

## Çeşitli Metaller Üzerinde Sodyum Borhidrürün Sulu Bazik Çözeltisinin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenme Davranışlarının Araştırılması

### Investigation on Electrochemical Oxidation of Sodium Boron Hydride Basic Solution on Different Metals

H. Çelikkan

*Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500, Ankara*

M. Şahin

*MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, 06532, Ankara*

M. L. Aksu

*Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitim Bölümü, 06500, Ankara*

**ÖZET:** Hidrokarbon esaslı yakıtlara alternatif olarak öne çıkan hidrojen, atık olarak sadece su çıkarmasıyla da son derece temiz bir enerjidir. Ancak gaz halinde depolanması oldukça güç olan hidrojen gazı, NaBH<sub>4</sub> gibi bir metal hidrüründen istenildiğinde katalizörler yardımıyla açığa çıkartılarak kullanılabilir. Kullanılan katalizörler Pt, Au, Pd gibi nadir elementler olduğu gibi LiCoCh-Pt gibi kompozit malzemeler de olabilmektedir. Sodyum borhidrürün suda hidroliziyle hidrojen gazının yanında sodyum metaborat da açığa çıkmaktadır. Kimyasal olarak tekrar borhidrüre çevrilebilen bu maddenin, elektrokimyasal olarak da çevrilebildiğine dair patentler mevcuttur. Bu çalışmada, sodyum borhidrürün Au, Pt, Pd ve Ni üzerindeki elektrokimyasal olarak yükseltgenme davranışları dönüşümlü voltmetri (CV) ve kare dalga voltmetrisi (SWV) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

**ABSTRACT:** Hydrogen an alternative for hydrocarbon based fuels is a clean energy source since it only emits water to the atmosphere. However it is difficult to store in liquid phase and it is generated from metal hydride such as NaBH<sub>4</sub> by the help of catalysts. The catalysts employed for this purpose are noble metals such as Au, Pt, Pd and Ni and composites such as LiCoCh-Pt. The hydrolysis of NaBEU in water gives hydrogen and sodium metaborate. There are patents related to the electrochemical conversion sodium metaborate into NaBH<sub>4</sub>. This study is related to the electrochemical oxidation of NaBH<sub>4</sub> on Au, Pt, Pd and Ni electrodes by the use of cyclic and square wave voltammetry.

## 1. GİRİŞ

Hidrokarbon yakıtlarının zamanla azalması ve ileride ihtiyaca cevap veremeyeceği düşüncesi ile alternatif enerji kaynaklarının araştırılması son zamanlarda hız kazanmıştır. Bu araştırmalarda çevreye zararlı atıklar bırakmayan, enerji maliyeti düşük ve kullanımı kolay enerji kaynaklarının verimli biçimde kullanımı amaçlanmaktadır. Taşıma araçlarında, hidrokarbonlu yakıtların yerine Hidrojen gazı doğrudan motorda yakılarak veya yakıt hücrelerinde elektrik enerjisine çevrilerek kullanılabilir ve kükürtlü-azotlu gazlar, yanmamış hidrokarbon veya is (kurum)

gibi zararlı atıklar yerine sadece su açığa çıkmaktadır. Bu bakımdan Hidrojen temiz bir yakıttır. Hidrojen gazının kullanılmasındaki en büyük problem ise depolama zorluğudur. Zira sıvılaştırılmış hidrojenin tanklarda tutulması hem zordur hem de maliyeti yüksektir. Bunu yerine NaH, AlH<sub>3</sub>, LiH, NaBH<sub>4</sub> (Amendola ve ark., 2000), LiBH<sub>4</sub> (Kojima ve ark., 2004) ve NaAlH<sub>4</sub> gibi metal hidrürlerinde, karbon nano tüpleri ve aktif karbon üzerinde hidrojen depolanmasıyla, ihtiyaç duyulduğunda hidrojen gazı açığa çıkartılarak kullanım yolları mevcuttur. Bu konuda teknoloji yatırımları yapılmakta, halihazırda NaBH<sub>4</sub>'ten elde edilen hidrojen gazı kullanılarak

çalıştırılan prototip araçlar üretilmektedir (milleniumcell, 2004). Bu metotlar karşılaştırıldığında yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan borhidrürler, hidrojen depolayıcı olarak önem kazanır. Borhidrürün hidrolizi, hidrojen üretiminde üretilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısının ise sudan karşılanması açısından önem arzeder. Uygun koşullar altında, gram başına  $\text{NaBH}_4$ 'ten 0,213 g H,  $\text{NaH}$ 'den 0,084 g H ve  $\text{LiH}$ 'den 0,254 g H elde edildiğinden  $\text{NaBH}_4$ 'ün diğer metal hidrürlere göre enerji depolama kabiliyeti yüksektir (Kojima ve ark., 2002).

Sodyum borhidrür katı halde neme duyarlıdır ve hızla bozunur. Ancak sodyum borhidrürün sulu kuvvetli bazik çözeltileri kararlıdır ve uzun bir süre depolanabilir. Bu çözeltideki sodyum borhidrür, uygun katalizörlerle temas ettirildiğinde hidrojen gazı çıkartarak sodyum metaborata ( $\text{NaBO}_2$ ) dönüşür (Kojima ve ark., 2002; Kim ve ark., 2004; Amendola ve ark., 2004). Hidrojen çıkışının kontrolü kolaydır. Bunun dışında açığa çıkan sodyum metaborat, tekrar borhidrüre çevrilebilir (Kojima, 2003).

Ancak  $\text{NaBH}_4$ 'ün elde edilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Farklı yöntemlerle elde edilmesi mümkün olan bu bileşiğin ticari açıdan kullanımı ön plana çıktığında en ekonomik olanı önemli hale gelmiştir. Elde yöntemlerini içeren birçok çalışma ve patent mevcuttur (Li ve ark., 2003; James, 1970; Amendola, 2004). Patentler ayrı ayrı incelendiğinde üretim ve borat-borhidrür çevriminin uygunluğu açısından elektrokimyasal sentezin ön plana çıktığı görülmektedir (Cooper, 1973).

Bir maddenin elektrokimyasal sentezini yapabilmek için karakteristik dönüşümlü voltamogramları çekilip ilgili redoks potansiyelleri belirlenmelidir. Bu çalışmada,  $\text{NaBH}_4$  bileşiğinin farklı elektrotlar kullanılarak bazik ortamlardaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Yöntem olarak dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri kullanılmıştır. Alınan potansiyel akım eğrilerinden, sodyum borhidrürün hangi metal üzerinde daha kolay yükseltildiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri, seçilen bir tarama

hızında, belirli aralıklarda potansiyel taranır ve devreden geçen akım kaydedilir. Buna göre potansiyel ve geçen akım, meydana gelen reaksiyonun doğası hakkında bilgi verir. Bu çalışma, borhidrürün çalışılan metaller üzerindeki yükseltgenme karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Kare dalga voltametri, dönüşümlü voltametreden farklı olarak düzgün bir potansiyel artışı ile taramak yerine, artan potansiyelle birlikte kare şeklinde potansiyel pikleri göndererek elektrod yüzeyinde meydana gelen reaksiyonu (bunu akım ifade eder) ölçer. Sonuçları CV'den farklıdır ve CV'deki dalgaların yerine pikler alındığından yakın piklerin birbirinden ayrılması daha kolaydır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

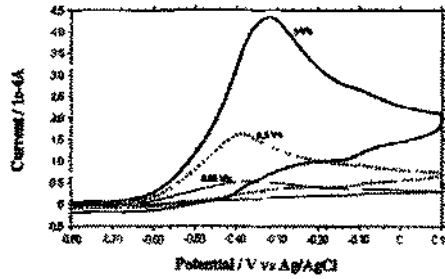
Çalışmalar 0,5 M NaOH (su) çözeltisinde gerçekleştirilmiş, çalışma elektrotları olarak teflon kaplı altın ve platin (2 mm çapında) ile teflon bantla sanılmış paladyum ve nikel elektrotları kullanılmıştır ( $A = 1,13 \text{ cm}^2$ ). Ölçümler  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 M KCl) referans elektroduna karşı alınmış ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Çalışmalarda çözeltiler bidestile su ile hazırlanmış, çalışma elektrotları her ölçümden önce 0,3  $\mu\text{m}$ 'lik alümina ile parlatılmış ve deneylerden önce çalışılan çözeltideki oksijeni uzaklaştırmak için elektrokimyasal hücreden 15 dakika süre ile temizlenmiş azot geçirilmiştir. Çalışmalarda, 0,1 M'lık  $\text{NaBH}_4$  (5 M NaOH içeren) stok çözeltisinden hazırlanan yaklaşık 0,001 M'lık  $\text{NaBH}_4$  (0,5 M NaOH içeren) çözeltisi kullanılmıştır ve sonuçlar kısmında tam konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Borhidrürün ve metaboratın elektrokimyasal davranışının araştırılmasında dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) birlikte kullanılmıştır. Bu amaçla önce araştırılan bileşiği içermeyen çözeltinin potansiyel taraması yapılmış, sonra incelenen bileşik olarak borhidrür çözeltisinden ilave edilerek, çözeltideki elektrokimyasal davranış farklılığı üst üste çakıştırılarak tartışılmıştır. Çalışmalar, 50 mV/s lik bir potansiyel tarama hızıyla CH Instruments 660B (bilgisayar kontrollü) elektrokimyasal analizörü ve BAS C3 hücre standi kullanmak suretiyle yürütülmüştür.

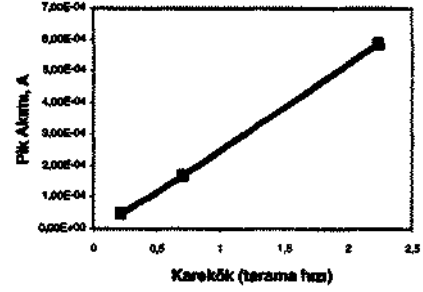
### 3. BULGULAR VE YORUMLAR

Sodyum borhidrurlu sulu bazik cozeltelerde yapilan donusumlu voltametre calismalari sonuclan Au icin Sekil. 1 ve Sekil.3, Pt icin Sekil.4 ve Pd icin Sekil.5'te, farkli konsantrasyon veya tarama hizinda alinan voltamogramlann ust uste cakistirlmasiyla gosterilmistir. Nikel ayni sartlar altinda cok zayif bir yuksektgenme davranisi gosterdiginden ayrica sekil olarak sunulmamistir.

Au elektrot ile borhidrur, dusuk tarama hizlarinda -0,40 V civarinda elektrokimyasal olarak yuksektgenmektedir. Tarama hizi artirildiginda (5 V/s) -0,32 V a kaymaktadır. Dusuk tarama hizinda tam tersinmez bicimde yuksektgenen borhidrur, yuksek tarama hizinda -0,42 V civarinda zayif bir indirgenme piki gostermistir. Buradan anlasilacagi uzere, tarama hizi artirildiginda tam tersinmez durum geçerli degildir. Yani, olusan metaborat tekrar borhidrure dondugu dusunulmektedir. Sekil. 1'den goruldugu uzere potansiyeller tarama hizi ile negatif yone kaymaktadır. Ayrica yuksek tarama hizinda yaklask -0,2 V civarinda gorulen ufak ve simetrik tepeler reaktantin zayif adsorpsiyonuna isaret etmektedir. Katodik ve anodik tepelerin simetrik olmamasi yan tersinir bir reaksiyon oldugunun gosterGESidir. Ayrica  $i_p - v^{1/2}$  grafiginin lineer cikmasi reaksiyonun difuzyon kontrollu oldugunu gosterir (Sekil.2)

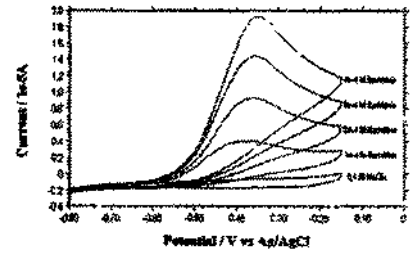


Şekil 1. Farklı tarama hızlarında sodyum borhidriinin Au elektrodu üzerinde yükseltgenmesi,  $1,8 \cdot 10^{-5}$  M NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu.

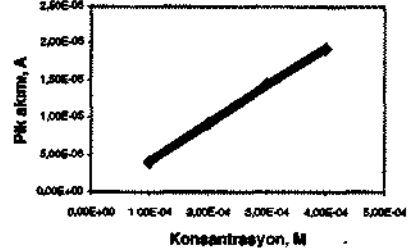


Şekil 2. Au elektrot üzerinde farklı tarama hızları için  $i_p - v^{1/2}$  grafiği.

Au elektrot üzerinde çeşitli borhidrur konsantrasyonlarında elde edilen donusumlu voltametik egrilere bakilnca olusan pik akimlannin konsantrasyonla dogrusal bir sekilde arttigi gorulmektedir (Sekil.3).



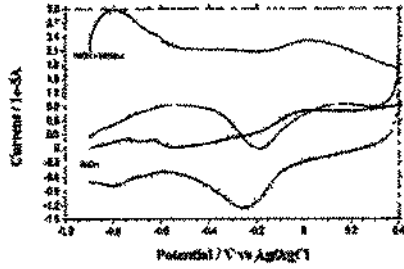
Şekil 3. Au üzerinde farklı konsantrasyonlardaki borhidrur cozeltelerinin yuksektgenmesi. (Donusumlu voltametri, 50 mV/s)



Şekil 4. Au elektrot üzerinde artan borhidrur konsantrasyonlarına karşılık akımdaki değişim.

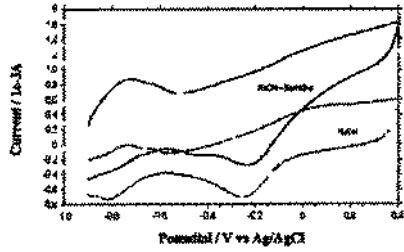
Pt elektrot üzerinde bazik ortamda elde edilen egrilere bakilnca borhidrurun ozellikle hidrojen desorpsiyon bölgesinde reaksiyon verdiđi gorulmektedir (Sekil.5). Buradan platinin katalitik

etkinlik gösteren yüzey oksitlerinin, borhidrürün yükseltgenmesi üzerinde fazla etkin olmadığı sonucu çıkmaktadır.



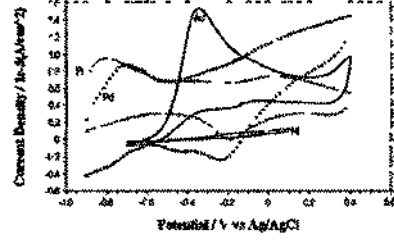
Şekil 5. Pt elektrodu için 50 mVs tarama hızında 0,5 M NaOH ve 0,5 M NaOH+1,8.10<sup>-3</sup> M borhidrürün yükseltgenme durumuna ait voltamogram.

Pd elektrotu için de Pt elektrota benzer bir durum söz konusudur (Şekil.6). Bor hidrür Pd 'un hidrojen bölgesinde reaksiyon vermekte ve yüzey oksitleri etkin olmamaktadır. Ancak Pd elektrotu için çift tabaka bölgesinin de etkin olduğu söylenebilir.



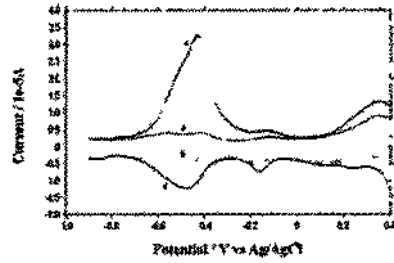
Şekil 6. Pd elektrodu için 50 mVs tarama hızında 0,5 M NaOH ve 0,5 M NaOH+1,8.10<sup>-3</sup> M borhidrürün yükseltgenme durumuna ait voltamogram.

Aynı şartlar altında Pd, Pt, Au ve Ni elektrotlanın borhidrürün yükseltgenmesi üzerindeki etkinlikleri karşılaştırıldığında Pt ve Pd elektrotlanın benzer bir davranış gösterdiği görülürken en yüksek katalitik etkinliğin Au elektrot tarafından gösterildiği gözlenmektedir (Şekil.7). Bu sonuçlar yükseltgenme sonucu açığa çıkan hidrojen gazının ölçülmesiyle elde edilen literatür verileriyle paralellik göstermektedir. Ni elektrot ise bor hidrüre karşı hemen hemen hiç katalitik etki göstermemiştir.

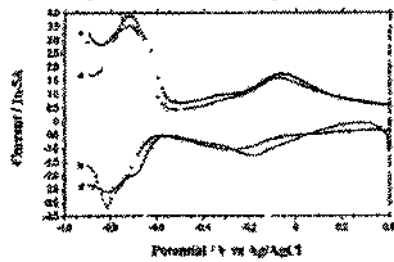


Şekil 7. Aynı şartlar altında sodyum bor hidrür çözeltisinin Au, Pt, Pd ve Ni elektrodan üzerinde yükseltgenmesine ait voltamogramların üst üste çakıştırılmış hali.

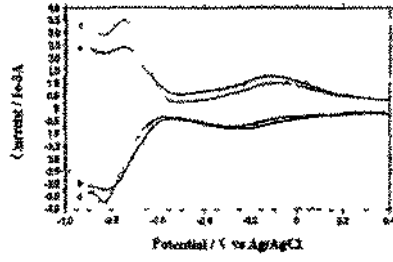
Borhidrürün anodik ve katodik yönde alınmış kare dalga voltamogramları incelendiğinde yine en etkin elektrotun Au olduğu (Şekil.8) Pt ve Pd elektrotlanının ise hidrojen bölgelerinde belli bir aktiflik gösterdikleri gözlenmektedir.



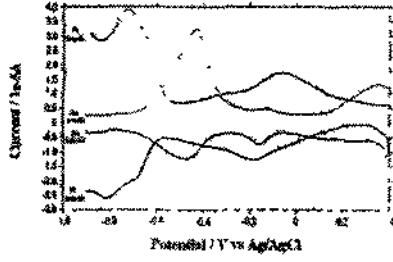
Şekil 8. Sodyum borhidrürün Au elektrot ile alınmış kare dalga voltamogramları çalışması. (Inc E = 0,001 V, pulse amp = 25 mV), a) NaOH için anodik yönde, b) NaOH için katodik yönde, c) Borhidrür için anodik yönde, d) Borhidrür için katodik yönde.



Şekil 9. Sodyum borhidrürün Pt elektrot ile alınmış kare dalga voltamogramları çalışması, a) NaOH için anodik yönde, b) NaOH için katodik yönde, c) Borhidrür için anodik yönde, d) Borhidrür için katodik yönde.



Şekil 10. Sodyum borhidrürün Pd elektrot ile alınmış kare dalga voltametri çalışması, a) NaOH için anodik yönde, b) NaOH için katodik yönde, c) Borhidrür için anodik yönde, d) Borhidriir için katodik yönde.



Şekil 11. Sodyum borhidrürün Pt ve Au elektrot ile alınmış kare dalga voltametri çalışmalarının üst üste çakıştırılmış hali.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Borhidrürün yükseltgenmesinde en büyük etkinliği Au göstermiştir. Katalizör olarak kullanılan yüzeyin katalitik etkinliğinin mukayese edilmesinde, borhidrürün yükseltgenmesiyle açığa çıkan hidrojenin gazının ölçülmesi yerine elektrokimyasal olarak araştırılması daha kolaydır. Ayrıca, borhidrürün, metaborata kolaylıkla yükseltgenebildiği ancak ürünlerin yüzeye kuvvetle adsorpsiyonundan kaynaklanan geri yönde reaksiyonun oluşmasındaki tersinmezlik görülmektedir. Bu tersinmezlik metaborattan borhidrür eldesim güçleştirmekte, volumetrik metotlarla (VKV metodu gibi) ölçülemeyecek kadar az miktarda ürün almaya sebep olmaktadır. Elektroliz çalışmaları sonucunda çözelti ortamındaki elektrokimyasal farklanmalann dönüşümlü voltametri yada daha iyisi kare dalga

voltametri ile incelenmesi, volumetrik metotlara göre daha detaylı sonuçlar almaya yarar. Bu çalışma MTA Genel Müdürlüğü ile Gazi Ü.'nin ortaklaşa yürüttüğü proje ile desteklenmiştir. Bu nedenle MTA Genel Müdür Yard. Abdülkerim Yörükoğlu'na ve MAT Daire Başkanı Mehmet Karadeniz'e ayrıca teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

Amendola SC, Sharp-Goldman. SL, Janjua. MS, Kelly. MT, Petillo. PJ. Bmder.M. 2000. *A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst* Int. Journal of Hydrogen Energy, 25,969-975

Amendola, et al., 2004. *Process for making a hydrogen generation catalyst*, U.S. Patent, 6,683,025

Amendola, et al., 2004. *Recycle of discharged sodium borate fuel*, U.S. Patent, 6,706,909

Cooper, B.H., 1973. *Electrolytic process for the production of alkali metal borohydrides*, U.S. Patent, 3,734,842

<http://www.millenniumcell.com/solutions/natrium.html>

James BD, Wallbridge MGH., 1970. *Metal tetrahydroborates*, Prog. Inorg. Chem., 11, 99-231

Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H, Song M., Lee, J., 2004. *Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution- development of catalyst with high performance*. Int. Journal of Hydrogen Energy, 29, 263-267

Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. and Matsumoto S., 2004, *Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride*, Int. Journal of Hydrogen Energy, 29, 1213-1217

Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, 2002. H., Int. Journal of Hydrogen Energy, 27, 1029-1034

H. Celikkan, M. Şahin, M. L. Aksu

- li ZP, Morigazaki N, liu BH, Suda S., 2003.  
*Preparation of sodium borohydride by the  
reaction of MgH<sub>2</sub> with dehydrated borax through  
ball milling at room temperature* J Alloys and  
Compounds, 349,232-236.