

HİDROJENİN DEPOLANMASI

Yapılan araştırmalar sonucunda, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğu yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyeti düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için geçerli bir alternatiftir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, biraz da yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Depolanabilirliği, hidrojenin belki de en önemli özelliğidir. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da artırmaktadır. Bir örnek verilecek olursa; eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorunu büyük ölçüde çözülmüş olurdu. Hatta hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerin bu doğrultuda programlar başlattığı bilinmektedir. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolize ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır.

Buna rağmen hidrojenin en hafif element olması, depolama açısından sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunun önüne geçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Depolama her enerji taşıyıcı model için bazı riskleri de beraberinde getiren bir problemdir. Çünkü enerji çok kolay sıkıştırılmaz ve sürekli serbest olma eğilimindedir. İnsan oğlundan başka hiçbir canlı kullanacağından başka enerjiyi depolamak için mücadele etmez. Doğadaki enerji küçük bir hacme hapsolünmemek için sürekli direnir. Bu yüzden yakıt tankları mümkün olduğunca sağlam ve dayanıklı malzemedен yapılmalıdır. Tanklar sıcaklık farkından etkilenmemeli ve yakıtın kolay karışabilmesine de olanak vermelidir.

Hidrojen yakıt olarak kullanımının ön görüldüğu ilk dönemlerde depolanmanın henüz istenilen memnuniyetle olmadığı fikri artık geride kalmıştır. Bu alanda son yıllarda büyük mesafeler kat edilmiştir. Yeni elde edilen yüksek dayanımlı ve hafif olan malzeme ve alaşımların kullanıldığı tasarımlarda güvenlik ve taşıma açısından oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Hidrojenin daha iyi depolanacağı malzeme ve ortamın belirlenmesi için her yöntem ayrı ayrı test edilip geliştirilmektedir. Bunları genelde şu gruplar halinde inceleyebiliriz;

- ✓ *Gaz halindeki Hidrojenin basınçlı kaplarda saklanması*

- ✓ *Sıvı formdaki Hidrojenin havası alınmış izole kaplarda saklanması*
- ✓ *Hidrojenin metal hidrürleri halinde tutulması*
- ✓ *Diğer depolama yöntemleri*
- ✓ *Hidrojenin sodyumborhidrür olarak depolanması*

7.1 Basıncılı Tanklar

Oda koşullarında gaz formunda olan hidrojenin, gaz olarak saklanabilmesi için hacminin küçültülmesi gerekir. Bu ise ancak basıncın artırılması ile olur. Böyle bir işlemde küçük bir hacme büyük oranda hidrojen sıkıştırılırsa kabın kütlesi de artar.

Basınca dayanıklı kapların seçiminde genelde silindirik yada küre biçiminde modeller tercih edilir. Geometrik olarak küre, birim hacimde en az yüzey alanına sahip şekildir. Böyle bir kaptan iç sistemde herhangi bir sebepten dolayı basınç artışı meydana gelirse bu kabın her yerine en orantılı şekilde dağıtılır. Benzer etkiyi gösteren silindir için de aynı avantaj geçerlidir. Güvenlik ve kullanım açısından ikisi arasında büyük bir fark yoktur.

a. Düşük Basınç Tankları

Düşük basınç tankları genelde 10 ile 15 bara kadar dayanıklı silindirik gövdeli yapılardır. Bu tür tanklara en yaygın olarak propan ve butan gazları (LPG) taşınabilmektedir. Burada saklanan maddeler oda sıcaklığında gaz halindedir ve ancak basınç uygulanınca sıvılaştırılabilirler.

Yüksek basınçlı (200-350 bar) doğalgaz tanklarına nazaran bu kapların geometrisi ve tasarımı daha esnektir. Örneğin araçlarda yolcu yada sürücü koltuk altlarına yada bagaj bölmelerine istenilen farklı şekillerde monte edilebilir. Ancak bu tip tanklarda da doluluk oranı 1,85'in üstüne çıkmamalıdır. Geri kalan miktar ortam koşullarının değişimi ile meydana gelebilecek herhangi bir genişleme için boş bırakılmalıdır.



Resim 7.1. Araçlara monte edilmiş farklı şekillerdeki LPG tankları

Tankların ağızları gazın kaçmasını engellemek ve muhtemel bir basınç değişimini karşılamak için yeterli dayanımda malzemelerden imal edilmiş vanalarla kapatılmıştır.

Bu vanaların içinde yüksek sıcaklığa dayanımlı contalar ve dışında güvenlik kapakları yer almaktadır. Bu koşullarda hazırlanan tankların test basıncı 15,6 bar dır. Tankın imal edildiği çelik kaplar, özel titan ve vanadyum alaşımlı vanalarla donatılmıştır. Bu tür basınçlı tüpler için öngörülen maksimum basınç miktarı 30 bardır.

b.Yüksek Basınç Tankları

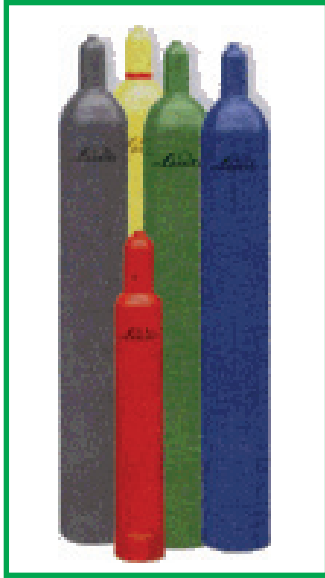
Doğalgaz ve gaz halindeki hidrojenin depolanma basınçları sıvı hidrojen tanklarına göre oldukça yüksek olmasına rağmen güvenlik koşulları temelde aynı prensibe dayanır.

Bu gazların basınçları 200 ile 350 bar arasında değişir. Tanklar silindirik yada kürebiçiminde tasarlanmış olup kuvvet her bölgeye eşit yayılmış ve köşelerden arındırılmıştır. Şu anda imal edilen tanklar 700 barlık basıncı karşılayacak niteliktedir. Genelde Krom-Molibden çeliklerin kullanıldığı bu tanklar boş iken 61 kg ağırlığına sahiptir ve 50 l hacimde 200 bar basınçta hidrojen saklayabilir.

Çelik malzemelerin ağırlık problemi nedeniyle son yıllarda kompozit malzemeleri kullanımı daha önem kazanmıştır. Her ne kadar bu malzemelerin fiyatları henüz oldukça pahalı ise de, sağlamlık bakımından tercih edilebilecek konumdadır. Özellikle Alüminyumla karıştırılmış karbon ipliklerden pres altında imal edilmiş yapılar daha çok ön plana çıkmaktadır.¹



Resim 7.2. Yüksek basınç tankı



Resimde görülen tank 250 bar basınçta 320 l hidrojen saklayabilmektedir.²

7.2. Havası Alınmış İzole Tanklar

Helyum, Oksijen, Azot, Doğalgaz ve hava gibi oldukça düşük sıcaklıklarda sıvılaşılabilen birçok kriyojenik madde vardır. Bu maddeler yeterince soğutulduğunda gaz halinden sıvı hale geçer ve yüksek yoğunlukta depolanabilir. Ancak üzerindeki etki kalktığında kolaylıkla eski haline dönerler. Bu değişimi engellemek için özel bir izolasyon sağlayan kaplarda saklanmalıdırlar.

Havası alınmış depolama kapları tıpkı bir termos gibi iç ve dış olmak üzere iki ayrı tanktan oluşmuştur. Tanklar için kullanımı öngörülen soyçelikler genelde oldukça düşük sıcaklıklarda bile fiziksel değişimlere tepki gösterebile-

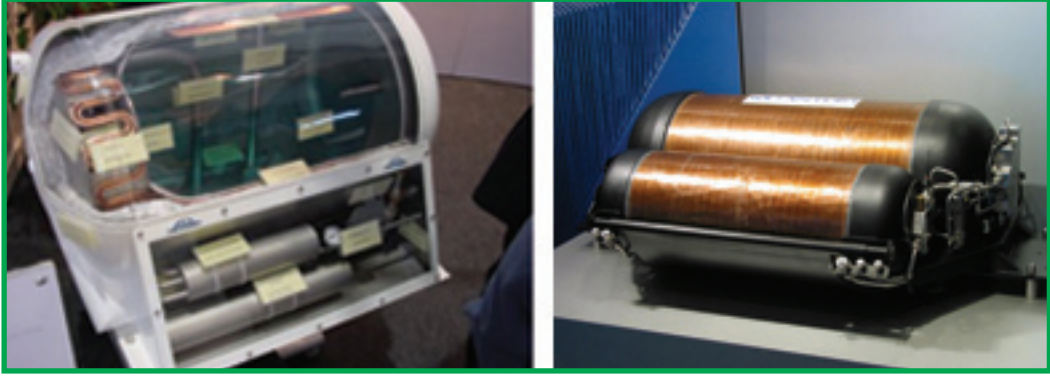
cek özelliğe sahiptir.

Isı değişiminin engellenmesi amacıyla iç ve dış tankların arasının havası alınmıştır.

Ayrıca bütün dış yüzey bir kaç santimetre kalınlığında Alüminyum folyo ve onun altında ise fiber glas örtülü strafor tabakası ile kaplıdır.

Bütün bu izolasyon sistemine karşı yinede günlük dolum oranına göre %1 ile %2 arasında bularlaşma kayıpları meydana gelir. Tank büyüdükçe yüzde kayıp oranı düşmektedir. Oluşan bu buharın periyodik olarak tanktan uzaklaştırılması gerekir. Yeni geliştirilen modellerde bu işlem 12 günde bir gibi oldukça uzun sürelere yayılabilmektedir. (Resim 7.3)

Genel olarak havası alınmış basınçlı tankların çalışma aralıkları 1,2 ile 3,5 bar arasındadır. Sıcaklığı ise 21 K ile 25 K arasına çekilebilmektedir. ($K = t + 273$ °C) Eğer Helyum saflaştırılmak istenirse bu değer 4K'e kadar düşebilmekte, aynı zamanda sıcak azot gazını kurutmak için 420 K'e kadar çıkabilmektedir. Yani tanklar ısı değişimine karşı tam mukavemetli olmalıdır.



Resim 7.3. Linde tarafından BMW için geliştirilmiş ve Opel Zafira'da kullanılmış 3,4 kg hidrojen kapasiteli yakıt tankı

Bugün en yaygın kullanılan sıvı hidrojen tankı 140 l hacimli 60-70 kg ağırlığında sıvı hidrojen (LH_2) sağlayabilmektedir. Bu depo aşağı yukarı 40l benzinin enerji eşleniğinde hidrojen alır ve 400 km yol alınabilecek yakıt miktarını depolayabilir. (BMW 750 hL için)^{3,4}

Tankların güvenlik açısından korunaklı olmasında başka bir problemdir. Yapılan yanma testlerinde üzerine 70 dakika alev püskürtülen tankın ve vanaların bu süre zarfında alevden etkilenmediği kanıtlanmıştır. Tankın dış yüzeyinin 900 °C dayanıklı olduğunda test edilmiştir. Bu tür tankların sıvı hidrojen depolanmasında kullanıma uygun olduğu ortak bir kanıdır. Ancak teknolojinin daha da iyileştirilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir.

Sıvı Hidrojen Tankları

Hidrojen petrolden dört kat fazla hacim kapladığından dolayı, bu hacmi küçültmek

için hidrojeni sıvı halde depolamak gerekir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç duyulur. Hidrojen gazı 20 K (-253 °C) sıcaklıkta sıvılaştığı için, sıvı depolarında izolasyon önemlidir. Sıvı hidrojen, özellikle uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluğa sahiptir. (71 kg/m³). Ancak sıvı depolama, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığı için daha emniyetlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır.⁵

Bu yöntem orta veya düşük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir, ancak büyük miktarlar için oldukça pahalıdır. Çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji, hidrojenin sağlayacağı yakıt enerjisinin %28'i civarındadır. Bu büyük orana rağmen uzay araçları ve roketlerdeki sıvılaştırma masrafları gözardı edilmektedir. Ayrıca, Mercedes, GM ve Honda gibi üreticiler, sıvı hidrojenle çalışacak modeller geliştirmektedir.



Resim 7. 4. Kennedy uzay merkezi sıvı hidrojen tankı

Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Örneğin, dünyanın en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezi'nde olup, 3400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon MJ veya 8 milyon kWh' e karşılık gelmektedir.

Sıvı hidrojen büyük tanklarda depolanırsa günlük %0,06 sızıntı, küçük tanklarda depolanırsa günlük %3'ü buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu oranın azaltılması izolasyona bağlıdır.

7.3. Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojeni sünger gibi emebilme kapasitesine sahip metaller vardır. Bu metallerde reaksiyona sokulan hidrojen sıvı hidrojene oranla küçük bir hacimde oldukça yüksek oranlarda depolanabilir. Hidrojen metaller tarafından saklanırken ısı açığa çıkar (absorbe edilir) ve ısı verilerek metalden geri alınır (desorbe olur.) Hidrojeni geri almak için ısı vermek yani enerji kullanmak gerekir. Bu yüzden böyle hidrürler bir yangın esnasında ortamın ısını soğur ve yangının etkisini azaltabilir.

Metalhidrürler genelde:

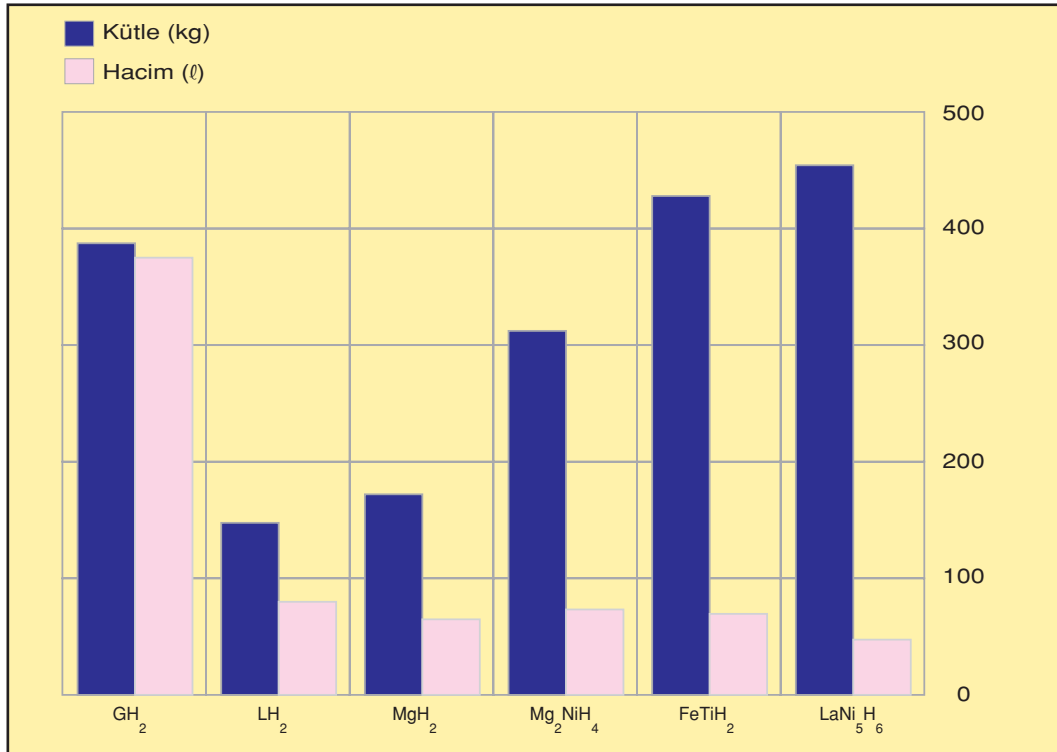
- Palladyum, Magnezyum, Tantal gibi metallerden,
- Metaller arası oluşan $ZrMn_2$, $LaNi_5$, Mg_2Ni gibi özel bileşiklerden,
- Çok fazlı $TiNi - T_2Ni$ ve $Mg - Mg_2Ni$ gibi alaşımlardan,
- Hafif metal hidrürlerden (nanokristal hidrürler) oluşur.



Resim 7. 5. Münih havaalanında bulunan metal hidrür hidrojen depolama tankı

Kullanımda ise desorpsiyon sıcaklığı düşük olan hidrürler tercih edilmektedir. Magnezyum hidrür bunlar arasında hem en yüksek depolama kapasitesine (birim kütle başına depolanan hidrojen miktarı), hemde $300^{\circ}C$ gibi diğer hidrürlere oranla oldukça düşük bir desorpsiyon sıcaklığına sahiptir. Titan alaşımından yapılan bir hidrürün desorpsiyon sıcaklığı oda sıcaklığı kadar düşük bir değer olmasına karşı benzinden 25 kat daha ağırdır.⁶

Çizelgede bazı metal hidrürlerin 500 km'lik bir mesafeyi katetmek için sakladıkları enerji miktarları kıyaslanmıştır.



Çizelge 7.1. Metal hidrür depolayıcıların 500 km bir mesafe için depolama oranlarının gaz ve sıvı hidrojenle karşılaştırılması

Bu konu üzerinde çalışmalarını yoğunlaştıran firmalardan Mercedes-Benz geliştirdiği Titan – Vanadyum – Mangan alaşımli hidrüründe (140 kg pelet ve 85 kg toz) hidrojen depolamayı ve ticari araçlarda kullanmayı planlamıştır. Bu hidrürle 1,5 kg Hidrojen enerjice 5,5 l benzine eş olarak depolanabilmiştir. Teknolojinin daha da geliştirilmesiyle kütlece %7,6 depolama oranına sahip ve 300°C çalışma sıcaklığında ve 10 bar basınçta faaliyet gösteren hafif metal hidrürlerde elde edilmiştir. Ancak ulaşılması hedeflenen gaz hidrojenin basınçlı kaplarda saklanabilme oranına eşit hidrojen depolayabilmektir. Bu ise biraz daha zaman alacak gibi gözükmektedir.⁷



Resim 7.6. Metal hidrür depolayıcılar

Sistemi bazı avantaj ve dezavantajları şunlardır;

Avantajları

- Çalışma sıcaklığının düşük olması
- Basıncın düşük olması
- Şeklinin istenilen biçimde hazırlanması
- Binlerce kez doldurabilirliğinin olması
- Hidrürden alınan hidrojenin saflığının yüksek olması
- Sıvı hidrojen tankerlerde olduğu gibi buharlaşma kaybının olmaması

Dezavantajları

- Kütlesele düşük depolama yoğunluğu
- Araçlar için menzilin kısa olması
- Dolum süresinin uzun olması

7.4. Diğer Depolama Yöntemleri

Hidrokarbonlarda

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanarak, hidrokarbonlardan hidrojen ayrıştırılabilir. Böylece % 70-75 oranında hidrojenin yanı sıra, karbondioksit, karbonmonoksit ve su oluşur.

Hidrokarbonlu yakıtlar, hidrojenli araçlar için daha iyi bir alternatif sunarlar. Örneğin, metanol kullanımı ile, ağır hidrojen tanklarına veya dolum istasyonlarına gerek kalmayacaktır. Daimler - Chrysler'e göre metanol, sıvı hidrojenden daha yaygın olarak kul-

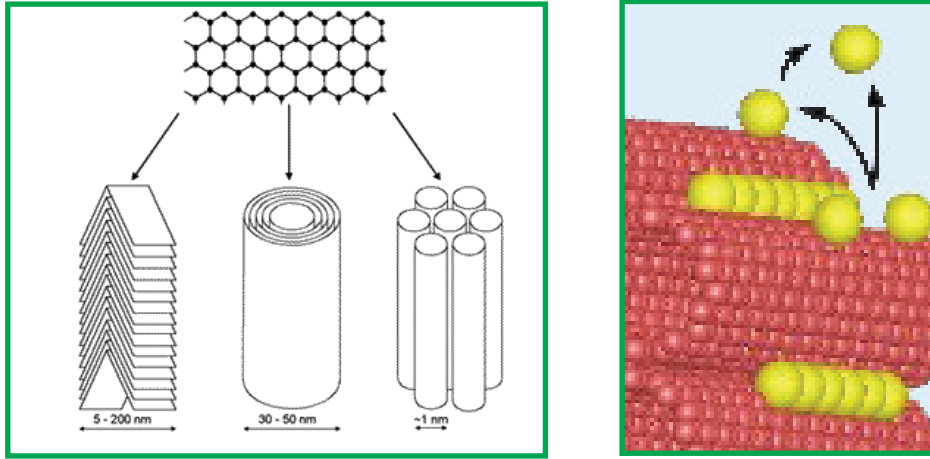
lanılacaktır. Çünkü normal şartlar altında sıvı olması sebebiyle, kullanılan araçlar üzerinde fazla bir değişiklik yapılmadan adaptasyonu mümkün olacaktır.⁸

Karbon Nanotüpler

Hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde uygun çelik tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon, özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçalar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ile gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Karbon nanotüpler, grafit tabakalarının tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir. Elastikliği çelikten 5 kat daha fazladır. Tek cidarlı nanotüpler %14, çok cidarlılar %7,7, içlerine alkali elementler yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilirler. 20 bar basınç altında yapılan deneylerde, bu oran %70'e kadar çıkarılmıştır.⁹

Nanotüplerin en büyük dezavantajı maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır. Eğer gelecekte ucuz üretim yöntemleri gelişirse, yaygın olarak kullanılabilir hale gelebilirler.

Nanotüplerdeki absorbe işlemi, karbon atomlarının hidrojen moleküllerinde uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir. Yani kimyasal değil, fiziksel bir olaydır.¹⁰



ekil 7.1. Karbon nano tplerinde hidrojen depolanmasın n tematik gösterimi

Cam Küreler

Çapları 25-500 µm arasında değişen cam küreler, cidar kalınlıkları 1 µm olan bir tarafı açık cam baloncuklardır. Bu kürelere yüksek basınç ve sıcaklık altında hidrojen depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık sonucunda cam cidarı geçirgen hale geldiğinde, hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğutulunca da içeride hapsolür. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla tekrar geri alınabilir.

Cam kürelerin depolama kapasitesi 200 - 490 bar basınç altında % 5-6 civarındadır.

Mağaralarda Depolama

Bütün bu yöntemlerin dışında hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde, yeraltında tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan diğer depolama şekli ise, hidrojeni maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Örneğin Almanya'da Kiel şehrinde 1971'den beri yerin 1330 m altındaki bir mağarada hidrojen depolanmaktadır. Ancak mağaralarda saklanan hidrojenin yılda %1-3'ü sızıntı nedeniyle kaybolmaktadır.¹¹

7.5. Diğer Hidrürler ve Sodyum Borhidrürde Depolama

Hidrojen kompreslenmiş yada sıvılaştırılmış H_2 tanklarında karbon nano tüplerde veya aktif karbon üzerine adsorpsiyonla hidrojen depolayan alaşımlarla yada $NaBH_4$, NaH gibi kimyasal hidrürlerle depolanabilir. Hidrojenin depolanmasında güvenlik ve hafifliğin önemli olması, hidrojenin hidrür yapısında depolanmasını ön plana çıkarmaktadır. Çizelge 7.2.'den de görüldüğü gibi özellikle birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hidrürler gaz veya sıvı depolamada önemli bir üstünlüğe sahiptirler. Hidrürler içerisinde ise bir bor bileşiği olan sodyum borhidrür, diğerlerine oranla daha fazla birim hacimde hidrojen atomu içermektedir. Yıllardır sanayinin çeşitli kesimlerinde farklı amaçlar için kullanılmasına rağmen hidrojen taşıma kapasitesi ve bor içeren bir bileşik olması, sodyum borhidrürün son zamanlarda çok daha iyi bilinir bir bileşik haline gelmesine yol açmıştır.^{12,13}

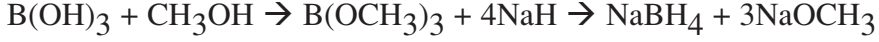
Çizelge 7.2. Taşımada kullanılan araçlarının H_2 depolama sistemlerinde gerçekleştirilmesi planlanan hedefler ¹⁴

Depolama Parametresi	Birim	2005	2010	2015
Özgül enerji	kWh/kg	1,5	2,0	3,0
Enerji yoğunluğu	kWh/L	1,2	1,5	2,7
Sistem maliyeti	\$/kWh	6	4	2
Çevrim ömrü	Çevrim	500	1000	1500
Tekrar yakıt dönüşürme hızı	kg H_2 /dakika	0,5	1,5	2
H_2 kaybı	kg H_2	1	0,1	0,05

İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür ($NaBH_4$). 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 ($B(OCH_3)_3$) dönüş-

mesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.



Eşitlikteki stokiometrik oranlar incelendiğinde, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metokside dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir.¹⁵

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 tepkime-leri sonucunda üretilmektedir.

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının 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. Alkali metal borhidrürlerin bazı özellikleri Çizelge 7.3.'de görülmektedir.

Çizelge 7.3. Alkalimetal borhidrürlerin bazı özellikleri.

Özellik	LiBH ₄	NaBH ₄	KBH ₄	RbBH ₄	CsBH ₄
Kaynama Noktası (°C)	268	505	585	-	-
Bozunma Sıcaklığı (°C)	380	315	584	600	600
Yoğunluk (g/cm ³)	0,68	1,03	1,17	1,71	1,71
Refraktif İndeks	-	1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal Enerjisi (kJ/mol)	792,0	697,5	657	648	630,1
ΔH° (kJ/mol)	-184	-183	-243	-246	-264
S°298 (J/(mol.K))	-128,7	-126,3	-161	-179	-192

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 sublimleşmektedirler.

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 aldehid 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.¹⁶

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 kullanılabilmesi gibi hidrojen depolayan bir ortam olarak da görev yapabilmektedir.

Sodyum Borhidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı

Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir H- 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 kullanılabilmesini ortaya koymuştur. Örneğin, NaBH₄ ağırlıkça %10,6 hidrojen içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir (çizelge 7.4.).

Çizelge 7.4. Bazı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Malzeme	Hidrojen (atom*10 ²² /cm ³)	Hidrojen Miktarı (%Ağırlıkça)
Gaz H ₂ (200 bar)	0,99	100
Sıvı H ₂ (-253°C)	4,2	100
Katı H ₂ (-269°C)	5,3	100
MgH ₂	6,5	7,6
Mg ₂ NiH ₄	5,9	3,6
FeTiH ₂	6,0	1,89
LaNi ₅ H ₆	5,5	1,37
NaBH ₄	6,8	10,60

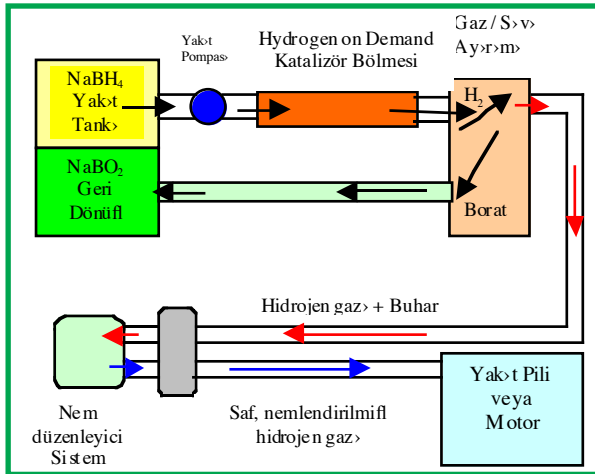
Sodyum borhidrür ile su reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ekzotermik reaksiyona uygun olarak hidrojenin ağırlıkça %10,8'i açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO₂) üretilmektedir.^{17,18}



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 ortamdaki 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 PEM (Proton Exchange Membrane) tipi yakıt pilleri için istenen bir durumdur).
- ✓ Reaksiyon hızı oldukça yüksek olup, H₂ üretimi yavaş ve kararlıdır.
- ✓ Katalizörler pek çok kez kullanılabilir.
- ✓ Sodyum metaborat yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.



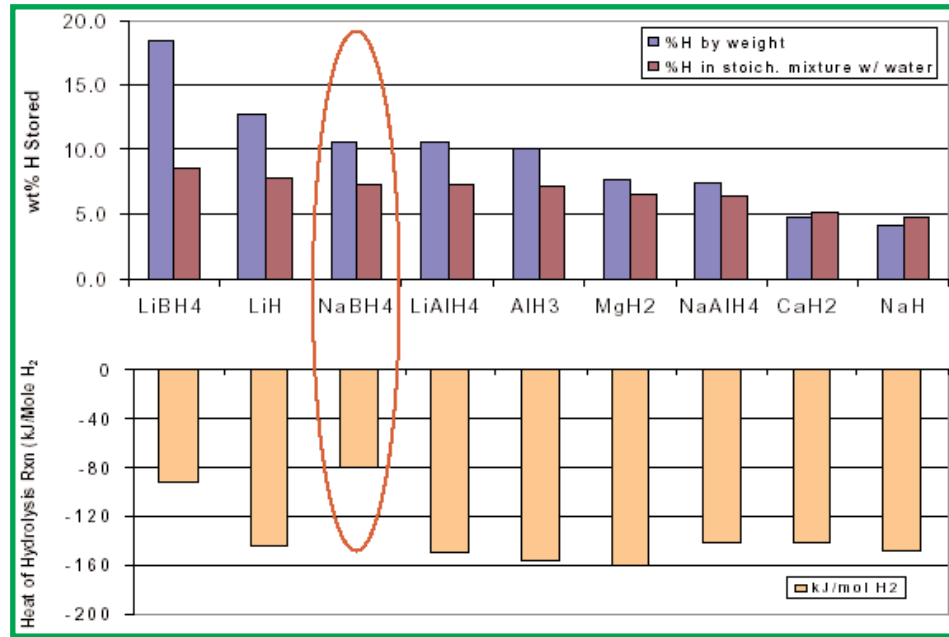
Şekil 7.2. "Hydrogen on Demand" Sistemi

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 7.2'de şematik olarak gösterilmektedir.

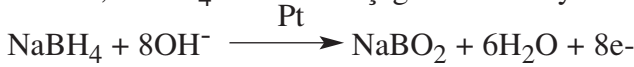
Millenium Cell firması tarafından geliştirilen ve "Hydrogen on Demand" olarak ad-

landırılan 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 H₂ gazı ve NaBO₂ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı bölme 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.¹⁹

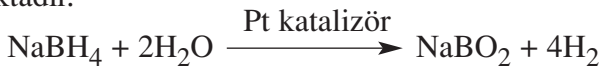


Çizelge 7.5. Hidrürlerin Hidrojen depolama kapasitelerinin karşılaştırma

Burada, NaBH₄ ilk olarak aşağıdaki reaksiyona uygun olarak oksitlenmektedir.



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



Yaklaşık 20 mg (0,02 cm³) NaBH₄ 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 yeniden sodyum borhidrür çözeltisi ilavesi yapılarak çalışmaya devam edilebilmektedir.^{20,21}

Bu anlatılan ayrıcalıklı özellikleri nedeniyle bor madeni ön plana çıkmaya başlamıştır. Öyleyse, bu madenin dünyadaki ve ülkemizdeki konumuna bir göz atmak gerekir.

Dünyada ve Türkiye’de Boratlar

Medeniyetlerin ortaya çıkışından bu yana kullanıldığı bilinen bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern endüstrilerinin önemli bir girdisidir. Bor teknolojileri, bor madenciliği ile bor bileşiklerinin üretim ve tüketimlerinde yer alan teknolojilerdir. Bor madenciliği,

- Açık ocak madenciliği (Türkiye, A.B.D., Arjantin)
- Kapalı ocak madenciliği (Türkiye A.B.D.)
- Özütlü madencilik (A.B.D.)
- Çamurlardan üretim (Arjantin)
- Sulardan kazanma (A.B.D., İtalya)



Resim 7.7. Borax kristalleri

yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Çizelge 7.6.) bor minerali üretim yapılan ülkelere üretim yıllara göre değişimini Çizelge 7.7’de, önemli bor üreticilerine göre dağılım ise Çizelge 7.8’de verilmiştir. Ham borat üretimi yıllara göre az bir artış göstermektedir. Türkiye’de 1975’ den sonra üretim artışı, Rusya-Kazakistan’da Şili, Çin ve Arjantin’de 1980’lerden sonra artan bir üretim görülmektedir. Diğer ülkelerde ise kayda değer bir üretim yoktur.²²

Çizelge 7.6. Dünya bor rezervi dağılımı

Ülke	Görünür milyon ton	%	Muhtemel milyon ton	Toplam milyon ton	%
Türkiye	375	66.3	483	858	58.2
ABD	60	10.6	149	209	14.2
Kazakistan	54	9,5	82	136	9.2
Rusya	28	5.0	112	140	9.5
Çin	27	4.8	9	36	2.4
İran	1	0,18	1	2	0.14
Sırbistan	3	0.53	0	3	0.20
Şili	8	1.41	33	41	2.8
Bolivya	4	0.71	15	19	1.3
Peru	4	0.71	18	22	1,5
Arjantin	2	0.35	7	9	0.61
TOPLAM	566		909	1475	

Çizelge 7.7. Dünya ham borat üretiminin yıllara göre değişimi (1000 ton B_2O_3)

Ülke	1970	1975	1980	1985	1990	1995	1998
Türkiye	122	242	320	259	476	435	475
ABD	510	547	710	577	608	728	619
Arjantin	11	27	55	55	50	86	123
Rusya + Kazakistan	94	140	130	130	120	106	78
Çin	31	33	27	27	75	140	140
Şili			1	2	46	74	60
Diğer			7	4	10	17	16
TOPLAM	768	989	1250	1054	1385	1586	1511

Çizelge 7.8. 1998 yılı dünya ham borat üreticileri ve üretim miktarı (1000 ton B_2O_3)

Şirket	Ülke	Üretim	%
Eti Bor	Türkiye	475	31.44
Rio Tinto Corp., U.S. Borax	ABD	560	37.06
Boroquimica Sanicaf	Arjantin	27	1.79
North Amerikan Chemical Co.	ABD	60	3.97
JSC Bor	Rusya	73	4.83
Kamu kuruluşları	Çin	140	9.27
Quiborax	Şili	60	3.97
SQM Solar	Şili	16	1.06
Inca Bor	Peru	13	0.86
Sucersal Argentina	Arjantin	30	1.99
Diğerleri		57	3.77
	TOPLAM	1511	

Türkiye’de bor yatağı işletmeciliği 1865’de ”Desmazes Compaigne Industrielle des Mazures” tarafından Susurluk’un 9 km güneyinde Aziziye köyündeki yatakta başlamıştır. 1956’da Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarını Etibank’ın işletmeye başlaması ve 1971 - 1978’de bor madenciliğinin devletleştirilmesine kadar çeşitli yerli ve yabancı şirketler tarafından işletilmiş ve ham maden olarak ihraç edilmiştir. Türkiye’de bor madenlerinin devletleştirilmesinden sonra, etibank madenlerde konsantre ürünlerin yanında, Bandırma ve Kırka’da bor cevherlerinden temel bor uç ürünleri üreten tesisler kurmuştur (Çizelge 7.9-10).

Türkiye’de bor madenciliği genellikle açık ocak madenciliği şeklinde yapılmaktadır. Çeşitli araştırma ve kaynaklardan Türkiye’nin sadece dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda bor içeriği en yüksek yataklara, işletilmesi ve kullanılması en kolay yataklara da sahip olduğu belirlenmiştir.



Resim 7.8. Kütahya Emet yörresinde bir bor yatağı

Çizelge 7.9. Türkiye’de bor cevheri üretim kapasitesi

İşletme	Mineral adı	ton/yıl
Kırka	Tinkal	600.000
Emet	Kolemanit	500.000
Kestelek	Kolemanit	100.000
Bigadiç	Kolemanit	400.000
	Üleksit	128.000

Çizelge 7.10. Türkiye’nin bor tuzu üretim kapasitesi

İşletme	Bor tuzu adı	ton/yıl
Kırka	Boraks pentahidrat	480.000
	Boraks pentahidrat (planlanan)	240.000
	Susuz boraks	10.000 fiili (60,000 tasarım)
Bandırma	Borik asit	85.000
	Boraks pentahidrat	50,000
	Sodyum perborat tetrahidrat	20,000
	Sodyum perborat monohidrat*	
Emet	Borik asit (2003’de)	100,000

Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları ve Üretim Teknolojisi

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri iki grupta incelenebilir.

- Büyük miktarlarda üretim ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar.
- Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikteki bor ürünleri.

Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşikleri Çizelge 7.11.'de önemli kullanım alanları Çizelge 7.12.'de ve dünyada tüketim alanlarına göre dağılımı Çizelge 7.13.'de özetlenmektedir. Çizelge 7.12.'den ticari bor bileşiklerinin çok önemli bir özelliği olan birbirinin yerine kullanılabilme özelliği açıkça görülmektedir. Ticari bor mineral konsantreleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri incelendiğinde (Çizelge 7.14.), bunların özel koşullar gerektirmeyen klasik kimya mühendisliği birim işlemleriyle üretilebildiği görülür. Konsantre cevherden başlayarak ürünlerin fiyatları ve bor oksit bazında yaratılan katma değer Çizelge 7.15.'de verilmektedir.

Çizelge 7.11. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri

Mineral/bileşik adı	Kimyasal Formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
<i>Mineraller</i>		
Tinkal	N ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	N ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	48.8
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	51.0
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	50.8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ · 8H ₂ O	43.0
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ · 5H ₂ O	49.6
<i>Bileşikler</i>		
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	36.5
Boraks Pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	48.8
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.12
Borak Asit	H ₃ BO ₃	56.4
Sodyum Perborat tetrahidrat	NaBO ₃ · 4H ₂ O	23.45
Sodyum Perborat monohidrat	NaBO ₃ · H ₂ O	34.88
Bor Oksit	B ₂ O ₃	100.000

Çizelge 7.12. Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşikleri önemli kullanım alanları

Kullanım alanı		Mineral /Bileşik*
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, üleksit, probertit, BDH, BPH, SB, BA
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camları	Tinkal, üleksit, probertit, kolemanit, BPH, SB, BA
	Özel camlar	BDH, BPH, SB- BA
Cam seramikleri		Tinkal, üleksit, BDH, BPH, SB- BA
Emaye, sır, frit		Tinkal, üleksit, kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO
Temizleme ve ağartma	Sabun, deterjan	Sodyum perboratlar
	Kağıt hamuru	Sodyum borhidrür
Zirai Uygulamalar	Gübre	BDH, BPH- SB- BA, kolemanit
	Yabani ot öldürücüler	BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodyum metaborat
	Böcek öldürücüler	BDH, BPH, BA, disodyum oktaborat, glikol boratlar
Ahşap empenyesi		BDH, BPH, BA
Alev geçiktiriciler	Selülozik izolasyon malzemeleri	Çinko boratlar, amonyum fluoborat, baryum metaborat, sodyum pentaborat
	Plastik malzemeler	
Metallurjik uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir esash ve demir dışı borlu alaşımlar	Susuz boraks, bor oksit boratlar
	Flakslar	Susuz boraks, bor oksit boratlar

* BDH : Boraks dekahidrat, BPH : Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borit asit, BO: Bor oksit

Toplam bor tüketiminde % 25 oranla (Çizelge 7.13.) sahip olan özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Çizelge 7.15.'de, bazı özellikli ürün ve özel işlem görmüş boratların fiyatları ise Çizelge 7.14.'de verilmektedir.

Çizelge 7.13. Dünya ekonomik bölgeleri bor tüketim alanları (1000 ton B₂O₃, 1998).

Bölge	Cam	Seramik	Tarım	Deterjan	Diğer	Toplam	%
K. Amerika	186	13	17	21	84	421	28
Latin Amerika	87	37	14	5	37	177	12
Batı Avrupa	159	69	14	242	208	692	46
Doğu Avrupa	40	12	2	8	16	78	5
Asya / Pasifik	69	30	11	4	30	141	9
Afrika / Ortadoğu	1	1	0	0	0	2	0.1
Toplam	642	162	58	280	377	1511	
%	42	11	4	18	25		

Çizelge 7.14. Bazı cevher ve rafine boratların fiyatları

Bileşik	% B ₂ O ₃	USD/t	USD/tB ₂ O ₃	Bağıl
Kolemanit	40 - 42	285	695	1.0
Susuz boraks	68.1	802	1178	1.7
Boraks dekahidrat	36.5	346	948	1.4
Boraks pentahidrat	47.8	402	841	1.2
Borit asit	56.3	801	1422	2.1
Bor oksit	100	1996	1996	2.9
Sodyum perborat	22.5	760	3378	4.9

Çizelge 7.15. Özellikle bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri.

Bor bileşiği	Üretim yöntemi	Kullanım alanı ve özelliği
Bor (amorf, kristal)	Bor trifluorür + H ₂ BA + Mg + ısı BO + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitür, hegzagonal	BA/BO + NH ₃ /NH ₄ Cl/CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elekt- rik direnci
Bor nitür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısıl iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metallurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na + H ₂ + borat esterleri / boratlar borosilikat + H ₂ + indirgen lyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağırtma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor halojenürler	BO + C + ısı + halojenür BO + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil
Fluoborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH/EtOH/BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

* BDH : Boraks dekahidrat, BPH : Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borit asit, BO: Bor oksit

Dünyada ve Türkiye’de bor yatakları, bor minarali üretimi, bor bileşikleri üretim yöntemleri, kullanım alanları, pazar durumları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Bor yatakları dünyada birkaç bölgede yoğunlaşmıştır ve en önemli yataklar Türkiye’de bulunmaktadır.
- Bor bileşikleri, üretim yöntemi, tüketim miktarı ve kullanım alanlarına göre ticari boratlar ve özellikli bor bileşikleri olarak iki grupta toplanabilir.
- Türkiye’de maden konsantratörlerinin yanında ticari borat bileşikleri üreten tesisler mevcuttur. (borik asit)
- Ticari borat bileşikleri klasik kimyasal üretim teknolojileri ile üretilmekte, yaygın bir şekilde ve birbirinin yerine geçerek kullanılmaktadır.
- Özellikli ürünler daha özel üretim teknolojileri gerektirmekte, üretim miktarı sınırlı olmakta ve genellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır.²²

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, bor minerali ve ticari boratlar üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir. Ancak sahip olduğu cevheri en iyi şekilde değerlendirebilmek için ürün çeşidini artırması ve özellikli bor ürünleri üretimine geçmesi gerekir. Bu amaçla özellikli bor bileşiklerinin yurt içi ve yurt dışı pazar durumu, tüketim alanlarının geliştirilme potansiyeli ve üretim teknolojileri araştırmalarına ivedilikle başlamalıdır. Hidrojen enerjisi teknolojilerine geçişte hidrojen depolayıcı olarak NaBH_4 ün vazgeçilmez üstünlüğü ortaya çıktığına göre bu alanda üretim sistemleri ivedilikle geliştirilmeli ve yakıt pili uygulamaları yapılmalıdır.

Ayrıca araştırma ve geliştirmeye ayrılan kaynak iyi koordine edilmeli ve patent alınmasıyla sonuçlanacak, sanayisel üretime yönelik çalışmalara öncelik verilmelidir.

1. www.sunroom.de/literatur/Wasserstoff%20_%20Tankstellen.doc
2. www.hyweb.de/Neuigkeiten/archiv300.html
3. www.cep-berlin.de/aktuelles_linde_040301.html
4. www.auto.page.org/2004-opel-zafira/wasserstoff-drucktank.htm
5. Wolf, J., "Die neuen Entwicklungen der Technik medienforum", Deutscher Wasserstofftag, Linde AG, 1. Oktober, 2003
6. www.hycar.de/metallhydrid.html
7. Klanchhar, M., vd. "Hydrogen generation via a Molten Metal reaction in a Semibatch reactor", Proceeding of the 40. Power Sources Conference, p:363-366, 2002
8. www.diebreinstoffzelle.de/wasserstoff/speicherung.shtml
9. Eklund, P.C., vd. "Large-scale production of single walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser", Nanoletters 2, p:561-569, 2002
10. Karaosmanoğlu, F., vd. II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 2003
11. www.wikipedia.org/wiki/hidrojen_depolma
12. Sandrock, G.S., vd. "Review of hydrogen storage irreversible metal hydrides for military fuel applications", Final Report, p:1-159, 1997
13. Ortega, J.V., vd. "Processes for synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds", US Patent No: 6,586,563 B1, 2003
14. www.eere.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/pdfs
15. Luzader, R., "Millenium Cell Sees Borax as Future" washington Automotive Press Assosiation, September, 2002
16. Bogdanovic, B., vd. J. Alloy and Compounds vol302, p:36-38, 2000
17. Kojima, Y., vd. J. International Hydrogen Energy, 27 p:1029-34, 2002
18. Varin, R.A., vd. "Structural stability of sodium borohydride during controlled mechanical milling", J. Alloys and Compounds, 397 p:276-281, 2005
19. Amendola, S.C., vd. "Proceses for synthesizing borohydride compound", US Patent, Ap. 30003038, 2003
20. www.ectechinc.co.uk/NBH4.htm
21. Bilici, U., "Sodyum borhidrür üretim yöntemleri", Eti Holding Ar-ge Dairesi, 2001
22. Roskill, The Economics of Boron, 9. Edition, 1999
23. Kalafatoğlu, İ.E., vd. "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve uygulamaları", BAÜ Fen Bil. Ens. Dergisi, p:59-71, 2003