH_3) aşağıdaki reaksiyonu sonucunda NaBH_4 elde edilmiştir.



f) Diboran(B_2H_6) ile sodyum tetrametoksiboratın($\text{NaB(OCH}_3)_4$) reaksiyonu sonucunda NaBH_4 sentezlenmiştir [17].



Borhalojenürlerden NaBH₄ Üretimi

a)-70⁰C' de bor triflorür(BF₃) dietil eter fazında sodyum hidrür(NaH) ile reaksiyonundan triflorohidroborat(NaHBF₃) üretilmiştir.



Oluşan bu ara ürün oldukça saf elde edilmekte ve 200⁰C' nin üstünde bozunmaktadır. Bor triflorür(BF₃) gaz fazda 200⁰C civarında sodyum hidrürle(NaH) şiddetli bir reaksiyon verse de 180–190⁰C' de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir.



istenmeyen reaksiyonun yerine;



istenen reaksiyonunun oluşabilmesi için çeşitli sodyum hidrür(NaH) aktifleştircisi bulunmaktadır. Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, aminoboranlar başlıca aktifleştircilerdir. Bu aktifleştirciler NaBH₄' ün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks borhidrürün oluşmasını sağlarlar.

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

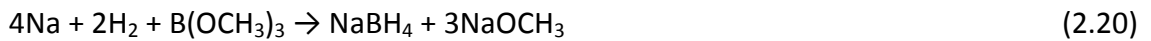


c) Bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür(NaH) ve gaz halinde bor triflorür(BF₃) verilmiş ve aşağıdaki reaksiyon sonucu NaBH₄ üretilmiştir [20].



Alkoksit Bor Bileşiklerinden ve Bor Trimetil Esterlerden NaBH₄ Üretimi

a) Metalik Na ve B(OCH₃)₃ karışımının H₂ atmosferi altında 250⁰C'de ısıtılması ile NaBH₄ sentezlenir. Ancak dönüşüm verimi oldukça düşüktür [17].



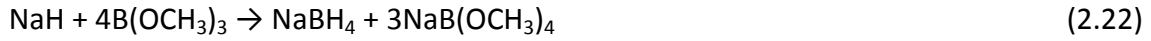
b)Sulu sodyum hidroksit(NaOH)' li ortamda NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. NaBH₄, sulu sodyum hidroksit ve metanol karışımından, izopropanol ilavesi ile ayrılmıştır. Borhidrürün çöktürülmesi NaBH₄ doymun ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden

sağlanmıştır. Saf olarak üretilemeyen borhidrürün sıvı amonyak ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir [20].

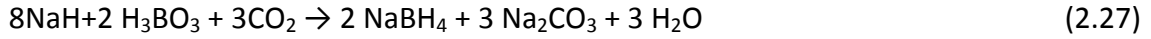
c)Diğer bir yöntemde, sodyum trimetoksihidroborat($\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$)' ın 230°C ' de ayrışması sonucunda NaBH_4 ve sodyum tetrametoksiborat($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$) oluşmaktadır. Sıvı amonyak ile ekstraksiyon içinde NaBH_4 çözülmesi gerçekleşmekte ve geri kristalizasyonu ile ürün saflaştırılabilmektedir [17].



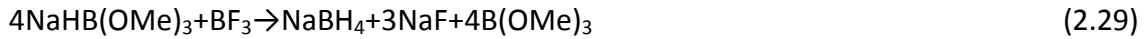
d) NaBH_4 , düşük sıcaklıklarda döngülü bir proseste tetrahidrofuran fazında hazırlanmıştır.



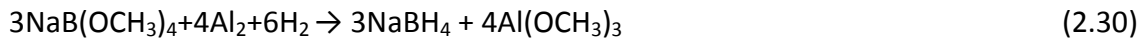
Toplam reaksiyon:



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



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



g) Tetrahidrofuran ve glimli ortamda NaBH_4 sentezlenmiştir [20].

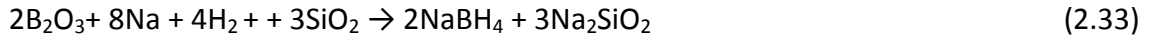


Bor Oksitten NaBH₄ Üretimi

a) NaBH₄, sodyum hidrür(NaH) ve bor oksitin(B₂O₃) 330–350°C’ de sıcaklık aralığında cam bilyalı değirmende 20–48 saat öğütülmesiyle laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Reaksiyon karışımından NaBH₄ izopropilaminle ekstrakte edilerek ayrılır [17].



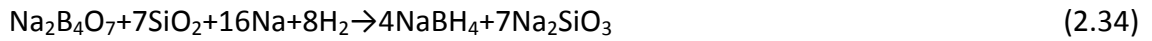
b) Bir başka yüksek sıcaklık gerektiren yöntemde; yaklaşık 350–450°C arasında ve 4–100 atm H₂ basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir.



Reaksiyon iki aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada, Na ve boroksit(B₂O₃) bir otoklav içerisinde 300°C’ de 4 atm H₂ basıncı altında 2,5 saat süre ile karıştırılarak NaH- B₂O₃ karışımı elde edilmektedir. İkinci aşamada elde edilen karışım deniz kumu ile 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile otoklavda tepkimeye girerek NaBH₄ elde edilmektedir [4].

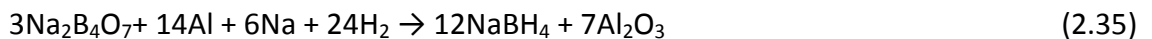
2.2.4. Bor Minerallerinden NaBH₄ Üretimi

a) Bor kaynağı olarak susuz boraksın(Na₂B₄O₇) kullanıldığı aşağıdaki reaksiyon ile % 96 verimle NaBH₄ üretilmiştir.



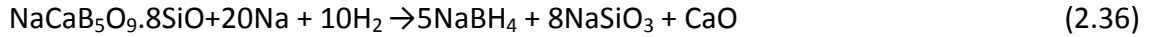
Susuz boraks(Na₂B₄O₇), kuvars(SiO₂) ve metalik sodyum (Na) karışımı otoklavda H₂ basıncı altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaktadır. NaBH₄ sıvı amonyak ile ekstrakte edilerek reaksiyon ürünlerinden ayrılır. Amonyakın buharlaştırılması ile saf NaBH₄ elde edilmektedir [21].

b) Susuz boraks(Na₂B₄O₇), sodyum(Na) ve alüminyumunun(Al) H₂ atmosferi altında otoklavda ısıtılması sonucunda NaBH₄ üretilmektedir. Sıvı amonyak ya da izopropilamin ile izole edilen NaBH₄ %98 verimle elde edilmektedir [22].



c) Bor kaynağı olarak üleksit(NaCaB₅O₉.8H₂O) kullanıldığında ise; ilk olarak susuz üleksit(NaCaB₅O₉) kuvars tozu ile bir refrakter pota içerisinde sinterlenmektedir. Elde

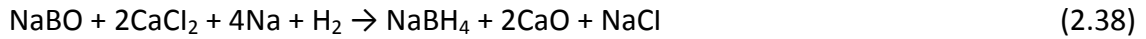
edilen borosilikat camı Na ile H₂ basıncı altında ısıtılarak otoklavda tepkimeye sokulmaktadır. Elde edilen NaBH₄ sıvı amonyak ile ayrılmaktadır [21].



d) Kalsiyum hidrürün(CaH₂), sodyum metaboratı(NaBO₂) indirgemesi sonucu NaBH₄ elde edilmiştir. Reaksiyon karışımında metanol ile ekstrakte edilen NaBH₄ % 94 verimle üretilmektedir.



e) Sodyum metaborat(NaBO₂), kalsiyum klorit(CaCl₂) ve metalik Na karışımı H₂ basıncı altında ısıtılmasıyla üretilen NaBH₄ ekstraksiyon ve buharlaştırma işlemleri sonunda yüksek verimle elde edilmektedir [23].



f) NaBH₄, sodyum metaborat(NaBO₂)' in magnezyum hidrür(MgH₂) ile 2–4 saat süre boyunca H₂ basıncı altında 350–750 °C 'de otoklavda ısıtılması sonucunda üretilmektedir.



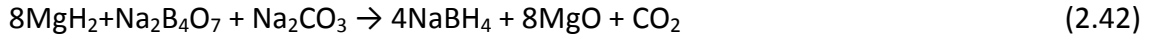
g) Sodyum metaborat(NaBO₂)' in, oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen reaksiyonu ile NaBH₄' e dönüşümü gerçekleştirilir. NaBH₄, etilendiamin ekstraksiyonu ile karışımdan ayrılır ve buharlaştırma sonucunda saf olarak elde edilmektedir [24].



2.2.5. Mekanik –Kimyasal Yöntemle NaBH₄ Üretimi

NaBH₄, MgH₂ ve Na₂B₄O₇' ün oda sıcaklığında bilyeli öğütücüde gerçekleşen mekanik-kimyasal indirgenmesiyle üretilmektedir. Bu yöntemde NaBH₄' ün veriminin artırılabilmesi için NaH' ün yerine indirgeyici olarak MgH₂ kullanılmıştır. Reaktanlardaki sodyum yetersizliğini giderebilmek ve Na₂B₄O₇' ün NaBH₄' e dönüşüm hızını artırabilmek için karışıma Na₂CO₃' in eklenmesi gerekmektedir.

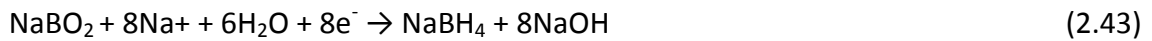
NaBH₄, % 99 saflıktaki susuz etilendiamin ile Argon atmosferi altında ekstrakte edilir ve katı ürün, oda sıcaklığında 0.05 MPa basınç altında ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılması ile saf olarak elde edilir [24].



2.2.6. Elektrokimyasal Yöntemle NaBH₄ Üretimi

Yöntemin genel amacı, katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektedir. Anot ve katot bölümleri katyon seçici membranla ayrılmış elektroliz hücresinde sulu sodyum borat çözeltilerinden, borat iyonunun katot kompartımanında indirgenmesi ile NaBH₄ çözeltisi elde edilmiştir [25].

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



2.3. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları

Sodyum borhidrür, endüstriyel ölçekteki kimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları ile aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, kağıt endüstrilerinde ağartıcı olarak kullanılan sodyum hidrosülfid elde

etmek için kullanılmaktadır. Genelde zararlı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin olmaması sodyum borhidrürün en önemli kullanım avantajlarından biridir.

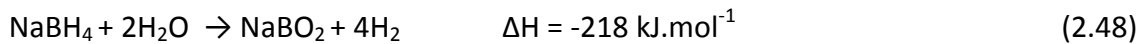
Sodyum borhidrür, yakıt pilleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için bir hidrojen kaynağı olarak da değerlendirilmektedir. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde bir anodik yakıt olarak doğrudan kullanılabileceği gibi hidrojen depolayan bir ortam olarak da görev yapabilmektedir [2].

2.3.1. Sodyum Borhidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı

Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olan sodyum borhidrür ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiğin yüksek hidrojen depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Örneğin, NaBH₄ ağırlıkça %10,6 hidrojen içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir.

Sodyum borhidrür ile su reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ekzotermik reaksiyona uygun olarak hidrojenin ağırlıkça %10,8'i açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat(NaBO₂) üretilmektedir.

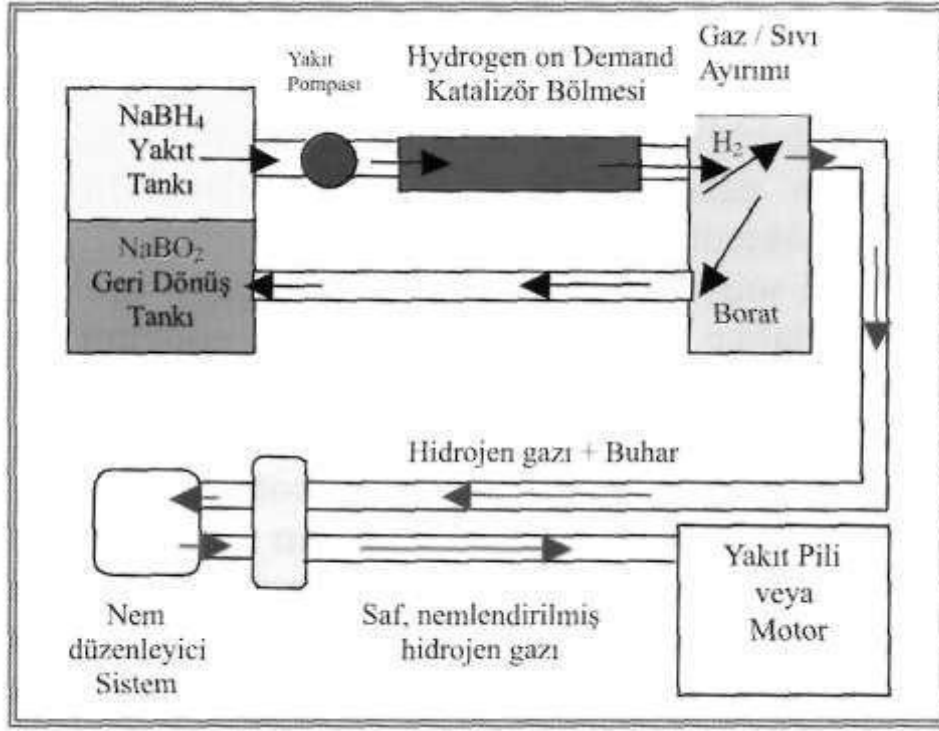


Sodyum borhidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında bile bir katalizör(rutenyum, platin vb.) ilave edildiğinde yukarıdaki tepkimeye göre hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Görüldüğü gibi reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katı olup, 4 mol H NaBH₄' den 4 mol H ise H₂O'dan gelmektedir.

Reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle sistemden elde edilen hidrojen nemlidir ve kullanılacağı ortama bağlı olarak hidrojen gazının nem miktarını düzenleyici bir sistemden geçirilmesi gerekmektedir. Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının bazı avantajları şunlardır;

- Reaksiyonun kontrol edilebilirliği çok yüksektir(katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır).

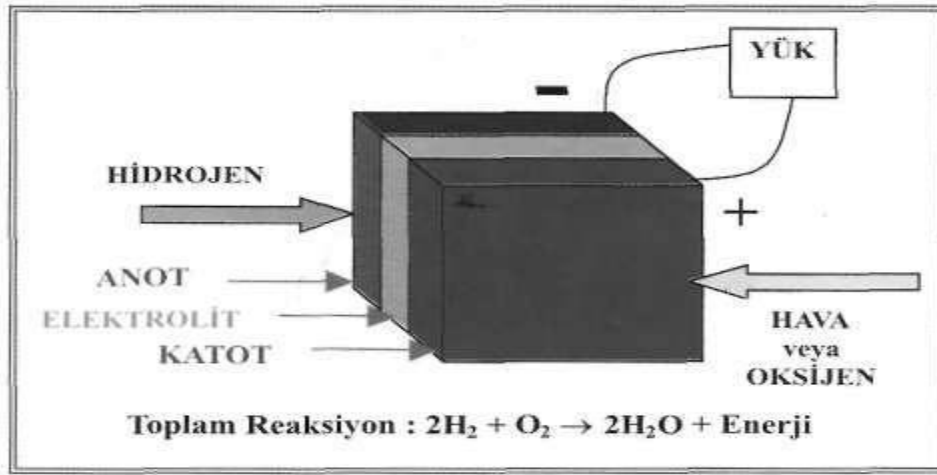
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır(hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur).
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Düşük basınçlı hidrojen üretimi için çok uygundur(yüksek gaz basıncı yakıt pilleri için zararlıdır).
- Eğer sistem ısıtılırsa, oluşan su buharı hidrojen ile karışabilmektedir(bu durum PEM (Proton Exchange Membrane) tipi yakıt pilleri için istenen bir durumdur).
- Reaksiyon hızı oldukça kararlı olup, hidrojen üretimi yavaş ve kararlıdır.
- Katalizörler pek çok kez kullanılabilir.
- Sodyum metaborat yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.
- İçten yanmalı motorlarda yapılacak küçük bir değişiklik ile bu şekilde üretilen hidrojen gazı, araçlarda yakıt olarak kullanılabilir.
- Sodyum borhidrür kullanılarak araçların yakıt sistemleri için gerekli olan hidrojenin üretilmesi ve sistemde kullanımı Şekil 2.3' de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Sodyum borhidrürün araçların yakıt sistemlerinde kullanımının şematik gösterimi

Millenium Celi firması tarafından geliştirilen ve “Hydrogen on Deman” olarak adlandırılan bu sistemde, yakıt tankındaki sodyum borhidrür çözeltisi, yapısındaki hidrojenin gaz fazına geçebilmesi için gerekli olan reaksiyonu başlatacak olan katalizör (rutenyum, platin vb.) ile reaksiyona gireceği bölme pompalanmaktadır. Tepkime sonucu açığa çıkan ancak nemli H_2 gazı ve $NaBO_2$ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı bölmeye gönderilmektedir. Sodyum metaborat çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf hidrojen gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, sodyum metaborat çözeltisi ise yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır. Buradan da anlaşılacağı gibi sodyum borhidrür bileşiğindeki bor, hiçbir şekilde tepkimeye girmemekte bundan dolayı da miktarında herhangi bir azalma olmamakta sadece yapıda bulunan hidrojen gaz fazına geçmektedir.

Bir yakıtın(örneğin hidrojen) oksijen ile kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal özelliğe sahip bir cihaz olarak tanımlanan yakıt pillerinde(mel celi) durum bundan farklıdır.



Şekil 2.4 Yakıt pilinin şematik gösterimi

Burada, NaBH_4 ilk olarak aşağıdaki reaksiyona uygun olarak oksitlenmektedir.



Reaksiyon platin katalizör etkisi ile elektrod yüzeyinde aşağıdaki tepkime gereği ilerlemektedir. Katalizör aynı zamanda hidrojen üretiminin de devam etmesini sağlamaktadır.



Yaklaşık 20 mg (0,02 cm³) NaBH_4 kullanılarak yukarıdaki reaksiyon sonucunda 100 mA'lık tek bir pilin 1 saat süre ile çalışmasına yetecek kadar enerji üretilebilmektedir. Ancak, pilin içindeki hidrojen tükendiğinde enerji üretimi de sona ermektedir. Bu sistemde, ortamdaki hidrojenin sürekli tüketilmesi sonucunda oluşan sodyum metaborat boşaltılıp yemden sodyum borhidrür çözeltisi ilavesi yapılarak çalışmaya devam edilebilmektedir. Yakıt pilleri, güç üretim santrallerinden cep telefonlarına kadar yaygın kullanım alanlarına ve kapasitelere sahip olmalarına karşılık, bugün için 1kW'lık bir yakıt pilinin fiyatı yaklaşık 6000 USD civarındadır [2].

3.1. Elektrolizin Tanımı

Elektroliz, elektrik akımı yardımıyla, bir elektrolit içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. Bu değişiklik, maddenin elektron vermesinden (yükseltgenme) ya da almasından(indirgenme) kaynaklanır.

Elektroliz işlemi, elektroliz kabı ya da tankı denen bir aygıt içinde uygulanır. Bu aygıt, çözünerek artı ve eksi yüklü iyonlara ayrılmış bir bileşiğin içine birbirine değmeyecek biçimde daldırılmış iki elektrottan oluşur. Elektrotlar bir akım kaynağına bağlandığında meydana gelen gerilim(elektrik alan), iyonları karşıt yüklü elektroda(kutup) doğru hareket ettirir. Karşıt kutupta yükünü dengeleyen atom veya moleküller elektrotta çöker veya elektrolit içindeki moleküllerle yeni reaksiyonlara girer. Yeni reaksiyona girme meyli daha fazladır.

Örneğin; sofr tuzu içeren elektrolitte anotta klor açığa çıkarken nötr sodyum atomları su moleküllerini etkileyerek katottan hidrojen açığa çıkmasına sebep olurlar ve elektrolitte sodyum hidroksit oluşur.

Elektroliz konusunda; 1800 yılında Anthony Carlisle ve William Nicholson, 1807 yılında Humphry Davy ve 1833 yılında Faraday'ın keşifleri ve 1887 yılında Svante Arrhenius tarafından geliştirilen iyon teorisi, zamanımızın atom fiziğine temel teşkil etmişlerdir [26].

3.2. Elektrolizin Uygulama Alanları

Elektroliz; metalürjide, metallerin hazırlanmasında(çözünmez anot) ya da arıtılmasında(çözünür anot) kullanılır. Elektroliz, ayrıca, galvanoplastide, elektrolitik metal birikimiyle döküm kalıbına biçim vermede, aşınmaya karşı korumada ve bir metal çökeltisiyle metallerin kaplanmasında (nikel kaplama, çinko kaplama, kadmiyum kaplama, krom kaplama, gümüş ya da altın kaplama) başvurulan bir yöntemdir. Saf hidrojen, suyun elektroliziyle elde edilir. Diğer uygulamaları arasında; gaz üretimi (klor), metal üstünde koruyucu oksitli anot tabakalarının elde edilmesi (alüminyumun, alümin aracılığıyla anotlaştırılması işlemi), elektrolizle parlatma, metallerin katot ya da anot olarak yağlardan arındırılması sayılabilir. Elektroliz, akım şiddetlerinin, özellikle de voltmetrelerdeki akım miktarının ölçülmesine de olanak verir. Sürekli akım yardımıyla, organik dokuların ayrıştırılmasına dayanan tedavi elektrolizi, cerrahide sinir uçlarının (nöronların), sertleşen urların, burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, idrar kanalı ya da yemek borusu daralmalarının tedavisinde kullanılır [27].

3.3. Elektrolizin Üretim Yöntemleri

3 çeşit elektroliz üretim yöntemi vardır:

- Diyafram Hücreli
- Membran Hücreli
- Cıva Hücreli

Diyafram hücreli işlem(Griesheim hücresi, 1885) ve cıva hücreli işlem(Castner-Kellner hücresi, 1892) 1800'lerin sonlarına doğru bulunmuştur. Membran hücreli işlem ise çok daha yakın bir zamanda bulunmuştur(1970). Bu işlemlerin her birinde, anotta üretilen klorun, doğrudan veya dolaylı olarak katotta üretilen kostik sodadan ve hidrojenden ayrı tutulması için farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Klor-alkali sanayiinde kullanılan en önemli kirletici madde cıva hücreli teknolojiye kullanılan cıva maddesidir. İşlemin özelliklerine bağlı olarak cıva havaya, suya, atıklara ve ürünlere karışabilmektedir. 1998 yılında Batı Avrupa'da klor alkali tesislerinden havaya, suya ve ürünlere karışan toplam cıva miktarı 9,5 ton olarak tespit edilmiştir.

Münferit tesislerde klor üretim kapasitelerine bağı olarak ton başına 0,2-3,0 g cıva salımı yapılmaktadır.

Diyafram teknolojisi ile ilgili en önemli husus asbest maddesidir. Çalışanların asbeste maruz kalmaları riski ve asbestin çevreye salınması çevresel sorunlar olarak değerlendirilmektedir.

Membran hücreli işlem, cıva ve asbest kullanılmadığı ve daha az enerji tükettiği için ekolojik açıdan, daha eski olan diğer iki işleme nazaran daha avantajlıdır. Bu avantajlarına rağmen, mevcut klor üretim tesislerinin çoğunun 1970' li yıllarda kurulmuş olması, bu tesislerin ortalama 40-60 yıl hizmet ömrüne sahip olmaları ve üretim kapasitesini artırma gereksinimi duyulmaması nedeniyle Avrupa'da membran hücreli üretime geçiş yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu geçişi hızlandıracak herhangi bir yasal düzenleme de mevcut değildir [28].

3.4. Elektrolizde Akım-Voltaj İlişkisi

Bir elektrolitik hücre üç farklı konumda çalıştırılırken akım, voltaj ve zamandaki değişikliklere dikkat edilmelidir. Bu konumlar:

- Uygulanan hücre potansiyelinin sabit olması
- Hücre akımının sabit tutulması
- Elektrotlardan birisinin(analitle ilgili elektrot) potansiyelinin sabit tutulması

Her üç durumda da hücrenin davranışı aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

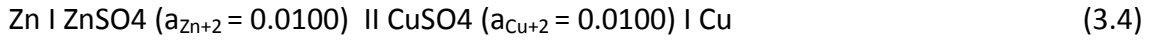
$$E_{uyg} = E_k - E_a + \Pi_1 + \Pi_2 - IR \quad (3.1)$$

Burada E_{uyg} dış kaynaktan uygulanan potansiyeli, E_k ve E_a ise katot ve anottaki dönüşümlü veya termodinamik potansiyelleri gösterir; bunların değerleri Nerst denklemi ile standart potansiyellerden hesaplanabilir. Π_1 ve Π_2 terimleri konsantrasyon ve kinetik polarizasyonla ilgili potansiyellerdir. Her ikisi de daima negatiftir ve bu nedenle etkilerini yenebilmek için ilave bir potansiyele gereksinim olur. Π_1 ve Π_2 ikiye terimden oluşur, a ve k, anot ve katodu gösterdiğine göre Π_1 ve Π_2 aşağıdaki ifadelerle verilir.

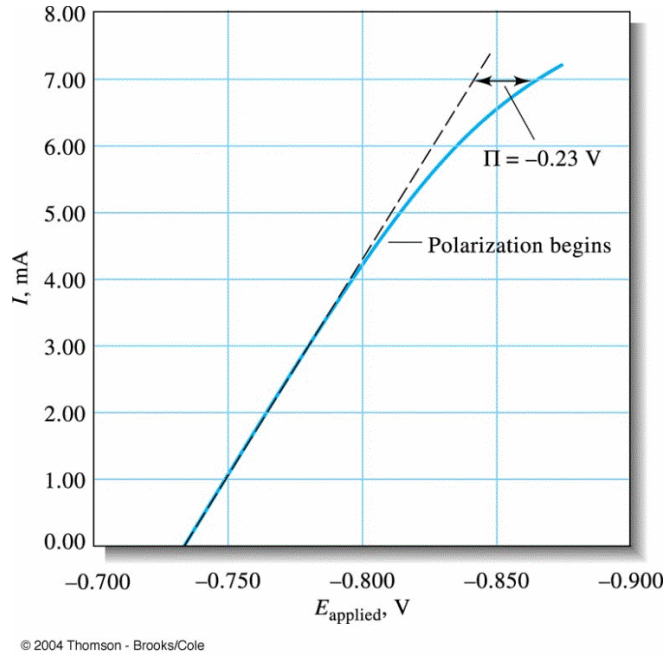
$$\Pi_1 = \Pi_{1k} + \Pi_{1a} \quad (3.2)$$

$$\Pi_2 = \Pi_{2k} + \Pi_{2a} \quad (3.3)$$

(3.1), (3.2) ve (3.3) denklemlerindeki 7 potansiyelden sadece E_k ve E_a teorik olarak saptanabilir; diğerleri ancak deneysel sonuçlara göre bulunabilir. Polarizasyon, elektrot potansiyelinin Nernst eşitliğinden hesaplanan değerden sapmasını ifade eder; yüksek voltajlarda akım-voltaj eğrisinde doğrusallıktan sapma gözlenir. Polarizasyonun derecesi “aşırı voltaj”, veya “aşırı potansiyel” olarak tanımlanır. Örneğin, hücre diyagramı,



Olan bir hücrenin çalışması için deneysel akım-voltaj eğrisi Şekil 3.1’de verilmiştir. Noktalı hat, polarizasyonun olmadığı durumdaki teorik eğriyi gösterir. Aşırı voltaj Π , teorik ve deneysel eğrilerin potansiyel farkıdır [29].



Şekil 3.1 Deneysel akım-voltaj eğrisi

3.4.1. Bir Hücrenin Sabit Bir Uygulama Potansiyelinde Çalıştırılması

Bir elektrolitik hücre elektroliz süresince önceden belirlenen sabit uygulama potansiyeli ile çalıştırılabilir. Böyle bir çalışmada bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Bu sınırlamaları anlayabilmek için akımın ve çalışan elektrodun (analitik reaksiyonun olduğu elektrot) potansiyelinin zamanla nasıl değiştiğini bilmek gerekir.

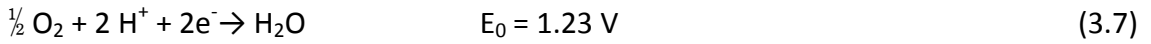
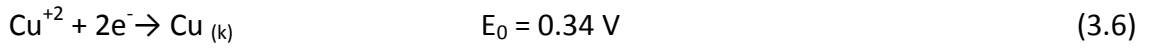
Sabit potansiyelde yapılan bir elektroliz sırasındaki akım-voltaj ilişkisi şöyle bir sistemle açıklanabilir: her birinin yüzey alanı 150 cm^2 olan ve 0.0220 M bakır(2) iyonu ile 1 M hidrojen iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmış iki platin elektrodun bulunduğu bir hücreyi inceleyelim. Hücrenin direnci 0.50 ohm 'dur. Hücreye elektrik verildiğinde çözeltideki bakır katot üzerinde toplanırken anotta 1 atm. kısmi basınçla oksijen çıkar [29].

Toplam hücre reaksiyonu:



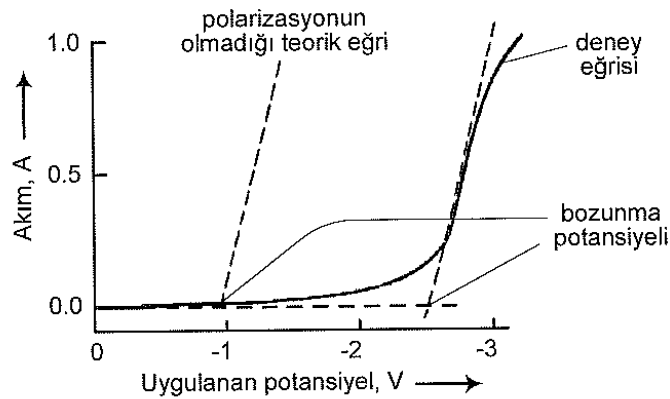
Bozunma Potansiyeli

Dönüşümlü bozunma potansiyeli, yarı-reaksiyonları için standart potansiyellerinden hesaplanabilir.



Buna göre bozunma potansiyeli -0.94 V 'dur. Daha düşük negatif potansiyellerde akım beklenmez; daha yüksek uygulama potansiyellerindeki akımı, teorik olarak hücre direncinin büyüklüğü saptar.

Şekil 3.2'de bir bakır(2) çözeltisinin elektrolizindeki akım-voltaj eğrisi verilmiştir. Noktalı çizgiler bu hücrenin teorik akım voltaj davranışını gösterir; bozunma potansiyeli iki doğrunun kesiştiği noktada bulunur.



Şekil 3.2 Bir bakır(II) çözeltisi elektrolizinin akım voltaj eğrisi

Bozunma potansiyelinden hemen sonra akımın doğrusal olarak yükselmesi Ohm kanununun bir göstergesidir. Bu sistemin deneysel akım-voltaj ilişkisi Şekil 3.2' deki noktasız eğriye daha çok benzer. Burada, anotta oksijen çıkışı aşırı-potansiyelin eğrinin daha çok negatif potansiyellere kaymasına neden olur. Ayrıca bu potansiyelin ilk uygulamasında küçük bir akım gözlenir. Bu akımın bir kısmı çözeltide bulunan oksijen ve demir(3) gibi eser miktarlardaki safsızlıkların indirgenmesinden dolayıdır. Bundan başka bozunma potansiyelinden daha düşük potansiyellerde çok az miktarlarda bakır çökmesi de olur. Teorik akım-voltaj davranışından gözlenen bu tür sapmalar, bozunma potansiyeli hesaplamasında bakırın aktivitesinin 1 kabul edilmesinden kaynaklanır. Deneyler bir platin yüzeyi sadece kısmen kaplayan bir metalin aktivitesinin 1' den küçük olduğunu gösterir; bu durum dikkate alındığında katodun davranışı aşağıdaki eşitlikle daha doğru olarak verilebilir.

$$E = E_{Cu^{+2}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu]} \quad (3.8)$$

[Cu], başlangıçta sonsuz küçük olan ve platin yüzeyin tamamıyla kaplanmasını sağlayacak yeteri derecede akım verildikten sonra 1'e ulaşan bir değerdir.

Deneysel eğri yüksek akımlarda doğrusallıktan sapar; bunun nedeni konsantrasyon polarizasyonunun başlamasıdır [29].

Gerekli Potansiyelin Hesaplanması

İncelenen bu hücrede sadece oksijenin çıktığı anotta, kinetik polarizasyon olur; Katodik reaksiyon ise hızlı ve geri dönüşümlüdür. Bu durumda denklem(3.3)'de $\Pi_2 = \Pi_{2a}$ yazılabilir. Anottaki konsantrasyon polarizasyonu ise ihmal edilebilir bir seviyededir. Çünkü anotta reaksiyona giren maddeler ile oluşan ürünler, elektrolizdeki konsantrasyon değişiklikleri ile kıyaslandığında çok fazladır ve Π_{1a} sıfırdır. Bu durumda denklem(3.2), $\Pi_1 = \Pi_{1c}$ şeklinde basitleşir. Son bir konu da, anodik reaksiyonlardaki hidrojen iyonu konsantrasyonundaki artışın elektrot potansiyelinde önemli bir değişiklik yapmamasıdır(<0.01 V); bu durumda anot potansiyeli elektroliz süresince 1.23 V olarak kalır. Bu bilgilerden sonra, elektroliz işleminin herhangi bir anındaki gerekli potansiyel aşağıdaki eşitlikle tarif edilir. Hücre direnci elektroliz süresince sabit kalır.

$$E_{uyg} = E_c - 1.23 + \Pi_{1c} + \Pi_{2a} - 0.50 I \quad (3.9)$$

Hücrenin başlangıçta 1.5 A (akım yoğunluğu 0.010 A/cm demektir) akımda çalıştırılması istenir. Bu durumda oksijen aşırı gerilimi $\Pi_{2a} = -0.85$ V'dur. Başlangıçta, bakır iyonları konsantrasyonu yüksek olduğundan, konsantrasyon polarizasyonu sıfırdır ve denklem(3.9) aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E_{uyg} = 0.29 - 1.23 - 0.00 - 0.85 - 1.50 \times 0.50 = -2.5 \quad (3.10)$$

Yani, 1.5 A'lık başlangıç akımı elde edilmesi için gerekli potansiyel -2.5 V' dur [29].

Sabit Uygulama Potansiyelinde Yapılan Bir Elektroliz Sırasındaki Akım Değişiklikleri

Elektroliz süresince hücredeki potansiyelin, örneğin 2.5 V olarak sabit tutulması halinde hücre akımındaki değişiklikler incelenebilir. Elektroliz ilerledikçe çözeltideki bakır iyonları azalacağından akım da azalır, fakat konsantrasyon polarizasyonu artar. Gerçekte konsantrasyon polarizasyonun başlamasıyla akımda zamana göre eksponensiyel bir azalma gözlenir. $I_t = I_0 e^{-kt}$. Burada I_t , polarizasyonun başlamasından t dakika sonraki akımı, I_0 ise polarizasyondan hemen önceki akımı gösterir, k sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır.

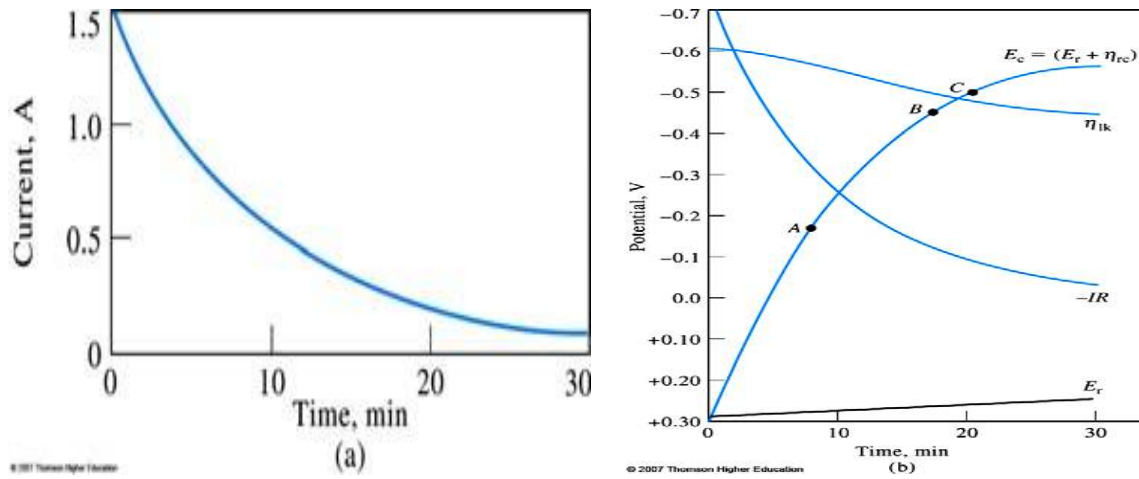
$$k = (25.8 \times D \times A) / (V \times \delta) \quad (3.11)$$

D, difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2/\text{saniye}$) veya reaksiyona giren maddenin (konsantrasyonun 1'in altında olması halinde) difüzyon hızıdır. A elektrot yüzey alanı (cm^2), V çözeltinin hacmi (cm^3), δ konsantrasyon değişimini de içeren yüzey tabakası kalınlığıdır (cm). $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ tipik değerlerdir. (Formüldeki 25.8 sabiti, D 'yi $\text{cm}^2/\text{dk.}$ olarak çevirmek için kullanılan 60 faktörünü de içerir; k 'nın I_t denklemindeki t birimi ile uyuşması için D 'nin $\text{cm}^2/\text{dk.}$ olarak verilmesi gerekir).

Uygulanan başlangıç potansiyeli -2.5 V olduğunda, Potansiyel uygulamasından hemen sonra konsantrasyon polarizasyonu ve buna bağlı olarak da akımda eksponensiyel bir azalma saptanır. Şekil 3.3a, incelenen önceki iki eşitlikten çıkarılmış bu tip bir eğriyi göstermektedir. 30 dakika sonra akım başlangıçtaki 1.5 A değerinden 0.08 A 'e düşer; bu noktada bakırın yaklaşık %96 sı çökmüştür.

Sabit Uygulama Potansiyelinde Yapılan Bir Elektroliz Sırasındaki Potansiyel Değişiklikleri

Bir elektroliz ilerlerken denklem(3.9)'daki potansiyellerden bazıları değişir. Şekil 3.3b'de bakır çökmesi süresince gözlenen potansiyel değişiklikleri çizilmiştir. Termodinamik anot potansiyeli elektroliz süresince değişmeden sabit kalır. Diğer taraftan geri dönüşümlü katot potansiyeli E_c , bakır konsantrasyonu azaldıkça küçülür veya daha çok negatif olur. Şekil 3.3a' daki E_c eğrisi, Nerst denklemine elektrolizin çeşitli periyotlarında hesaplanan bakır konsantrasyonları konularak çizilmiştir; potansiyeldeki azalma, zamanla doğrusal değişmiştir. Şekil 3.3b'deki IR azalması Şekil 3.3a' daki akım azalması ile bir paralellik içindedir. Negatif işaret denklem(3.9) ile uyumluluk sağlanması için kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Cu^{+2} nin elektrolitik çökme reaksiyonunda, (a)akım değişmesi, (b)potansiyel değişmesi eğrileri

Şekil 3.3b'de en üstteki eğriden de görüldüğü gibi oksijen aşırı voltajı (akım gibi) daha az negatif olur ve böylece akım yoğunluğu da düşer. Şekil 3.3b'deki en önemli eğri, toplam katot potansiyelini ($E_c + \Pi_{1c}$) zamanın fonksiyonu olarak gösteren eğridir. IR ve Π_{2a} 'nın daha az negatif olma eğilimine karşı denklem (3.9)'daki diğer potansiyeller (biri veya hepsi) daha çok negatif olurlar. Anotta reaksiyona giren ve üretilen maddelerin çok fazla olması nedeniyle, anot potansiyeli sabit kalır. Böylece potansiyel değişikliği sadece katottan ileri gelir; E_c ve $E_c + \Pi_{1c}$ eğrilerin kıyaslanması, bu negatif eğilimin çoğunlukla konsantrasyon polarizasyonundaki (Π_{1c}) hızlı artışa ait olduğunu gösterir. Hatta çözeltinin şiddetle karıştırılması bile, bakır iyonlarını polarizasyonu önleyecek

hızda elektrot yüzeyine taşımaya kafi gelmez; sonuçta IR'de hızlı bir düşme olur ve buna uygun olarak da katot potansiyeli negatifleşir.

Konsantrasyon polarizasyonu ile bağıntılı katot potansiyelinin hızla kayması asıl madde dışındaki diğer maddelerin çökmesine neden olur ve yöntemin seçiciliği azalır. Örneğin, katot potansiyeli eğrisi üzerindeki A ve B noktaları, çözeltide bakır iyonları ile aynı konsantrasyonda kurşun ve kadmiyum iyonlarının da bulunması halinde bu iyonların çökmeye başladığı noktaları gösterir. Olabilecek başka bir olay da C noktası dolaylarında hidrojen çıkmasıdır (Şekil 3.3a' daki eğrinin çiziminde bu reaksiyon dikkate alınmamıştır). Bu tür engellemelerden uygulama potansiyelini bir voltun ondalık kesirlerine düşürerek kaçınılmalıdır; bu durumda katot potansiyelindeki negatifleşme, engelleyici iyonların çökelebileceği seviyelere ulaşmaz. Bu koşullardaki çalışmada akımda azalma ve tabii olarak da analiz süresinde önemli derecede artma olur.

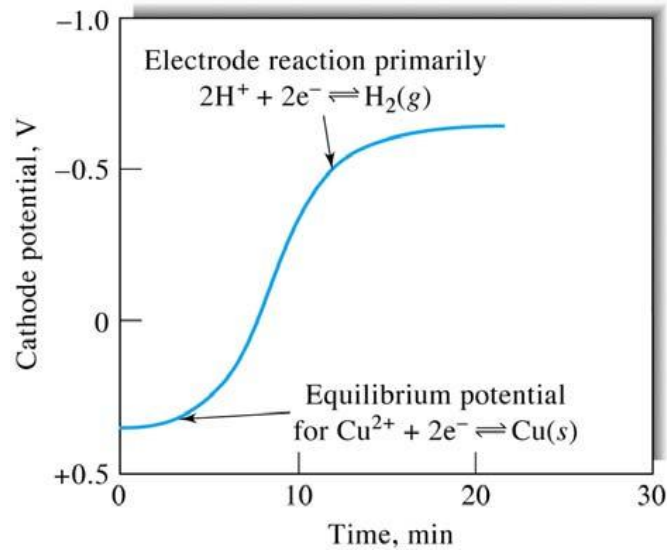
Hücre potansiyelinin sabit kaldığı bu tür bir elektroliz sadece, hidrojen iyonundan daha zor indirgenen katyonlardan, indirgenmesi daha kolay olan bir katyonu ayırmak için kullanılır. Elektrolizin sonuna doğru gerekli önlemler alınmazsa yine de hidrojen çıkışı olabilir [29].

3.4.2. Sabit Akımda Elektroliz

Elektrota katı maddenin toplanmasında sabit akımda çalışma tercih edilir. Elektrolizin ilerlemesi uygulanan potansiyelin periyodik artmasıyla sağlanır.

Katottaki konsantrasyon polarizasyonu akımın düşmesine neden olur. Bu etki, başlangıçta uygulanan potansiyelin artırılmasıyla kısmen giderilebilir; artan elektrostatik çekim bakır iyonlarının daha hızlı göç etmesini sağlar ve böylece akım sabit kalır. Yine de çözeltide bakır iyonları azalacağından difüzyon ve elektrostatik çekim elektrot yüzeyinin yeteri kadar bakır ile kaplanmasını sağlayamayabilir. Böyle bir durumda E(uygulanan) potansiyelinin daha da artırılmasıyla Π_1 ve katot potansiyeli hızla değişir ve hidrojen(veya diğer indirgenebilen maddeler) çıkışı başlar. Sonunda, katot potansiyeli standart potansiyel ve yeni elektrot reaksiyonu için gerekli aşırı voltaj ile belirlenen bir seviyede sabit duruma gelir. Bakır(2) iyonları elektrot yüzeyine ulaştıkça bakırın indirgenmesi devam eder; bu işlemin toplam akımı değiştirme etkisi,

indirgenmenin tamamlanmasına yaklaşıldıkça yok denecek kadar azalır. Sabit akımdaki elektrolizde katot potansiyel değişimi şekil 3.4' de görülmektedir [29].



şekil 3.4 1.5 A' lik sabit akımda bakırın indirgenmesi anında katot potansiyelinin değişimi; burada katot potansiyeli $E_c + \Pi_1$ 'e eşittir

3.4.3. Sabit Katot Potansiyelinde Elektroliz

Nernst denkleminde görüldüğü gibi çökelen iyonun konsantrasyonunun 10 misli azalmasıyla potansiyel sadece 0.0591/nV kadar düşer. Bu nedenle elektro gravimetrik yöntemlerin seçiciliği çok yüksektir. İncelenen örnekten, termodinamik katot potansiyeli E_c , başlangıç değeri olan +0.16 V 'a değiştiğinde bakır konsantrasyonu 0.02 M den 10^{-6} M'e düşer. Teorik olarak bakır, 0.13 V potansiyel arasında çökmeyen herhangi bir elementten ayırmak mümkündür. +0.29 V 'dan daha pozitif potansiyelerde çökelen maddeler bir   n indirgeme işlemi ile uzaklaştırılır; +0.16 V 'dan daha düşük potansiyellere gereksinimi olan iyonlar ise bakır çökelmesini engellemezler. Bu durumda, analit konsantrasyonunu 10^{-16} M'e düşürecek derecede kantitatif bir ayırma yapılması istendiğinde, başlangıçtaki konsantrasyonları birbirine yakın olan iki değerlikli iyonların standart potansiyelleri arasında teorik olarak 0.15 V veya daha fazla fark olması gerekir. Tek değerlilik iyonlar için bu fark 0.3 V,     değerlikli iyonlar için ise 0.1 V dolayındadır.

Uygun bir elektroliz süresi içinde bu teorik ayırma değerlerine ulaşabilmek için çok karmaşık tekniklere gereksinim vardır. Çünkü katottaki konsantrasyon polarizasyonu (kontrol altında değilse) nedeniyle ancak kabaca bir ayırma yapılabilir. Katot

potansiyelindeki değişiklik IR düşmesi ile artar (Şekil 3.3b). Başlangıçta yüksek akımların kullanıldığı durumlarda, katot potansiyelindeki artış sonuçla çok büyük olur. Diğer taraftan, eğer hücre düşük akım seviyelerinde çalıştırılırsa katot potansiyelindeki değişmeler ve işlemin tamamlanması için gerekli süre oldukça uzar. Bu ikilemden kurtulmak için elektroliz, yeterli derecede akım verebilecek seviyede yüksek bir hücre potansiyeli ile başlatılır; uygulanan potansiyel, katot potansiyelini istenilen ayırmayı sağlayacak seviyede tutabilecek şekilde kademe kademe azaltılır. Azaltmanın ne miktarlarda yapılması gerektiğini gösteren teorik bir temeline yazık ki yoktur; çünkü aşırı voltaj etkileri ve belki iletkenlik değişiklikleri gibi çökelmeyi etkileyen değişkenler düzensizdir.

Ayrıca çalışan elektrotlar arasındaki potansiyel de bilinemez; böyle bir ölçme ile sadece tüm hücre potansiyeli (E hücre) elde edilir. Alternatif bir yöntemde katot potansiyeli, çözeltideki potansiyeli bilinen ve sabit olan üçüncü bir elektrota karşı ölçülebilir; bu bir referans elektrottur. Çalışan elektrotlar arasındaki potansiyel ayarlanarak, referans elektrota göre, katotta istenilen seviyede potansiyel oluşması sağlanır. Bu yöntemle “kontrollü katot potansiyelinde elektroliz” denir.

Kontrollü katot potansiyeli altında yapılan elektrolizde referans elektrot ve katot arasındaki potansiyel farkı bir potansiyometre veya elektronik voltmetre ile ölçülür. Çalışan elektrotlar arasında uygulanan potansiyel bir voltaj bölücü ile kontrol edilir; böylece katot potansiyeli, ayırma için gerekli seviyede tutulur [29].

3.5. Elektrolizde Aşırı Gerilim

3.5.1. Aktivasyon Aşırı Gerilimi

Elektrotlarda yürüyen kimyasal reaksiyonların hızının geçen akımdan daha düşük olması durumunda meydana gelir. Bu durumda elektrotlarda yürüyen reaksiyon hızını belli bir değerde tutabilmek için elektrot potansiyellerinin artırılması gerekir [30].

3.5.2. Konsantrasyon Aşırı Gerilimi

Elektroliz sırasında anot ve katot bölgelerinde yeni maddeler açığa çıkar veya bazı iyonların konsantrasyonu azalır. Elektrotlar çevresindeki konsantrasyon değişimi

sonucu elektrotların denge potansiyellerinde de değişme meydana gelir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı gittikçe artar. Bu durumda elektrolizi devam ettirmek için daha yüksek bir gerilim uygulanması gerekir [30].

3.5.3. Direnç aşırı gerilimi (Ohmik direnç)

Elektroliz sırasında meydana gelen kimyasal ürünler elektrot yüzeylerinde birikerek geçirimsiz bir film oluşturur. Bu film elektrot direncinin artmasına buna paralel olarak elektrot potansiyellerinin artmasına neden olur. Bu aşırı gerilimlerin biri veya birkaçı bir arada olabilir. Böylece anot potansiyelinde(+) yönde, katot potansiyelinde(-) yönde artış gözlenir. Elektrolizin devamı için gittikçe daha büyük bir potansiyel uygulanması gerekir [30].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmalarda, sodyum metaborat ve çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür kullanılarak, farklı elektrot potansiyellerinin çeşitli sürelerde uygulanmasıyla elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür elde edilmiş ve elde edilen sodyum borhidrürün elektrik maliyeti, sentez sırasında uygulanan parametreler incelenerek irdelenmiştir. Ayrıca elektroliz sonucunda elde edilen ürünlerin saflaştırılması için de çalışmalar yapılmış ve FTIR ve XRD diyagramları çekilmiştir.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Cıva (Hg) : Teknik
- Azot gazı (N₂): %99.99 saflıkta
- Sodyum klorür (NaCl): Merck
- Sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O): % 99 saflıkta Sigma-Aldrich
- Ticari sodyum borhidrür (NaBH₄): Merck
- Trietilen glikol dimetil eter : Merck

4.2. Kullanılan Cihazlar

- Cıva destilasyon cihazı: Borucam



Şekil 4.1 Cıva destilasyon cihazı

- Elektroliz hücresi: Borucam



Şekil 4.2 Elektroliz hücresi

- Güç kaynağı: Shenzhen Mastech DC Power Supply HY 3003-3



Şekil 4.3 Güç kaynağı

- Elektrotlar: Karbon, platin, cıva
- pH metre: WTW pH 315i/ set
- Hassas terazi: Shimadzu AY 220
- Manyetik karıştırıcı: IKA RH-KT/C
- Döner buharlaştırıcı: Heldolph Laborata 4000
- Etüv: NÜVE
- X-Işını difraktometre cihazı: Philips Panalytical X'Pert Pro XRD
- FTIR spektrofotometre cihazı: Varian Excalibur He Series FTS 3100

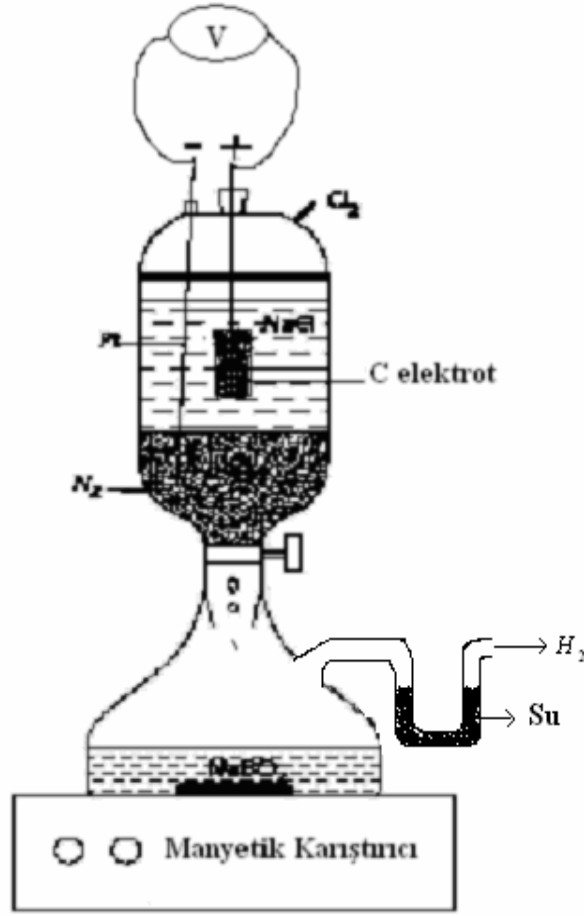
4.3. Deneyin Yapılışı

Elektroliz hücresinin üst bölmesine vakum altında destile edilmiş cıva elektrot koyularak, platin elektrot cıva elektrotun içerisine yerleştirilmiştir. Hazırlanmış sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de elektroliz hücresinin üst kısmına koyulmuştur. Karbon elektrot sodyum klorür çözeltisinin içerisine yerleştirilerek, platin ve karbon elektrotlar güç kaynağına bağlamıştır. Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak, manyetik karıştırıcıyla karıştırılır.

Sisteme elektroliz başlangıç potansiyeli uygulandığında karbon elektrot üzerinde Cl_2 gazı çıkışı gözlemlenmiştir. Elektroliz devam ederken sistemden N_2 gazı geçirilerek hem inert bir ortam hem de sistemin karıştırılması sağlanmıştır.

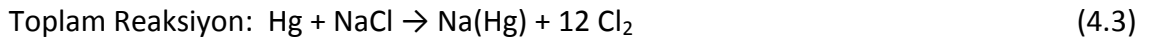
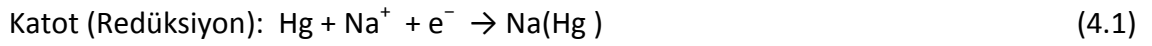
Sodyum iyonlarının metalik sodyuma dönüşümünün tamamlanması katotta klor gazı çıkışı sona erinceye kadar elektroliz devam etmiştir.

İlk elektroliz hücresinde sodyum metali cıva katotla Na(Hg) malgamasını oluşturur. Akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) malgaması alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır. Sistemdeki fazla H_2 gazı çıkışı sisteme bağlı su manometresi ile sağlanmaktadır. Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.4' de gösterilmiştir.

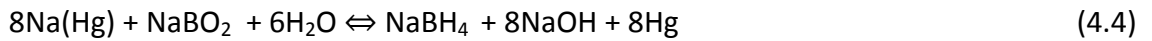


Şekil 4.4 Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi

İlk elektroliz hücresindeki elektroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



İkinci elektroliz hücresindeki elektroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



(4.4)nolu denkleme göre 8 mol Na(Hg) malgaması 1 mol NaBO₂ ile reaksiyona girmektedir. 2 mol NaBO₂ için 16 mol Na(Hg) malgaması gerekir. 16 mol Na(Hg) malgaması elde etmek için 16 mol NaCl çözeltisi hazırlanmalıdır.

Elektroliz sonunda elde edilen reaksiyon ürünleri bir ayırma hunisine alınarak faz farkından cıva ortamdan alınır. Geriye kalan NaBH_4 ve NaOH karışımı olan sulu çözeltinin vakum altında geri soğutuculu buharlaştırıcıda suyu uzaklaştırılır. Ortamdaki suyun uzaklaştırılmasından sonra ürünler etüvde kurutulur.

Sodyum borhidrür ile sodyum hidroksiti ayırmak için trietilen glikol dimetileter çözeltisi ile muamele edilir. 0°C ' de, 100 g çözücüde NaOH çözünme miktarı sıfırdır. Buna karşın NaBH_4 ' ün 0°C ' de 100 g çözücüdeki çözünürlüğü 8,4 g' dır (Çizelge 2.2). Çözünmeyen NaOH ortamdan ayrılır ve geriye kalan trietilen glikol dimetileter çözeltisi NaBH_4 ' den ayrıldıktan sonra NaBH_4 kurutulur.

4.3.1. 4 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölmesine cıva elektrot ve hazırlanmış 4 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C ' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO_2 ' nin ilk pH değeri 25°C ' de 10,70' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak sisteme $3,5 \pm 0,1$ V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Devreden geçen akım şiddeti 0,5 Amper' dir. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır. Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri yaklaşık olarak 11,68' dir.

4.3.2. 5 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 Saat Elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölmesine cıva elektrot ve hazırlanmış 5 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C ' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO_2 ' nin ilk pH değeri 25°C ' de 10,58' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak sisteme $3,5 \pm 0,1$ V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Devreden geçen akım şiddeti 0,5 Amper' dir. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla

karıştırılmaktadır. Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 10,60' dır.

4.3.3. 6 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 Saat Elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne cıva elektrot ve hazırlanmış 6 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,78' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 3,5 ± 0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Devreden geçen akım şiddeti 0,7 Amper' dir. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 10,48' dir.

4.3.4. 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 Saat Elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne cıva elektrot ve hazırlanmış 8 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 4,6' dır. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,59' dur.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 3,5 ± 0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Devreden geçen akım şiddeti 0,7 Amper' dir. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 10,39' dur.

DENEYSEL SONUÇLAR**5.1. Elektroliz Başlangıç Potansiyellerinin Hesaplanması****5.1.1. 25 °C' de 4 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli**

pH =4,5

Katyonlar : Na⁺ , H⁺

Anyonlar : Cl⁻ , OH⁻

$$E_{\text{Na}^+}^0 = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+}^0 = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{OH}^-}^0 = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{\text{H(Hg)}} = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{\text{O}_2(\text{C})} = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılması,

$$E_{\text{Na}^+} = E_{\text{Na}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Na}^+} \quad (5.1)$$

$$E_{\text{Na}^+} = -2,71 + 0,06 \log[4] = -2,67 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.2)$$

$$E_{\text{H}^+} = 0 + 0,06 \log[10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+(\text{d})} = E_{\text{rev}} - \eta_{\text{H}^+(\text{Hg})} \quad (5.3)$$

$$E_{\text{H}^+(\text{d})} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılması,

$$E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (5.4)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log[4] = 1,32 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E_{OH^-}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (5.5)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log[10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (5.6)$$

$$E_{O_2(d)} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

5.1.2. 25 °C' de 5 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli

$$pH = 4,5$$

Katyonlar : Na^+ , H^+

Anyonlar : Cl^- , OH^-

$$E_{Na^+}^0 = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{Cl^-}^0 = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+}^0 = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{OH^-}^0 = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{H(Hg)} = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2(C)} = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılması,

$$E_{Na^+} = E_{Na^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (5.7)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log[5] = -2,67 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E_{H^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (5.8)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log[10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+(d)} = E_{rev} - \eta_{H^+(Hg)} \quad (5.9)$$

$$E_{H^+(d)} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılması,

$$E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (5.10)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log[5] = 1,32 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E_{OH^-}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (5.11)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log[10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_{2(d)}} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (5.12)$$

$$E_{O_{2(d)}} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

5.1.3. 25 °C' de 6 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli

$$pH = 4,5$$

Katyonlar : Na^+ , H^+

Anyonlar : Cl^- , OH^-

$$E_{Na^+}^0 = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{Cl^-}^0 = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+}^0 = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{OH^-}^0 = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{H(Hg)} = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2(C)} = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılması,

$$E_{Na^+} = E_{Na^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (5.13)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log[6] = -2,66 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E_{H^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (5.14)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log[10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+_{(d)}} = E_{\text{rev}} - \eta_{H^+_{(Hg)}} \quad (5.15)$$

$$E_{H^+_{(d)}} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılması,

$$E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (5.16)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log[6] = 1,31 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E_{OH^-}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (5.17)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log[10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_{2(d)}} = E_{\text{rev}} + \eta_{O_{2(C)}} \quad (5.18)$$

$$E_{O_{2(d)}} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

5.1.4. 25 °C' de 8 M NaCl Çözeltisi için Elektroliz Başlangıç Potansiyeli

$$pH = 4,5$$

Katyonlar : Na^+ , H^+

Anyonlar : Cl^- , OH^-

$$E_{Na^+}^0 = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{Cl^-}^0 = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+}^0 = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{OH^-}^0 = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{H(Hg)} = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2(C)} = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılması,

$$E_{Na^+} = E_{Na^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (5.19)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log[8] = -2,65 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E_{H^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (5.20)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log[10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+(d)} = E_{rev} - \eta_{H^+(Hg)} \quad (5.21)$$

$$E_{H^+} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılması,

$$E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (5.22)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log[8] = 1,31 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E_{OH^-}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (5.23)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log[10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (5.24)$$

$$E_{O_2} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt.}$$

NaCl'nün tüm konsantrasyonlarında Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli: 2,241 volt'dur.

5.2. Elektrik Enerjisi Hesabı

Deneyisel elektroliz başlangıç potansiyeli = 3,5 Volt

Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli = 2,241 Volt

Devreden geçen akım = 0,5 A ve 0,7 A olarak görülmüştür.

Elektroliz süresi = 1 saat

$$W = V \times I \times T \quad (5.25)$$

Deneyisel elektroliz başlangıç potansiyeli, 0,5 A akım ve 1 saat elektroliz süresi kullanılarak elektrik enerjisi hesabı:

$$W = 3,5 \times 0,5 \times 3600 = 6300 \text{ joule}$$

$$3,600,000 \text{ joule} = 1 \text{ kwh}$$

$$6300 \text{ joule} = 0,00175 \text{ kwh}$$

Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli, 0,5 A akım ve 1 saat elektroliz süresi kullanılarak elektrik enerjisi hesabı:

$$W = 2,241 \times 0,5 \times 3600 = 4033,8 \text{ joule}$$

$$3,600,000 \text{ joule} = 1 \text{ kwh}$$

$$4033,8 \text{ joule} = 0,00112 \text{ kwh/1 saat}$$

Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli ile deneyisel elektroliz başlangıç potansiyeli arasında $0.00175 - 0.00112 = 0.00063$ kwh/saat enerji kaybı vardır. Bir günde 0.01512 kwh enerji kaybı olur. Seri olarak bağlanmış 1000 elektroliz hücresinde 15.12 kwh enerji kaybı gerçekleşir.

Deneyisel elektroliz başlangıç potansiyeli, 0,7 A akım ve 1 saat elektroliz süresi kullanılarak elektrik enerjisi hesabı:

$$W = 3,5 \times 0,7 \times 3600 = 8820 \text{ joule}$$

$$3,600,000 \text{ joule} = 1 \text{ kwh}$$

$$8820 \text{ joule} = 0,00245 \text{ kwh}$$

Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli, 0,7 A akım ve 1 saat elektroliz süresi kullanılarak elektrik enerjisi hesabı:

$$W = 2,241 \times 0,7 \times 3600 = 5647,3 \text{ joule}$$

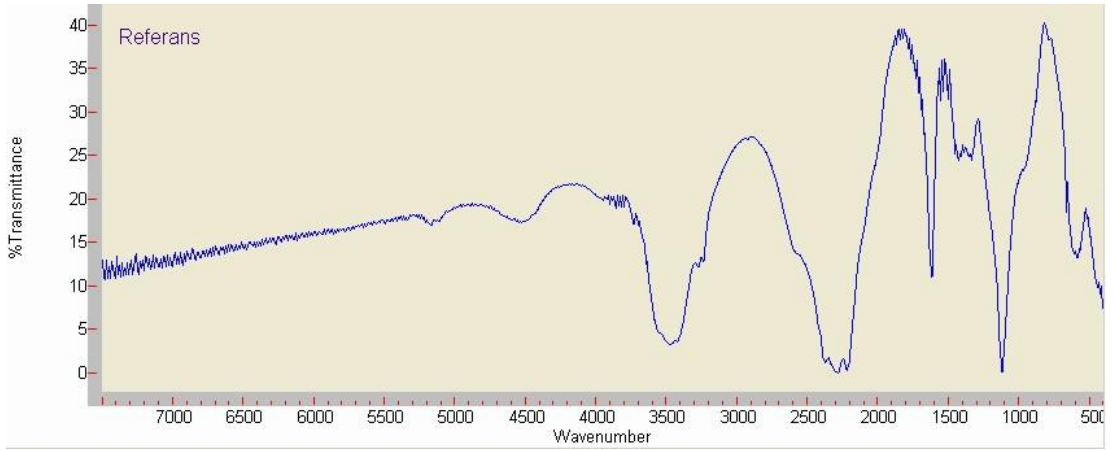
$$3,600,000 \text{ joule} = 1 \text{ kwh}$$

$$5647,3 \text{ joule} = 0,00157 \text{ kwh/1saat}$$

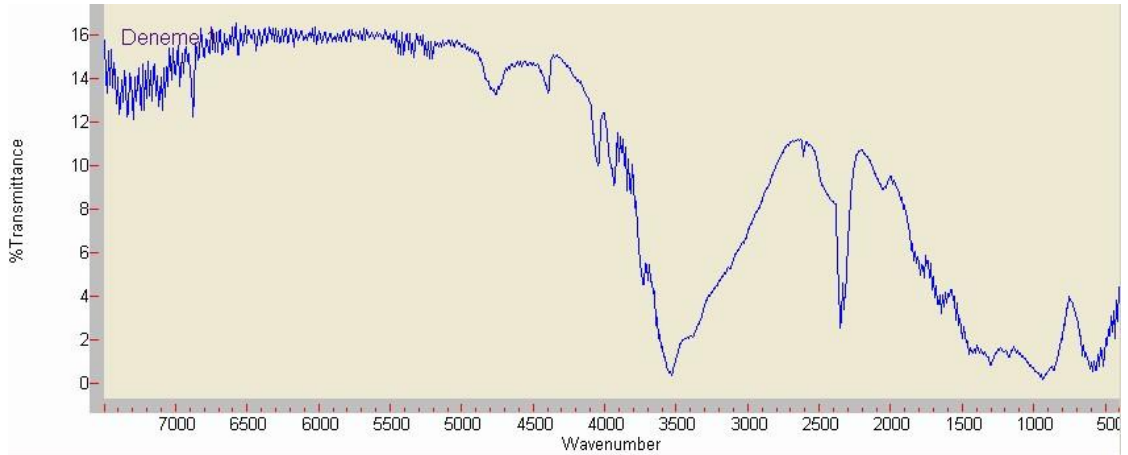
Teorikel elektroliz başlangıç potansiyeli ile deneysel elektroliz başlangıç potansiyeli arasında $0.00245 - 0.00157 = 0.00088$ kwh/saat enerji kaybı vardır. Bir günde 0.02112 kwh enerji kaybı olur. Seri olarak bağlanmış 1000 elektroliz hücresinde 21.12 kwh enerji kaybı gerçekleşir. Bu durum NaBH_4 eldesinde en yüksek maliyet girdisidir.

5.3. Referans NaBH_4 ' ün ve Elde Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları

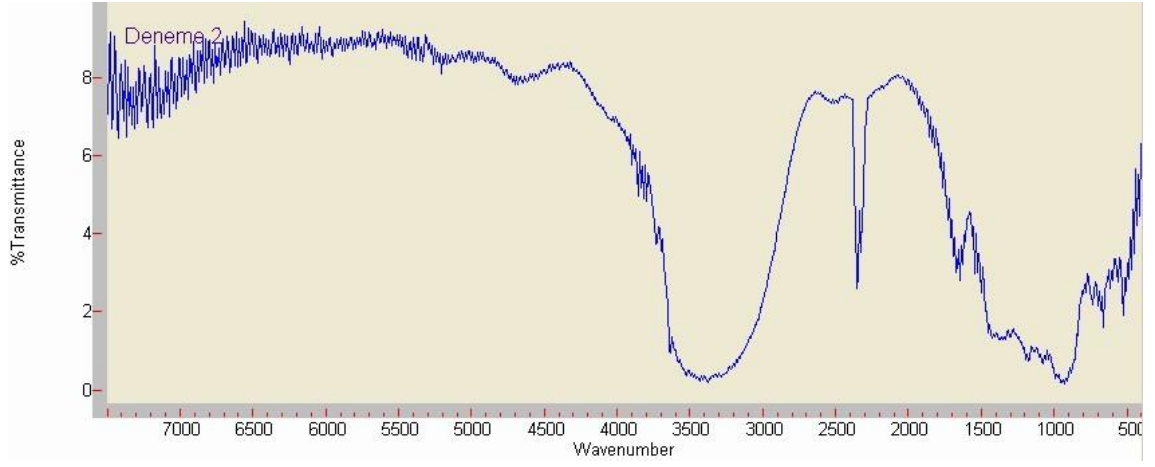
Referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün FTIR spektrumunda $3750\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H bağlarından kaynaklanan, $2590\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ aralığında ki B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri görülmektedir. $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında B=O gerilme titreşimleri ve $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise B-O gerilme titreşimleri olabileceği düşünülmektedir. XRD ve FTIR spektrumları değerlendirildiğinde NaBH_4 yanında $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ve NaH oluşmaktadır. Bunun nedeni H^+ iyonlarının bir kısmının H_2 molekülüne dönüşmesidir.



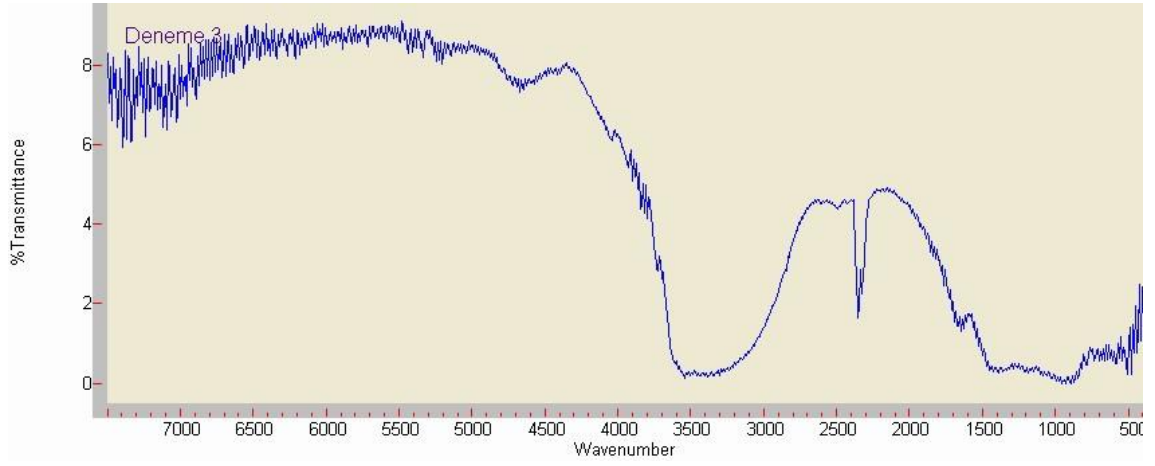
Şekil 5.1 Referans NaBH_4 ' ün FTIR spektrumu



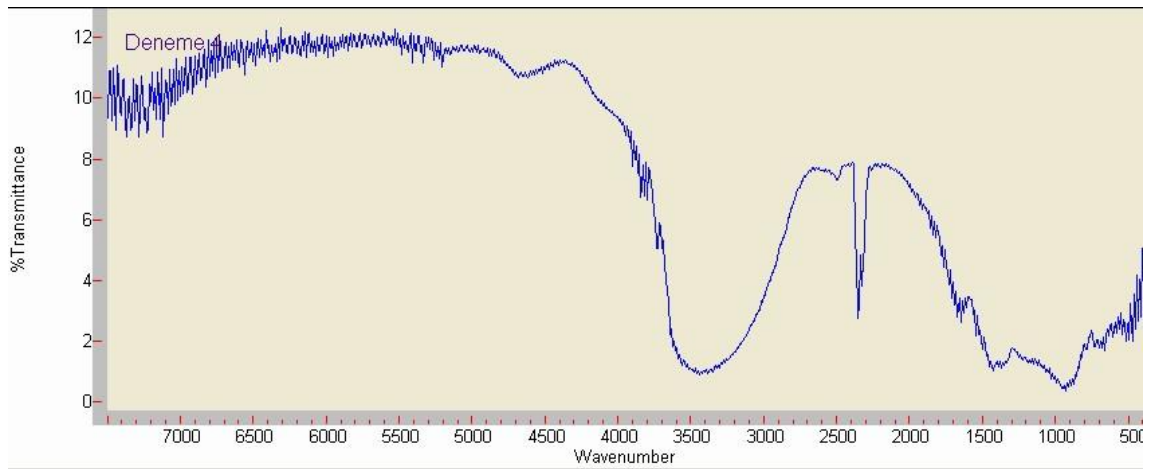
Şekil 5.2 4 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



Şekil 5.3 5 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

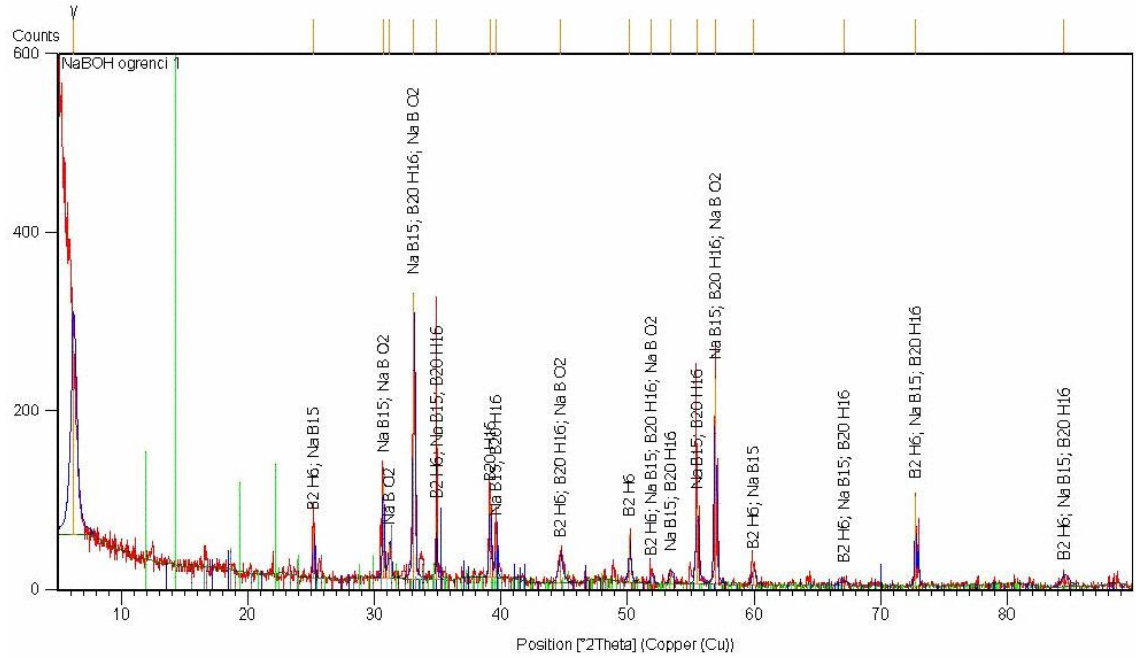


Şekil 5.4 6 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

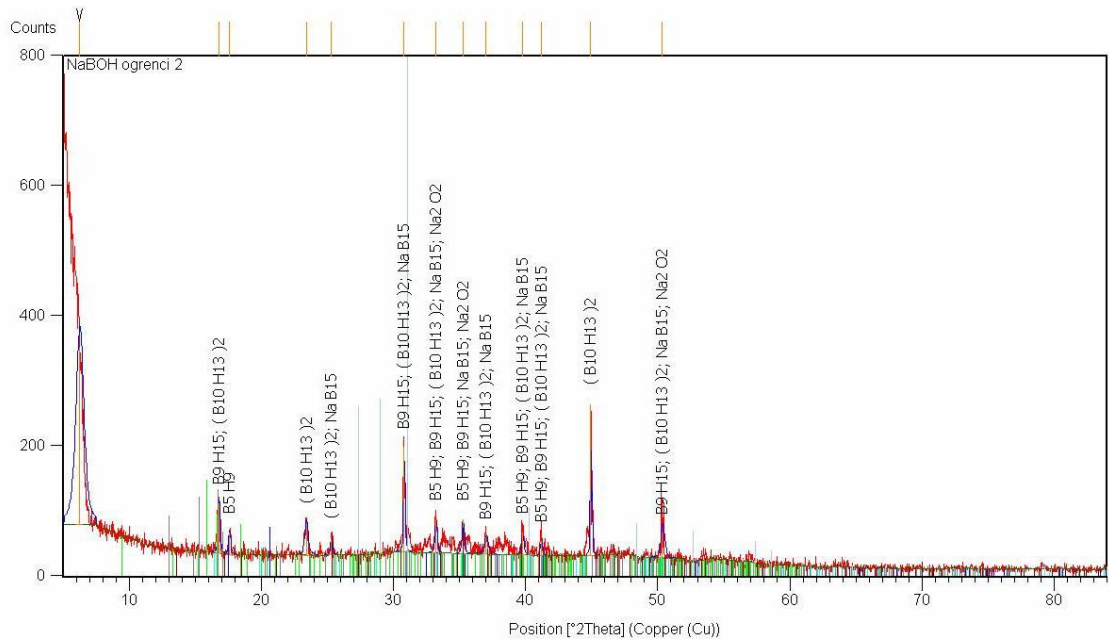


Şekil 5.5 8 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

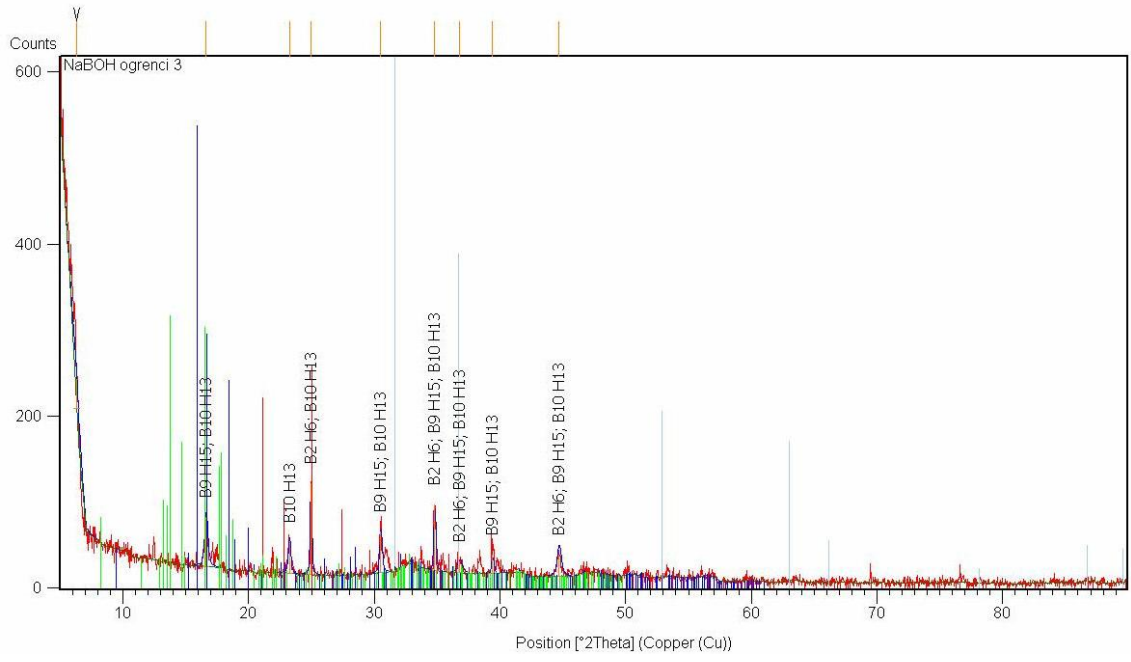
5.4. Elde Edilen Ürünlerin XRD Diyagramları



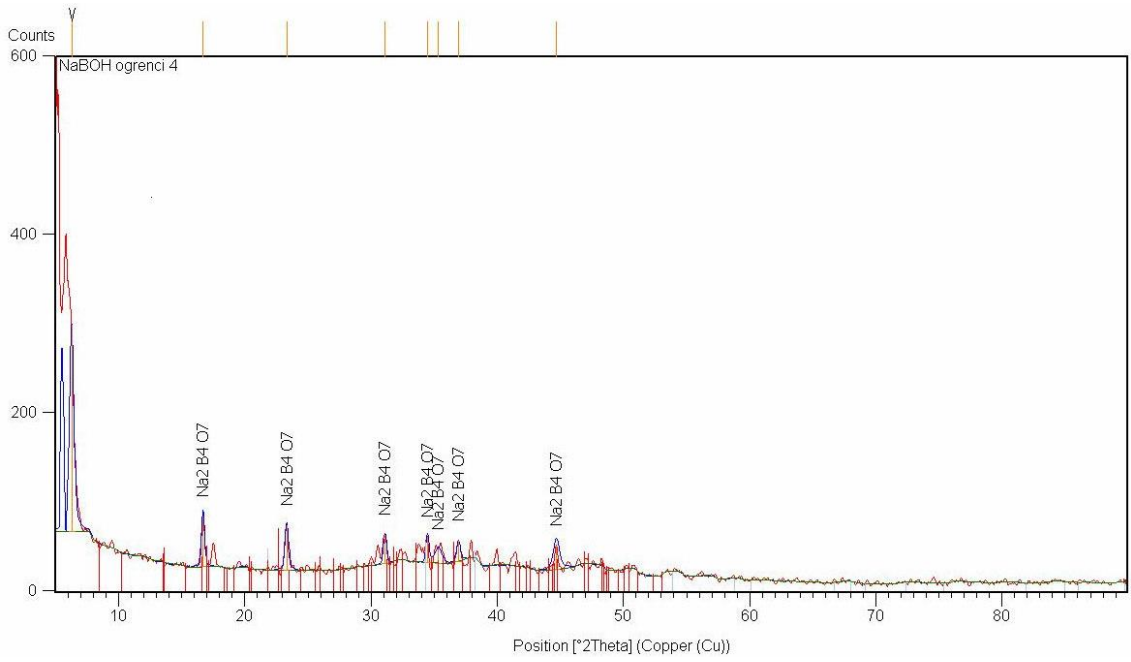
Şekil 5.6 4 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



Şekil 5.7 5 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



Şekil 5.8 6 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



Şekil 5.9 8 M NaCl ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagram

SONUÇ VE ÖNERİLER

Biz bu tez çalışmasında elektroliz maliyetlerini nasıl düşürebileceğimizi araştırdık. Elektroliz esnasında elde edilen klor ve hidrojen gazları ile NaOH maliyeti düşürmektedir. Prosesin en büyük maliyet faktörü ise elektrik enerjisidir.

Yapılan elektrik enerjisi hesaplamalarında akım değiştikçe elektrik enerjisinin de doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. 0,5 Amper ile gerçekleşen çalışmalarda, deneysel çalışmada sisteme 0,00175 kwh enerji verilmesine rağmen, 0,00112 kwh enerji kullanılmış ve 0,00063 kwh enerji kaybı olmuştur. 0,7 Amper ile gerçekleşen çalışmalarda, sisteme 0,00245 kwh enerji verilmesine rağmen, 0,00157 kwh enerji kullanılmış ve 0,00088 kwh enerji kaybı olmuştur. Artan akımla birlikte enerji kaybı da yükselmiştir.

Yaptığımız çalışmalar sonucunda gördüğümüz elektroliz başlangıç potansiyeli ve elektrik enerjisi kayıplarının sebebinin elektroliz sırasında meydana gelen aktivasyon aşırı gerilimi, konsantrasyon aşırı gerilimi ve direnç aşırı gerilimi(ohmik direç) olduğu görülmüştür.

Aktivasyon aşırı gerilimini önlememiz mümkün değildir. Buna karşın konsantrasyon aşırı gerilimi manyetik karıştırıcı ile kısmen önlenabilmektedir. Enerji kaybını en çok etkileyen faktör ohmik dirençtir. Bu durumun sebebi cıva elektrod yüzeyinden malgama halinde sodyumun tamamen ayrılmamasıdır. Bu direnç aşırı gerilimi, cıvayı saf su ile bir kaç kere yıkayarak ve elektrod yüzeyinde oluşan ve iletkenliği azaltan tabakayı mekanik ve kimyasal yollarla temizleyerek kısmen giderilebilir. Bunun için zaman zaman elektrodlar elektroliz kabından çıkarılarak temizlenmelidir. Bunu belirli periyotlar arasında otomatik olarak yapan sistemler geliştirilmiştir.

Olumlu etkiler :

- Elektrod olarak kullandığımız cıvayı tekrar tekrar kullanabiliriz.
- Metalik sodyum ile en kolay malgama yapan cıvadır. Metalik sodyumun cıvadan ayrılması kolaydır.
- Seri bağlanmış elektroliz hücreleri için akışkan bir yatak için de kolayca uygulanabilir.
- Saf klor gazı ve NaOH elde etmek mümkündür.

Olumsuz etkiler :

- Elektrik enerji maliyeti önemli etkindir.
- Anod olarak grafit elektrod kullanılırsa klor gazı zamanla elektrodu aşındırmaktadır.
- Platin anod kullanımı halinde maliyet artmaktadır.
- NaBH_4 ' ü saflaştırmak için kullanılan solventlerin geri kazanılması da maliyeti etkilemektedir.
- Elektroliz sisteminin kuruluş maliyeti yüksektir. Bunu düşürmek için yüksek kapasitede elektroliz hücreleri yapmak mümkün değildir.

Sonuç olarak, elektrik birim fiyatının yüksek olduğu ülkemizde NaBH_4 birim maliyet fiyatı artmaktadır.

KAYNAKLAR

-
- [1] Veziroğlu, T.N., (2003). "Hidrojen Enerji Sistemi, Türkiye ve Dünya", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara,1-24.
- [2] Bilici, M.S.U., Enerji Taşıyıcısı Hidrojeni Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Borhidrür, www.maden.org.tr/resimler/ekler/7ee0d0d4d5ef995_ek.pdf, 9 Temmuz 2013.
- [3] Oral, F., (2008). Yeni Bir Elektroliz Yöntemiyle Sodyum Borhidrür Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Bilici, M.S.U., (2004). "Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir.
- [5] Davis, W.D., Mason, L.S., Stegeman, G., (1949). "The Heats of Formation of Sodium Borohydride, Lithium Borohydride and Lithium Aluminum Hydride", Journal of American Chemical Society, 71 (8) :2775-2781.
- [6] Ortega, J.V., Wu, Y., Amendola, S.C. ve Kelly, M.T., (2003). Processes for Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, United State Patent No: 6586563.
- [7] Tabakoğlu F.Ö., Kurtuluş G., Türe İ.E., Hidrojen Enerjisi ve Türkiye için Sodyum Borhidrürün Önemi, http://www.dektmk.org.tr/pdf/enerji_kongresi_10/oznurtabakoglu.pdf, 10 Şubat 2013.
- [8] Jensen, E.H., (1954). A Study on Sodium Borohydride, Seventh Edition, NytNordisk Forlag, Arnold Busck, Copenhagen.
- [9] Bragdon, R.W., (1961). Stabilized Aqueous Solution of Sodium Borohydride, United State Patent No: 2970114.
- [10] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Pettilo, P.J. ve Binder, M., (2000). "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and RuCatalyst", Journal of Power Sources, 85:186-189.
- [11] Paul, R.E., Buisson, P.J. ve Joseph, N.M., (1952). "Catalytic Activity of Nickel Borides", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 44:1006.
- [12] Brown, H.C., Mead E.J. ve Rao B.C.S., (1955). "A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions", Journal of American Chemical Society, 77: 6209-6213.
- [13] Brown, H.C. ve Ichikawa, K., (1961). "The Influence of Solvent and Metal Ion on the Rate of Reaction of Alkali Metal Borohydrides with Acetone", Journal of American Chemical Society, 83: 4372-4374.

- [14] Kantürk, A., (2006). Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Li, Z.P., Liu, B.H., Zhua, J.K., Morigasaki, N., Suda, S., (2007). "NaBH₄ Formation Mechanism by Reaction of Sodium Borate with Mg and H₂", Journal of Alloys and Compounds, 437:311-316.
- [16] Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. ve Chuansin, C., (2003). "Hydrogen Production from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Nickel Boride Catalyst", Journal of Hydrogen Energy, 28: 1095-1100.
- [17] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbert, J.R., Hoekstra, H.R. ve Hyde, E.K., (1953). "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", Journal of American Chemical Society, 75:215-219.
- [18] Schlesinger, H. I. ve Brown, H.C., (1950). Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides, United State Patent No: 2534533.
- [19] Amendola, S.C., Kelly, M.T. ve Wu Y., (2003). Process of Synthesizing Borohydride Compounds, United State Patent No: 6524542.
- [20] Kocakuşak, S., Kalafatoğlu E., Yalaz, N., (1986). Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması, Tübitak-MAM Rapor No:86/03, Kocaeli.
- [21] Schubert, F., Lang, K., Schabacher, W., Bürger, A., (1963). Method for Preparing Alkali Metal Borohydrides, United State Patent No: 3077376.
- [22] Horn, E.M., John K., Lang, K., Schubert, F., (1970). Process for the Production Alkali Metal Borohydrides, United State Patent No: 3505035.
- [23] Gorrington, D., Schabacher W., Schubert, F., (1964). Process for the Production Boranates, United State Patent No: 3140150.
- [24] Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H. ve Suda, S., (2003). "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH₂ with Dehydrate Borax Through Ball Milling at Room Temperature", Journal of Alloys and Compounds, 349:232-236.
- [25] Cooper, H.B.H., (1973). Electrolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides, United State Patent No: 3734842.
- [26] Vikipedi Özgür Ansiklopedi, Elektroliz, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektroliz>, 20 Eylül 2013.
- [27] Erciyes Üniversitesi, Elektrolizör Deneyi, <http://esm.erciyes.edu.tr/sayfa/73/deney-foyleri.html>, 15 Nisan 2013.
- [28] Sodyum Hidroksit, Üretim Yöntemi, www.sodyumhidroksit.com/uretim-yontimi.html, 20 Mart 2013.
- [29] Celal Bayar Üniversitesi, Elektrolizde Akım-Voltaj İlişkisi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_3_1_grav_kulom.pdf, 20 Eylül 2013.
- [30] Kimyasal Deneyler ve Teorik Bilgileri, Elektroliz, Kullanım Alanları, Aşırı Gerilim , http://kimyasaldeneyler.blogspot.com.tr/2013_01_01_archive.html, 2 Mayıs 2013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Büşra GÜNAYDIN
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.06.1985 / DÜZCE
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : busra_gun@hotmail.com

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	İstanbul Üniversitesi	2008
Lise	Sayısal	Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi	2003

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-Devam Ediyor	Sanovel İlaç/Ar-Ge	Ar-Ge Uzmanı
2013-2015	Deva İlaç/ Ar-Ge	Ar-Ge Uzmanı
2009-2013	Nobel İlaç/Ar-Ge	Ar-Ge Uzman Yardımcısı