



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BAKIR KAPLAMA VE ENG KATKILAMANIN METAL HİDRÜR
PELETLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KİNETİKLERİNE ETKİSİNİN
DENEYSEL İNCELENMESİ

KURSHOD SATTARKHANOV

TEMMUZ 2024

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COPPER COATING
AND ENG ADDITION ON THE HYDROGEN STORAGE KINETICS OF METAL
HYDRIDE PELLETS

KURSHOD SATTARKHANOV

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Temmuz 2024

Kurshod SATTARKHANOV tarafından **Prof. Dr. Yüksel KAPLAN** danışmanlığında hazırlanan “**Bakır Kaplama ve ENG Katkılamanın Metal Hidrür Peletlerinin Hidrojen Depolama Kinetiklerine Etkisinin Deneysel İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muhammet KAYFECİ

Karabük Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Mehmet DEMİRALP

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Kurshod SATTARKHANOV

ÖZET

BAKIR KAPLAMA VE ENG KATKILAMANIN METAL HİDRÜR PELETLERİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KİNETİKLERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

SATTARKHANOV, Kurshod

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Temmuz 2024, 65 sayfa

Bu çalışmada, hidrojen şarj/deşarj işlemlerinin kinetiğini geliştirmek için metal hidrür peletler geliştirildi. Genişletilmiş doğal grafit (ENG) ve bakır katkı maddelerinin eklenmesiyle hidrojen depolama malzemelerinin ısı transfer katsayılarında ve depolama kapasitelerinde iyileşmeler gerçekleşmiştir. Reaktör, toz halinde 1000 g depolama malzemesi veya her biri 40 g ağırlığında 25 adet pellet içerecek şekilde tasarlanmıştır. Isı iletkenliği artırılmış depolama malzemelerinin hidrojen şarj/deşarj işlemi üzerindeki etkisi, 10 bar basınç altında bir metal hidrür reaktöründe deneysel olarak incelenmiştir. Aktivasyon işlemi tamamlamak için reaktör vakum altında (10–4 mmHg) yaklaşık 200 °C'de 2 saat süreyle ısıtılmıştır. Isıtma işleminin ardından reaktörün ortam sıcaklığına kadar soğumasına izin verilmiş ve daha sonra 50 dakika boyunca 10 bar basınçta reaktöre hidrojen şarj edilmiştir. Hidrojen şarj/deşarj prosedürü 20 döngüye kadar tekrarlanmış olup döngüler arasındaki değişiklikleri izlemek için 5 döngü aralıklarla veri kayıtları alınmıştır. 10 bar basınç altında 10 şarj/deşarj döngüsünden sonra reaktörde depolanan hidrojen, pelet formunda yaklaşık 9,93 g ve toz formunda 7,20 g olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Sözcükler: Metal hidrür reaktörü, hidrojen depolama, pelet, bakır kaplı tozlar, genişletilmiş doğal grafit (ENG)

SUMMARY

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COPPER COATING AND ENG ADDITION ON THE HYDROGEN STORAGE KINETICS OF METAL HYDRIDE PELLETS

SATTARKHANOV, Kurshod
Nigde Omer Halisdemir University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

July 2024, 65 pages

In this study, metal hydride pellets were developed to enhance the kinetics of hydrogen charging/discharging processes. By incorporating ENG (expanded natural graphite) and copper additives, improvements in the heat transfer coefficients and storage capacities of hydrogen storage materials have been realized. The reactor is designed to contain 1000 g of storage material in the powder form or 25 pellets each weighing 40 g. The effect of storage materials with increased thermal conductivity on the hydrogen charge/discharge process has been experimentally studied in a metal hydride reactor under a pressure of 10 bar. To complete the activation process, the reactor was heated under vacuum (10-4 mmHg) at about 200 °C for 2 hours. After the heating process, the reactor was allowed to cool down to ambient temperature and then hydrogen was charged into the reactor at a pressure of 10 bar for 50 minutes. The hydrogen charging/discharging procedure was repeated for up to 20 cycles and data records were taken at 5 cycle intervals to monitor changes between cycles. After 10 charge/discharge cycles under pressure of 10 bar, the hydrogen stored in the reactor amounted to approximately 9.93 g in pellet form and 7.20 g in powder form.

Keywords: Metal hydride reactor; hydrogen storage, pellet, copper coated powders, expanded natural graphite (ENG)

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, çalışmalarımda beni yönlendiren ve her zaman çalışmaya teşvik eden, bana her türlü imkânı sağlayan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Yüksel KAPLAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyip bilgisi ve rehberliğiyle tezime değerli katkılarda bulunan sayın Dr. Gamze ATALMIŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca süreç boyunca desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Mehmet DEMİRALP'e ve Dr. Nebi YELEGEN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde her türlü imkânından yararlandığım Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezine, Makine Mühendisliği Anabilim Dalına ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne teşekkür ederim.

Son olarak, başta bana ilham veren ve hayatım boyunca sevgisini ve desteğini daima hissettiren kıymetli anneme ve babama içten sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma, 121M529 numaralı TÜBİTAK-1001 projesi kapsamında desteklenmiştir. Çalışmaların özgünlüğüne ve niteliğine değer katan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
1.1 Arka Plan ve Motivasyon	1
1.2 Hidrojen Depolama Teknolojilerine Genel Bakış	5
1.3 Hidrojen Depolamada Metal Hidrürlerin Önemi	12
1.4 Literatür Özeti	18
1.4.1 Hidrojen Depolamada Isı Yönetimi	18
1.4.2 Katkı Maddelerinin Metal Hidrürler Üzerindeki Etkileri	29
1.4.3 Hidrojen Depolama Kapasitelerine İlişkin Karşılaştırmalı Çalışmalar	43
BÖLÜM II	47
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
2.1 Malzemelerin hazırlanması	47
2.2 Deney düzeneği ve metodoloji	48
BÖLÜM III	51
SONUÇ VE ÖNERİLER	51
3.1 Kinetik Performans	51
3.2 Depolama miktarları	53
3.3 Malzemenin SEM görüntüleri	53
3.4 Sonuçların özeti ve öneriler	55
KAYNAKLAR	57
ÖZ GEÇMİŞ	65
TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN YAYINLAR	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Geleneksel fosil yakıtlar ile hidrojenin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (Capurso vd., 2022)	3
Çizelge 1.2.	2018 itibarıyla hidrojen ve yakıt hücresi teknolojisinin bazı ülkelerdeki yaygınlığı (Staffell vd., 2019)	3
Çizelge 1.3.	Bazı enerji taşıyıcılarının enerji yoğunlukları (Cipriani vd., 2014)	5
Çizelge 1.4.	Metal hidrürlerde ısı iletkenliğinin geliştirilmesine yönelik uygulanan tekniklerin ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Nguyen ve Shabani, 2021).....	29

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	1766 yılından günümüze hidrojenin mobil uygulamalardaki katettiği yol haritası (Ravi ve Aziz, 2022)	2
Şekil 1.2.	2014 yılı küresel sera gazı emisyonlarının sektörlere ve ülkelere göre dağılımı (Stafell vd., 2019)	4
Şekil 1.3.	Hidrojen depolama teknolojileri (Hassan vd., 2021).....	7
Şekil 1.4.	Üzeri kompozit malzeme ile sarılmış Tip-IV basınçlı hidrojen tüpü (Rivard vd., 2019)	9
Şekil 1.5.	Düşük-sıcaklık PEMFC uygulamaları için Lototsky vd.'nin (2015) geliştirdikleri küçük boyutlu MH hidrojen depolama üniteleri	13
Şekil 1.6.	Lototsky vd.'nin (2016) elektrikli forklifte entegre ettikleri ilave metal hidrür hidrojen depolama sisteminin tertibatı: 1 - metal hidrür tüpleri, 2 – manifoldlar, 3 - kesme vanası, 4 - kızak, 5 - su deposu	14
Şekil 1.7.	Davids vd.'nin (2019) geliştirdikleri metal hidrür tankının iç yapısı (A) ve dış görünümü (B).....	16
Şekil 1.8.	Souahlia vd.'nin (2019) kullandıkları metal hidrür tankının çizimi.....	17
Şekil 1.9.	a) Silindirik soğutma borularının MH yatağına entegrasyonu; b) spiral borulu eşanjör (Nguyen ve Shabani, 2021)	19
Şekil 1.10.	MH reaktörlerin termal yönetimi için kullanılan harici ısı eşanjörleri: a) harici kanatlı ısı eşanjörü; b) harici sıcak su boruları; c) dahili bakır kanatlı harici su ceket; d) Shell&Tube eşanjör (Nguyen ve Shabani, 2021)	20
Şekil 1.11.	Anbarasu vd.'nin (2014a) geliştirdikleri hidrojen depolama reaktörünün 36 (a, c) ve 60 (b, d) adet gömülü soğutma borusuna sahip iki konfigürasyonunun genel ve boru dizilimi görüntüleri.....	22
Şekil 1.11.	Anbarasu vd.'nin (2014a) geliştirdikleri hidrojen depolama reaktörünün 36 (a, c) ve 60 (b, d) adet gömülü soğutma borusuna sahip iki konfigürasyonunun genel ve boru dizilimi görüntüleri.....	23
Şekil 1.12.	Aktifleştirilmiş metal hidrür reaktörünün görünümü (Kumar vd., 2019).....	24
Şekil 1.13.	Singh vd.'nin (2017) geliştirdikleri (a) ısı eşanjörü ve (b) ısı eşanjöründe kullanılan bakır kanat.....	26
Şekil 1.14.	Kang vd.'nin (2016) gerçekleştirdikleri deneysel çalışmaya ait görüntüler: a) deney için tasarlanan iki reaktör; b) Bakır köpük; c) Bakır kanat; d) Kurulumu hazır test düzeneği	27

Şekil 1.15. a) Grafit pullarla karıştırılmış $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ tozunun pelletleri; b) Bakır tel ağ içeren pelletler (Madaria ve Kumar, 2017)	28
Şekil 1.16. 100 MPa ile preslenmiş MgH_2 pelleti (Chaise vd., 2009)	33
Şekil 2.1. Metal Hidrür Reaktör Kesit Görünümü ve Ölçüleri	48
Şekil 2.2. Deney düzeneği	48
Şekil 2.3. a) Peletler, b) Pelet dolu reaktör, c) Toz dolu reaktör	49
Şekil 2.4. Termokuplların reaktör üzerindeki yerleşim planı	49
Şekil 3.1. Sırasıyla pelet ve tozla doldurulmuş reaktörlerde ölçülen sıcaklık değişimi (10 bar basınç altında): (a, e) 5. döngü (b, f) 10. döngü (c, g) 15. döngü (d, h) 20. döngü.....	51
Şekil 3.1. Sırasıyla pelet ve tozla doldurulmuş reaktörlerde ölçülen sıcaklık değişimi (10 bar basınç altında): (a, e) 5. döngü (b, f) 10. döngü (c, g) 15. döngü (d, h) 20. döngü.....	52
Şekil 3.2. Optimize edilmiş karışımın (ENG-Cu-LaNi_5) pelet depolama malzemesinin SEM görüntüleri: (a) deneyden önce (b) 5. döngüden sonra (c) 10. döngüden sonra (d) 15. döngüden sonra (e) 20. döngüden sonra.....	54
Şekil 3.3. Malzemenin çekilen fotoğrafları: (a) 5. döngüden sonra (b) 10. döngüden sonra (c) 15. döngüden sonra (d) 20. döngüden sonra.....	55

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
k_{eff}	Etkili Termal İletkenlik
H/M	Hidrojen-Metal Atom Oranı
K	Kelvin
ρ	Yoğunluk
P	Basınç
T	Sıcaklık
k	Termal İletkenlik Katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
LOHC	Sıvı Organik Taşıyıcılar
MOF	Metal Organik Kafes
CNT	Karbon Nanotüp
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
CCS	Karbon Yakalama ve Depolama
SMR	Buhar Metan Reformasyonu
LHV	Alt Isıl Değer
ICE	İçten Yanmalı Motor
CGH ₂	Sıkıştırılmış Hidrojen
LH ₂	Sıvılaştırılmış Hidrojen
CCH ₂	Kriyojenik Sıkıştırılmış Hidrojen
ENG	Genişletilmiş Doğal Grafit
ETC	Etkin Isıl İletkenlik
MHC	Metal Hidrür Kompozitleri
MH	Metal Hidrür
MHHSS	Metal Hidrür Hidrojen Depolama Sistemi
MHCS	Metal Hidrür Reaktörü Soğutma Sistemi
ECT	Gömülü Soğutma Boruları
AMHP	Dairesel Metal Hidrür Peletler
PMC	Faz değiştiren malzemeler
REGT	Genişletilmiş Grafit Tekniği
FCEV	Yakıt Hücreli Elektrikli Araç
BEV	Bataryalı Elektrikli Araç
XRD	X-ışını Kırınımı
PEM	Proton Değişimli Membran
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi

BÖLÜM I

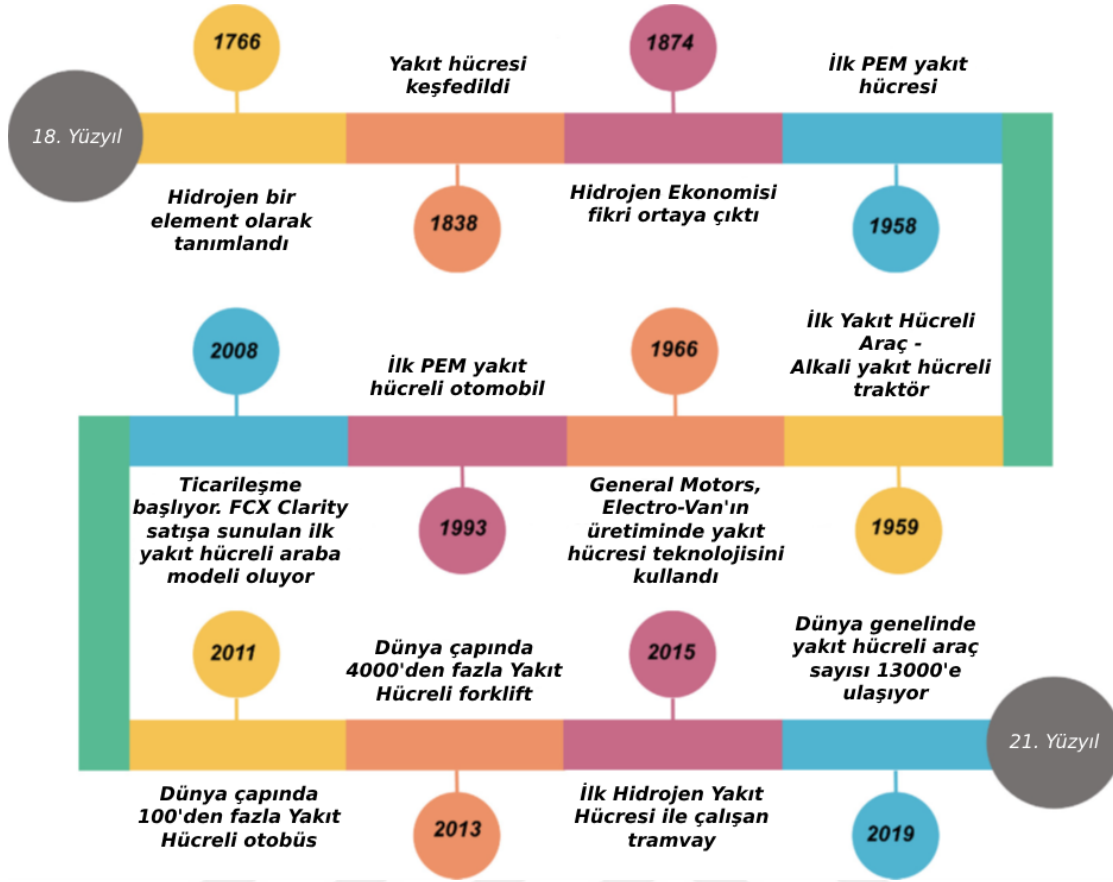
GİRİŞ

1.1 Arka Plan ve Motivasyon

Sürdürülebilir düşük karbonlu bir enerji geleceğine geçiş, temiz enerji teknolojilerinin geliştirilmesini ve uygulanmasını gerektirmektedir. Hidrojen teknolojisi, karbon nötr bir geleceğe katkıda bulunabilecek temiz bir enerji kaynağı olarak ilgi görmektedir. Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir, verimli bir şekilde depolanabilir ve geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir, bu da onu çok yönlü ve umut verici bir enerji taşıyıcısı yapmaktadır. İklim değişikliğini hafifletmeye yönelik küresel çabalar yoğunlaştıkça, hidrojen teknolojilerine hükümetler, endüstri ve akademiden çalışmalar ve yatırımlar her geçen gün artmaktadır.

Hidrojenin enerji geçişindeki rolü çok yönlüdür. Ulaşım için temiz bir yakıt, endüstriyel süreçler için bir hammadde ve fazla yenilenebilir enerjiyi depolamanın bir yolu olarak hizmet edebilmektedir. Hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu ve yakıt hücrelerinde kullanıldığında sadece suyun yan ürün olarak üretilmesi gibi benzersiz özellikleri, sera gazı emisyonlarını azaltmak ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için çekici bir seçenek haline gelmiştir. Ancak, hidrojen teknolojilerinin yaygın olarak kullanılması, verimli üretim, güvenli depolama ve maliyet, etkin dağıtım gibi çeşitli zorluklarla karşı karşıyadır.

Ravi ve Aziz (2022), özellikle ulaşım sektöründe hidrojenin “sıfır karbon” bir ekonomiye ulaşmadaki rolünü vurgulamaktadır. Hidrojen teknolojilerinin yaygınlaşmasında son yıllarda yaşanan ivme göz önüne getirilmektedir (Şekil 1.1). Kapsamlı incelemeleri, yakıt hücreli elektrikli araçlar (FCEV'ler) ve hidrojenle çalışan içten yanmalı motorlar (ICE'ler) gibi hidrojen teknolojilerinin fizibilitesini değerlendirmektedir. Hidrojen ve yakalanmış CO₂'den sentezlenen e-yakıtların mevcut altyapıyı kullanarak hidrojen ekonomisine geçiş yolu sunabileceğini vurgulamaktadırlar. Hidrojen benimsenmesini teşvik eden küresel stratejiler ve politikalar, Japonya, AB ve ABD'deki hidrojen araştırma ve altyapı geliştirme programlarına önemli finansman sağlandığını vurgulamaktadır.



Şekil 1.1. 1766 yılından günümüze hidrojenin mobil uygulamalardaki katettiği yol haritası (Ravi ve Aziz, 2022)

Capurso vd. (2022), 21. yüzyıl küresel enerji geçişinde hidrojenin rolüne daha geniş bir perspektif sunmaktadır. Hidrojenin 2030 yılına kadar karbon nötrlüğüne ulaşma ve temiz enerjiye geçişi kolaylaştırma potansiyelini vurgulamaktadırlar. İnceleme, karbon yakalama ve depolama (CCS) ile buhar metan reformu (SMR), yenilenebilir enerji ile çalışan elektroliz ve biyokütle gazlaştırma gibi çeşitli hidrojen üretim teknolojilerini araştırmaktadır. Gaz, sıvı ve kriyo gaz depolama gibi farklı hidrojen depolama yöntemleri ile enerji taşıyıcısı olarak amonyak kullanımı tartışılmaktadır. Avrupa Hidrojen Omurgası gibi hidrojen dağıtım ağlarının geliştirilmesi de incelenmektedir. Hidrojenin ulaşım, endüstri ve enerji üretimi gibi alanlardaki uygulamaları detaylandırılmakta, zor azaltılabilen sektörlerin karbon salınımını azaltma ve yenilenebilir enerji entegrasyonunu destekleme potansiyeline vurgu yapılmaktadır.

Enerji yoğunluğu bakımından, hidrojenin geleneksel hidrokarbon yakıtlar ile olan karşılaştırması Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Geleneksel fosil yakıtlar ile hidrojenin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (Capurso vd., 2022)

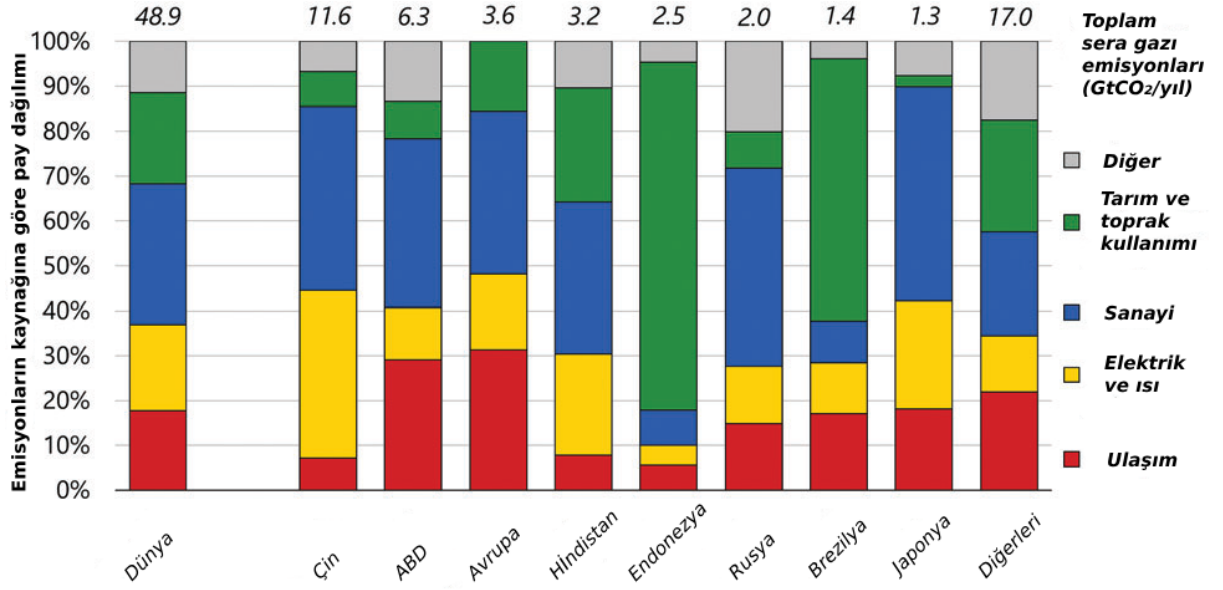
	<i>CH₄</i>	<i>LPG</i>	<i>Dizel</i>	<i>H₂</i>
LHV [<i>MJ/kg</i>]	50,0	45,5	42,6	120,0
LHV [<i>MJ/Nm³</i>]	35,7	-	-	10,7
LHV [<i>MJ/l</i>]	-	24,4	36,0	-

Staffell vd. (2019), hidrojen ve yakıt hücresi teknolojilerinin tarihi bağlamını ve gelecekteki perspektiflerini inceleyerek, düşük karbonlu küresel bir enerji sistemine ulaşmadaki rollerini vurgulamaktadır. Teknolojik gelişmeler ve önemli maliyet düşüşlerinin hidrojen teknolojilerine olan ilgiyi yeniden canlandırıldığı belirtilmektedir. İnceleme, hidrojen yakıt hücreli araçların (FCEV'ler) batarya elektrikli araçlara (BEV'ler) göre daha uzun sürüş menzilleri ve daha kısa yakıt dolum süreleri gibi avantajlarını vurgulamaktadır. Ayrıca, elektrifikasyonu zor olan ısı ve endüstri sektörlerinin karbon salınımını azaltmadaki rolü ve güçten gaza (P2G) süreçleri aracılığıyla elektrik üretimi ve depolama potansiyeli de araştırılmaktadır.

FCEV araçların ve hidrojen dolum istasyonlarının 2018 yılı itibarıyla bazı ülkelerdeki yaygınlığı Çizelge 1.2'de verilmiştir. Diğer yandan, sera gazı emisyonlarının ülkeler bazında dağılımı da Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. 2018 itibarıyla hidrojen ve yakıt hücresi teknolojisinin bazı ülkelerdeki yaygınlığı (Staffell vd., 2019)

<i>Ülke</i>	<i>Yakıt hücreli araçlar</i>	<i>Dolum istasyonları</i>	<i>Yakıt hücreli forklift</i>
Japonya	1800 otomobil	90	21
Almanya	467 otomobil, 14 otobüs	33	16
Çin	60 otomobil, 50 otobüs	36	N/A
ABD	2750 otomobil, 33 otobüs	70	11600
Güney Kore	100 otomobil	11	N/A
Birleşik Krallık	42 otomobil, 18 otobüs	14	2



Şekil 1.2. 2014 yılı küresel sera gazı emisyonlarının sektörlere ve ülkelere göre dağılımı (Stafell vd., 2019)

Mutlubas ve Özdemir (2019), hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak çevresel ve ekonomik faydalarını araştırmış ve üretim yöntemlerini incelemişlerdir. Biyokütle gazlaştırma, güneş enerjisi süreçleri, su elektrolizi, buhar metan reformu, kısmi oksidasyon ve kömür gazlaştırma dâhil olmak üzere çeşitli yenilenebilir ve geleneksel hidrojen üretim yöntemleri tartışılmaktadır. İncelenen hidrojen depolama yöntemleri arasında sıkıştırılmış gaz, sıvı hidrojen, metal hidrürler ve hidrokarbonlar ve amonyak gibi bileşiklerde kimyasal hidrojen depolama yer almaktadır. Güvenli ve verimli depolama çözümlerinin önemi vurgulanmış ve Türkiye'deki hidrojen uygulamaları detaylandırılmış, Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı - Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (UNIDO-ICHET) tarafından hidrojen üretimi, depolama ve kullanım projelerinde yapılan girişimler sıralanmıştır.

Cipriani vd. (2014), hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak potansiyeli ve otomotiv uygulamalarındaki zorluklarına odaklanarak kapsamlı bir inceleme sunmaktadırlar. Bu bağlamda, hidrojenin ve diğer bazı enerji taşıyıcılarının enerji yoğunluklarını karşılaştırmışlardır (Çizelge 1.3). Hidrojen üretim teknolojilerinin, depolama yöntemlerinin, lojistiğinin ve güvenlik hususlarının mevcut durumunu incelemişlerdir. İnceleme, hidrojen yakıt hücrelerinin otomotiv uygulamalarındaki azalan ağırlık, hızlı

yakıt dolumu ve batarya ile çalışan elektrikli araçlara göre daha düşük emisyonlar gibi avantajlarını vurgulamışlardır. İçten yanmalı motorlarda hidrojen yanması potansiyeli araştırılmakta, ancak verimliliği optimize etmek ve emisyonları azaltmak için daha fazla araştırma gerektiği belirtilmektedir. Çalışma, hidrojenin otomotiv uygulamaları için enerji taşıyıcısı olarak önemli bir vaat taşıdığını ve hidrojenle çalışan araçların yaygın olarak benimsenmesini desteklemek için verimli üretim, depolama ve ulaşım teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu vurgulamaktadır.

Çizelge 1.3. Bazı enerji taşıyıcılarının enerji yoğunlukları (Cipriani vd., 2014)

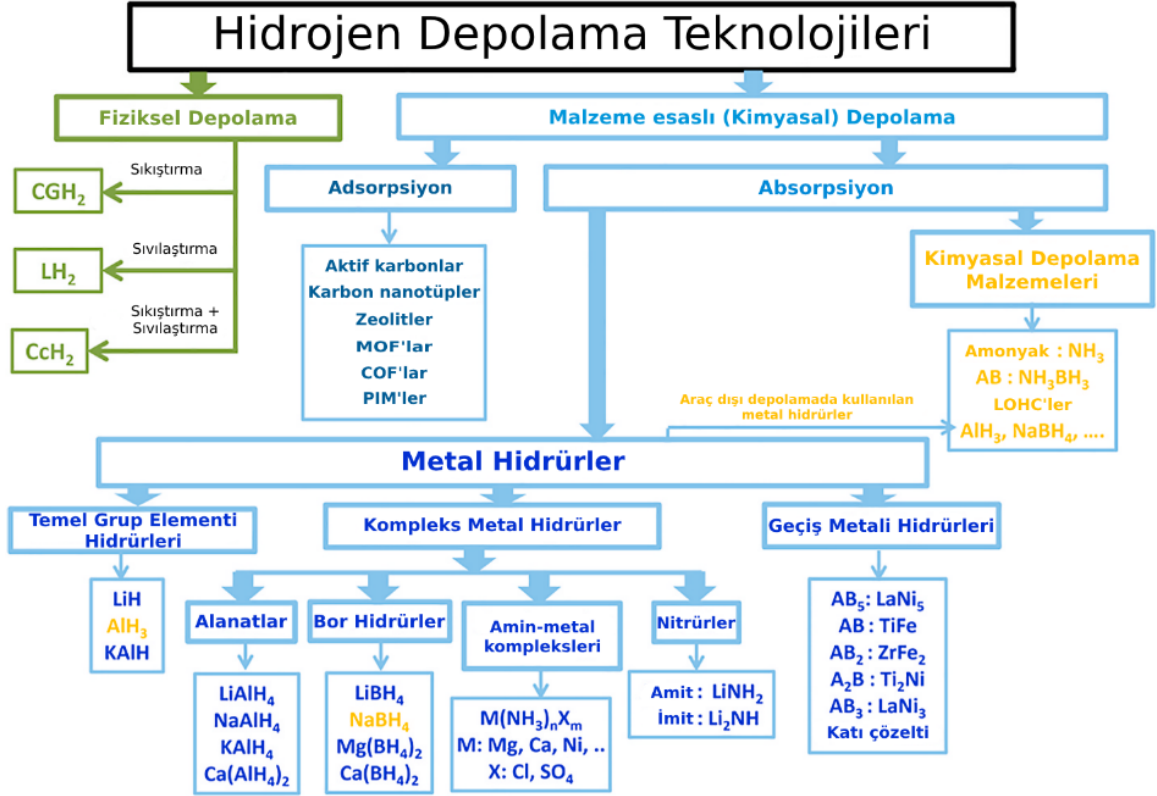
<i>Enerji taşıyıcısı</i>	<i>Depolanma şekli</i>	<i>Gravimetrik enerji yoğunluğu [kWh/kg]</i>	<i>Volümetrik enerji yoğunluğu [kWh/l]</i>
Hidrojen	Gaz (200 bar)	33,3	0,53
	Gaz (248 bar)	33,3	0,64
	Gaz (300)	33,3	0,75
	Sıvı (-253 °C)	33,3	2,36
	Metal hidrürler	0,58	3,18
Doğalgaz	Gaz (200 bar)	13,9	2,58
	Gaz (248 bar)	13,9	3,01
	Gaz (300)	13,9	3,38
	Sıvı (-162 °C)	13,9	5,8
LPG (Propan)	Sıvı	12,9	7,5
Metanol	Sıvı	5,6	4,42
Benzin	Sıvı	12,7	8,76
Dizel	Sıvı	11,6	9,7

1.2 Hidrojen Depolama Teknolojilerine Genel Bakış

Hidrojen depolama, hidrojen ekonomisinin kritik bir bileşeni olup, hidrojen üretimi ile çeşitli uygulamaları arasında bir köprü görevi görmektedir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak verimliliği, güvenliği ve uygulanabilirliği, depolama için kullanılan

teknolojilerden büyük ölçüde etkilenmektedir. Hidrojen depolama yöntemlerinin çok yönlülüğü, her biri belirli gereksinimlere ve kısıtlamalara uyarlanmış çeşitli teknolojilerde belirgindir. Bu teknolojilerdeki ilerlemeler, hidrojen depolama sistemlerinin performansını ve maliyet etkinliğini optimize etmek için kritik öneme sahiptir, bu da onları hem sabit hem de mobil uygulamalar için uygun hale getirebilmektedir. Hidrojen depolama sistemlerinin yenilenebilir enerji kaynakları ve diğer enerji depolama teknolojileri ile entegrasyonu, sürdürülebilir bir enerji geleceğine ulaşmada önemini daha da vurgulamaktadır.

Hidrojen depolama teknolojileri, genel olarak fiziksel ve malzeme tabanlı yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Şekil 1.3'te hidrojen depolama teknolojilerinin sınıflandırılması detaylı bir şekilde verilmiştir. Fiziksel depolama yöntemleri arasında yüksek basınçlı gaz silindirleri, sıvı hidrojen ve kriyo-sıkıştırılmış hidrojen bulunmaktadır. Züttel (2004), hidrojen depolama için altı temel tekniği tartışmaktadır: yüksek basınçlı gaz silindirleri, sıvı hidrojen, adsorbe edilmiş hidrojen, metal hidrürler, kimyasal olarak bağlanmış hidrojen ve su ile reaksiyona giren reaktif metaller. Rivard vd. (2019), mobil uygulamalar için çeşitli hidrojen depolama sistemlerini değerlendirmektedir: sıkıştırılmış hidrojen gazı, sıvı hidrojen, kriyo-sıkıştırılmış hidrojen, metal-organik çerçeveler (MOF'ler), karbon nanoyapılar, metal hidrürler, metal borohidrürler, Kubas tipi hidrojen depolama, sıvı organik hidrojen taşıyıcıları (LOHC'ler) ve kimyasal hidrojen depolama. Bu depolama yöntemlerinde enerji yoğunluğu, maliyet, güvenlik ve verimlilik gibi faktörlere dayanarak güçlü ve zayıf yönleri değerlendirilmektedir. Her yöntem kendi potansiyel ve sınırlamalarına sahiptir, verimliliği ve güvenliği artırmak için malzeme geliştirme ve teknolojik ilerlemelerin devam etmesi gerekliliğini vurgulamaktadırlar.

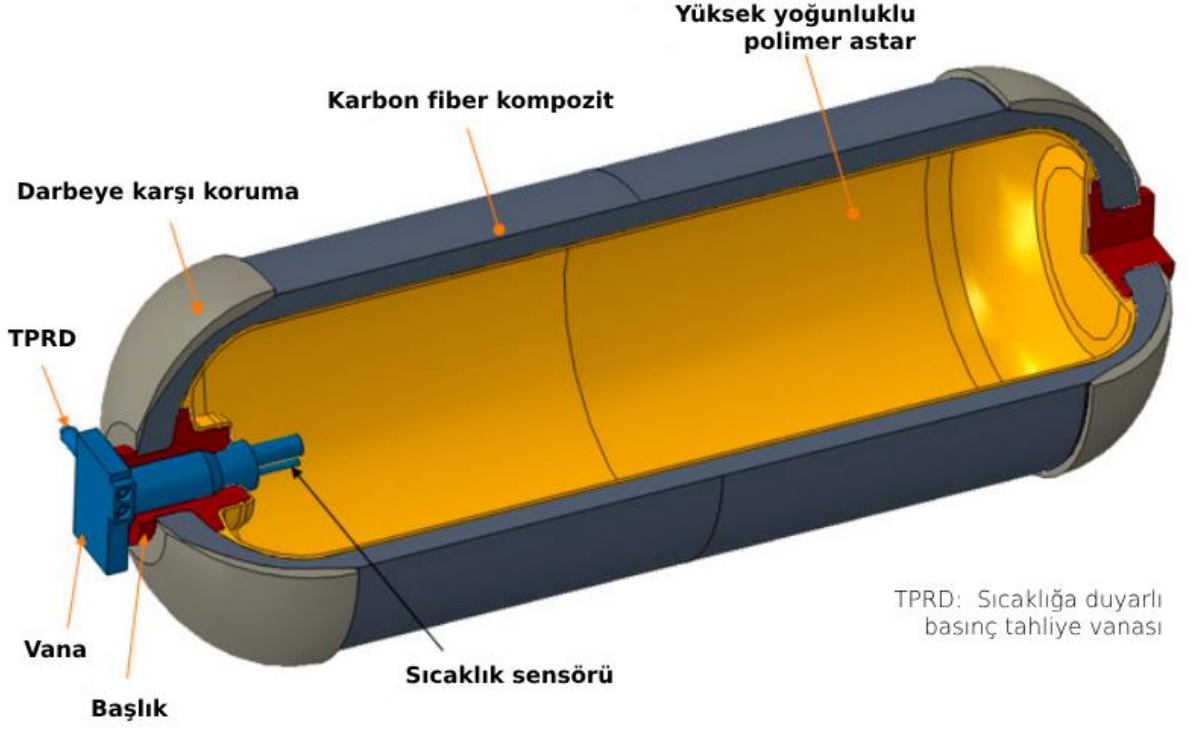


Şekil 1.3. Hidrojen depolama teknolojileri (Hassan vd., 2021)

Hidrojen depolama teknikleri ve depolama yetileri aşağıda özetlenmiştir.

- 700 bar'da sıkıştırılmış hidrojen gazı, ağırlıkça %5,7 ve 4,9 MJ/L hacimsel enerji yoğunlukları ile endüstri standardıdır. Mevcut altyapıya sahip olup hızlı yakıt ikmali sağlasa da pahalı ve hacimli tanklar gerektirmektedir. Şekil 1.4'te bu depolama yönteminde kullanım amacıyla tasarlanan bir Tip-IV basınçlı hidrojen depolama tankı gösterilmiştir.
- Sıvı hidrojen, daha yüksek yoğunluklar sunmakta (21,2 K sıcaklıkta 70,8 kg/m³, ağırlıkça %7,5 ve 6,4 MJ/L) ve büyük ölçekli depolama için uygundur, ancak sıvılaştırma için önemli enerji gerekmektedir ve kaynama kayıplarına maruz kalabilmektedir.
- Kriyo-sıkıştırılmış hidrojen, sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojenin avantajlarını birleştirmekte, kaynama kayıplarını azaltmakta ve verimliliği artırabilmektedir. Büyük yüzey alanına sahip malzemelere adsorbe edilen hidrojen, tamamen tersine çevrilebilir ancak düşük depolama kapasitesi ile sınırlıdır ve düşük sıcaklıklar gerektirir.

- MOF'ler, düşük sıcaklıklarda hidrojen depolama için yüksek potansiyel gösterirler. 78 K sıcaklık ve yüksek basınçlarda ağırlıkça %4,5 ve 7,2 MJ/L hacimsel yoğunluklar elde edilebilir, ancak kriyojenik sıcaklıklar gerektirir ve düşük termal iletkenliğe sahiptirler.
- Karbon nanoyapılar, 298 K ve 100 barda ağırlıkça %2,0 hidrojen depolama kapasitesine sahip olup, bu kapasitenin artırılması için araştırmalar devam etmektedir.
- LaNi_5 ve TiCrMn gibi metal hidrürler, ortam koşullarında hidrojen absorbe eder, yüksek hacimsel yoğunluklar elde eder, ancak yavaş kinetikleri, hidrojen salınımı için yüksek sıcaklıklar gereksinimi ve tekrarlanan döngülerde malzeme bozulması gibi zorluklarla karşı karşıyadır.
- Sodyum alanat (NaAlH_4) ve amonyak boran (NH_3BH_3) gibi kovalent ve iyonik bileşiklerde kimyasal olarak bağlanmış hidrojen, ağırlıkça yüksek yoğunluklar sunmakta, ancak desorpsiyon için yüksek sıcaklıklar gerektirirler ve genellikle tersinmez süreçler içerirler.
- Kubas tipi hidrojen depolamada, düşük güçlü kimyasal bağlar kullanılarak, ortam sıcaklıklarında ve 200 barın altındaki basınçlarda yüksek enerji yoğunlukları elde edilebilmekte ve termal yönetim sistemlerine ihtiyaç duyulmamaktadır.
- LOHC'ler, organik bileşiklerin tersinir hidrojenasyon ve dehidrojenasyonu yoluyla hidrojen depolar, ancak katalizör gerektirirler ve karmaşık işlemler nedeniyle mobil uygulamalar için uygun değildirler.
- Li, Na ve Mg gibi reaktif metaller su ile reaksiyonları sonucunda hidrojen açığa çıkarırlar, belirli endüstriyel uygulamalar için uygundur ancak doğrudan tersinir değildirler (Züttel, 2004; Züttel, 2003; Schlapbach ve Züttel, 2001; Zhou, 2005; Rivard vd., 2019).



Şekil 1.4. Üzeri kompozit malzeme ile sarılmış Tip-IV basınçlı hidrojen tüpü (Rivard vd., 2019)

Miocic vd. (2022), büyük ölçekli yeraltı hidrojen depolamanın (UHS) potansiyelini ve zorluklarını gözden geçirmektedir. Yenilenebilir enerji sistemlerinin gelecekteki arz ve talep dalgalanmalarını dengelemedeki kritik rolünü vurgulamışlardır. Hidrojen depolama için uygun jeolojik oluşumlar arasında tuz mağaraları, tükenmiş gaz sahaları ve tuzlu akiferler bulunmaktadır. Tuz mağaraları, düşük geçirgenlikleri ve yüksek basınçları içerebilme yetenekleri nedeniyle en umut verici olarak kabul edilmektedir. İngiltere, ABD ve Almanya'da yeniden kullanılmış mağaralardan olumlu sonuçlar alınmıştır. Tükenmiş gaz sahaları ve tuzlu akiferler gibi gözenekli kayalar da potansiyele sahiptir, ancak sızıntıyı önlemek ve istikrarı sağlamak için dikkatli basınç yönetimi ve izleme gerektirmektedir. UHS'deki zorluklar arasında yapısal bütünlüğü etkileyebilen döngüsel basınç değişikliklerinden kaynaklanan jeomekanik riskler ve hidrojen ile rezervuar kayaları arasındaki kimyasal reaksiyonlar yer almakta ve bu reaksiyonların potansiyel olarak özelliklerini değiştirebildiği belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada, en iyi uygulamaları geliştirmek için daha fazla pilot projeye ve araştırmaya ihtiyaç olduğu vurgulanmıştır.

Hematpur vd. (2022), UHS'nin küresel enerji geçişindeki kritik rolünü vurgulamışlardır. Tuz mağaraları, tükenmiş gaz sahaları, akiferler ve astarlı kaya mağaraları gibi çeşitli yeraltı depolama türlerini tartışmışlardır. Her depolama yönteminin avantajları ve sınırlamaları vardır, tuz mağaraları yüksek enjeksiyon ve çekiş oranları nedeniyle pik depolama için idealdir ancak sınırlı kapasiteye sahiptirler. Doğal gaz depolama için yaygın olan tükenmiş gaz sahaları, büyük hacimli depolama potansiyeline sahiptirler ancak hidrojen gevrekleşmesi ve bakteriyel reaksiyonlar gibi zorluklarla karşı karşıya kalınmaktadır. Akiferler, gaz rezervuarlarına benzer, ancak su içerir, daha fazla yastık gazı gerektirir ve henüz saf hidrojen depolama gerçekleştirilmemiştir. En yeni teknoloji olan astarlı kaya mağaraları, safsızlıkları önlemek ve daha yüksek basınçlara izin vermek için çelik veya plastik astar kullanır, ancak geliştirilmesi maliyetlidir. UHS için ana zorluklar arasında hidrojenin yeraltı ortamlarında akış ve hareketinin anlaşılması, diğer gazlarla karışma, mikrobiyal aktivite ve akış özelliklerinde histerezis gibi konular yer almaktadır. Depolama sahasının bütünlüğünü sağlamak için ayrıntılı jeolojik çalışmalar gerektiren saha seçim kriterleri, gözeneklilik, geçirgenlik ve kapak kayası özellikleri gibi faktörlere odaklanmak gerekmektedir. Teknolojik ve bilimsel boşluklar, mineraller ve tuzlu su ile hidrojen reaksiyonlarına ilişkin daha fazla deneysel verinin geliştirilmesi, jeokimyasal veritabanlarının geliştirilmesi ve uzun vadeli davranışı tahmin etmek için reaktif taşıma modelleri geliştirilmesini içermektedir.

Bhattacharyya ve Mohan (2015), katı hal hidrojen depolamanın genel bir görünümünü sunarak, metal hidrürler ve diğer malzemelere odaklanmışlardır. Metal hidrürlerin yüksek hacimsel yoğunluğu, tersinirlik ve yakıt hücreleri gibi hassas uygulamalar için geri kazanılan hidrojenin yüksek saflığı gibi avantajlarını vurgulamışlardır. Mühendislik zorlukları arasında bu süreçlerin ekzotermik ve endotermik doğası nedeniyle hidrojen emilimi ve salınımı sırasında etkili ısı yönetimi yer almıştır. Çalışma ayrıca, geçiş metalleri, nadir toprak elementleri ve alaşımlar dahil olmak üzere ağır metaller ve alaşımların kullanımını tartışmaktadır. Bunlar uygun termodinamik özellikleri ve stabil hidrürler oluşturma kabiliyetleri nedeniyle tercih edilmektedir. Kojima (2019), hidrojen depolama alaşımları, inorganik kimyasal hidrürler, karbon malzemeler ve sıvı hidrürler gibi çeşitli hidrojen depolama malzemeleri ve bunların enerji taşıyıcıları olarak uygulamalarını incelemiştir. İnceleme, her hidrojen depolama malzemesinin avantajları ve sınırlamaları olduğunu, ancak amonyak ve metal hidrürler gibi malzemelerin pratik uygulamalar için önemli potansiyele sahip olduğunu belirtmiştir.

Hassan vd. (2021), tek tip bir çözüm yerine tamamlayıcı hidrojen depolama çözümlerine olan kritik ihtiyacı vurgulamışlardır. Enerji depolama sistemlerini kimyasal, elektriksel, elektrokimyasal, mekanik ve termal sistemler olarak sınıflandırmışlardır. Süper kapasitörler, elektrolizörler, yakıt hücreleri ve hidrojen depolama gibi farklı teknolojileri birleştiren hibrit sistemlerin performansı ve maliyeti optimize etmek için önemini vurgulamışlardır. Hidrojen depolama sistemlerinin (HSS) batarya enerji depolama sistemleri (BESS) ile entegrasyonunu, mevsimsel enerji depolama için ekonomik ve verimli bir araç olarak tartışmışlardır. Çalışmada ayrıca, kompozit basınçlı tüpler için tasarım optimizasyonu ve tahribatsız test yöntemlerinin önemi ile kriyojenik depolama sistemleri için etkili termal yönetimin önemini vurgulamışlardır. Araştırma, sabit ve mobil uygulamalar için tek bir hidrojen depolama teknolojisinin tüm gereksinimleri karşılayamayacağını, bunun yerine değişen ihtiyaçları karşılamak için tamamlayıcı depolama çözümlerinin bir kombinasyonunun gerekli olduğu sonucuna varmışlardır.

Le vd. (2023), hidrojen enerji depolama sistemlerinin (HESS) potansiyel risklerini analiz etmek ve azaltma önlemleri önermek için kapsamlı bir niceliksel risk değerlendirmesi (QRA) yapmışlardır. Çalışma, depolama kapasitesi, basınç, kütle akış hızı ve depolama sıcaklığı gibi tasarım parametrelerinin sistem güvenliği üzerindeki etkilerine odaklanmışlardır. QRA prosedürü, veri toplama, tehlike tanımlama, frekans analizi, sonuç analizi ve risk değerlendirmesini içermekte ve jet yangını ve patlama tehlikelerini modellemek için Miller'ın modeli ve TNO çok enerjili yöntemi gibi metodolojiler kullanmışlardır. Çalışma, belirli eşikleri aşan sistemlerin ISO 19880-1 standartlarına göre kabul edilemez riskler oluşturduğunu belirterek, daha büyük depolama hacimlerinin ve daha yüksek basınçların hidrojen depolama sistemlerinin riskini önemli ölçüde artırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca hidrojen sızıntılarından kaynaklanan yangınların, ısı ve kütleye dayalı olarak önemli hasara neden olabileceğini de ortaya koymuşlardır. Buhar bulutu patlamalarının riski de daha yüksek depolama basınçları ve kapasiteleri ile artmaktadır. Riskleri azaltmak için çalışma, pasif güvenlik sistemlerinin dahil edilmesini, tesis düzenlerinin optimize edilmesini ve tespit ve izolasyon sistemlerinin geliştirilmesini önermişlerdir. Hidrojen depolama sistemlerinin güvenliğini sağlamak için etkili termal yönetim ve uygun tasarımın kritik olduğunu belirtmişlerdir.

1.3 Hidrojen Depolamada Metal Hidrürlerin Önemi

Metal hidrürler, hidrojenin verimli ve güvenli depolanmasında kritik bir rol oynamakta ve modern hidrojen depolama çözümlerinin ayrılmaz bir parçası yapan çeşitli avantajlar sunmaktadır. Metal hidrürlerin düşük basınç ve sıcaklık koşulları altında hidrojen emme ve serbest bırakma özelliği, yüksek hacimsel yoğunluklarıyla birleştiğinde, özellikle endüstriyel uygulamalar için son derece uygun hale gelmektedir.

Metal hidrürlerin termodinamik özellikleri, hidrojenin daha düşük basınçlarda ve ortam sıcaklıklarında depolanmasına olanak tanımaları ile güvenliği artırmakta ve depolama için enerji gereksinimlerini azaltmaktadır. Bu malzemeler, pratik uygulamalarda verimli çalışmayı sağlamak için hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyonunda hızlı kinetik performans sergileyecek şekilde tasarlanabilmektedir. Ayrıca, metal hidrürlerdeki hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyonunun endotermik ve ekzotermik doğası, entegre enerji sistemlerinde termal yönetim için kullanılabilir hale getirilebilmektedir.

Hidrojen depolamanın ötesinde, metal hidrürler çok işlevli özellikleri nedeniyle çeşitli alanlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Termal sistemlerde hidrojen kompresörleri ve ısı pompaları, enerji sistemlerinde bataryalar ve yakıt hücreleri ve hidrojen saflaştırma, algılama ve hatta biyomedikal sistemler gibi özel uygulamalarda kullanılırlar. Bu çok yönlülük, metal hidrürlerin sadece hidrojen depolama çözümü olarak değil, aynı zamanda geniş endüstriyel ve teknolojik öneme sahip olduğunu vurgulamaktadır.

Lototsky vd. (2015), metal hidrür (MH) sistemlerinin sabit kullanım ve otomotivdeki düşük-sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi (LT PEMFC) güç modüllerinde hidrojen depolama ve temini için geliştirilmesi ve uygulanmasına dair kapsamlı bir inceleme yapmışlardır. Çalışmalarında, MH sistemlerinin yüksek hacimsel depolama kapasitesi, güvenliği ve yeniden dolun altyapısının sadeliği gibi avantajlarını vurgulayarak, hidrojen enerji çözümlerini artırmada uygunluklarını ortaya koymuşlardır. MH sistemleri, genellikle sıvı hidrojenin ötesine geçen, birim hacim başına daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi sunmaktadırlar. MH malzemelerinden hidrojen salınımının endotermik doğası, ısı emisyonlarını azaltarak ve kaza riskini azaltarak operasyonel güvenliği artırmaktadırlar. Ayrıca, MH sistemleri, PEMFC'lerin verimli çalışması için kritik olan yüksek saflıkta hidrojen sağlayabilmektedirler. Ancak, endotermik dehidrojenasyon süreci, sürekli ve yeterli hidrojen teminini sağlamada zorluklar

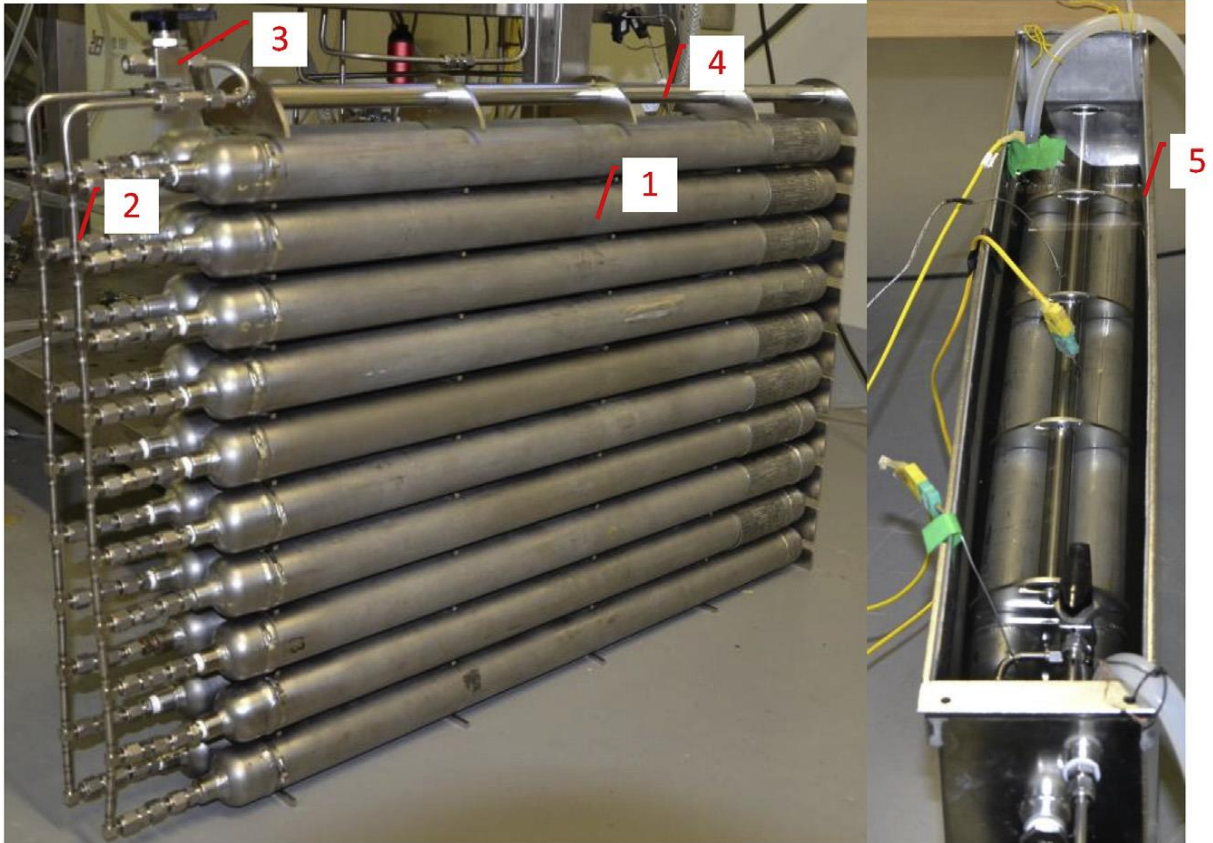
oluşturmaktadır. Isı iletken matrislerin kullanımı ve MH ile sıkıştırılmış gazı birleştiren hibrit sistemler gibi gelişmiş mühendislik çözümleri bu zorlukları ele almaktadır. MH malzemelerinin yüksek maliyetleri başka bir engeldir ve çalışma, Ti tabanlı AB ve AB₂ tipi MH alaşımları üretimi için ucuz karışık titanyum-demir oksit kullanımını araştırarak bu engeli ele almışlardır. MH tankların tasarımı, ısı transferini iyileştirmek için tank cidarına iç ve dış kanatların yerleştirilmesi ve genişletilmiş doğal grafit gibi malzemelerin ilave olarak kullanımı gibi unsurlar içermektedir (Şekil 1.5). MH sistemlerinin uygulamaları, hem sabit hem de otomotiv sektörlerinde yaygın olup, dağıtık enerji üretimi, yedek güç, taşınabilir güç uygulamaları ve hafif elektrikli araçlar, scooterlar ve hizmet araçları için uygundur.



Şekil 1.5. Düşük-sıcaklık PEMFC uygulamaları için Lototskyy vd.'nin (2015) geliştirdikleri küçük boyutlu MH hidrojen depolama üniteleri

Lototskyy vd. (2016), bir diğer çalışmalarında, düşük-sıcaklık proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücresi güç modülü ile donatılmış bir elektrikli forklift için yenilikçi bir

hidrojen depolama sisteminin geliştirilmesi ve uygulanması üzerine çalışmışlardır. Geliştirdikleri sistem Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Sistem, sıkıştırılmış hidrojen gaz silindiri (CGH₂) ile ilave bir MH tankı entegre ederek, 350 bar'da doldurulan bir CGH₂ tankına kıyasla daha düşük şarj basıncında (~185 bar) yaklaşık 19 Nm³ H₂ (1,7 kg) hidrojen depolama kapasitesine ulaşmışlardır. MH tankı, hidrojen depolamasını ve boşalmasını kolaylaştırmak için yakıt hücresi güç modülü ile termal olarak entegre edilmişlerdir. GenDrive 1600-80A yakıt hücresi güç modülü ile donatılmış STILL RX60-30L 3 tonluk elektrikli forklifte uygulanan sistem, yeniden doldurma verimliliği ve operasyonel performansta önemli iyileştirmeler göstermiştir. Hibrit sistem, 15 dakika süren hidrojen dolumuyla tek şarjda forkliftin endüstriyel bir ortamda tam yükte 3 saatten fazla çalıştırmıştır. CGH₂ ve MH tanklarının kombinasyonu, gerekli şarj basıncını azaltarak hidrojen tüketim verimliliğini ve toplam hidrojen depolama kapasitesini artırmakta ve daha kısa şarj süreleri sağlamıştır.

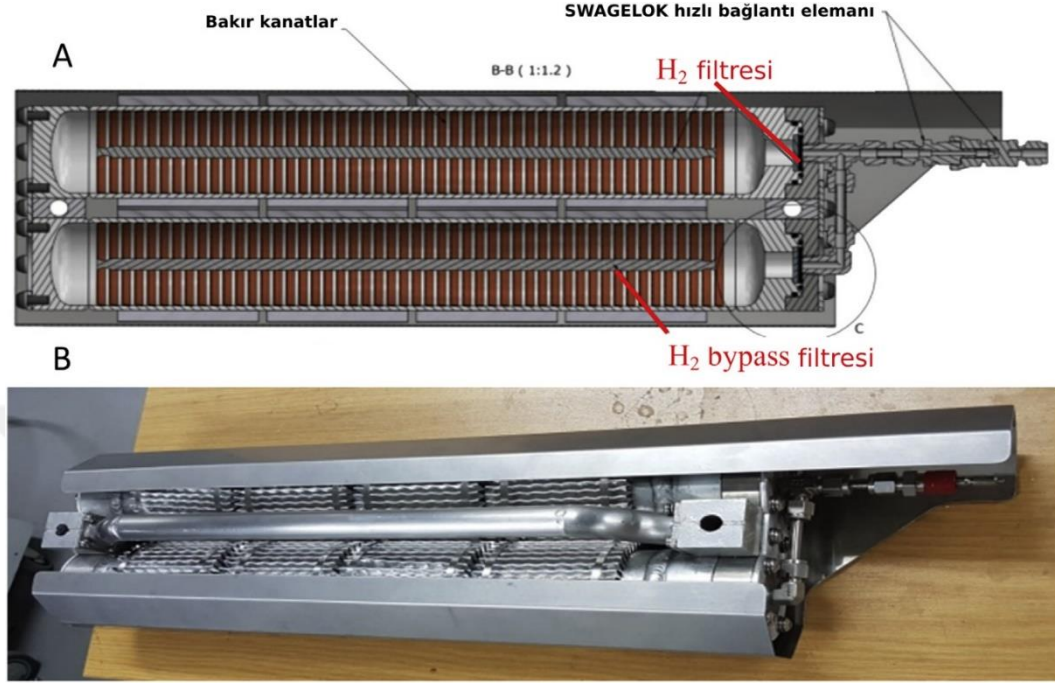


Şekil 1.6. Lototskyy vd.'nin (2016) elektrikli forklifte entegre ettikleri ilave metal hidrür hidrojen depolama sisteminin tertibatı: 1 - metal hidrür tüpleri, 2 – manifoldlar, 3 - kesme vanası, 4 - kızak, 5 - su deposu

Lototsky vd. (2019), diğ er bir ç alışmalarında yakıt hücresi ile ç alışan araçlar için kompakt, yüksek ağırlıklı ve verimli hidrojen şarj ve deşarj dinamiklerine sahip bir MH depolama tankının geliştirilmesi ve uygulanması üzerine ç alışmışlardır. Tank, oda sıcaklığında düşük absorpsiyon denge basınçları sergileyen C14-AB₂ Laves tipi bir alaşıma (A = Ti_{0.55}Zr_{0.45}; B = Fe + Cr + Mn + Ni) ilave olarak La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅ ile doldurmuşlardır. Bunun da güvenliği ve verimliliği artırdığını belirtmişlerdir. Paslanmaz ç elik tank, ısı transferini iyileştirmek ve MH partiküllerinin genişmesi nedeniyle oluşan gerilmelerden korunmak için iç delikli bakır kanatlar ve genişletilmiş doğal grafit (ENG) kullanmışlardır. MH tankı, 100 gH₂/L'yi aşan bir yoğunlukta hidrojen depolayabilmekte olup 11 kWe ortalama gücü destekleyerek yakıt hücresi modüline 120 NL/dak debide 2 saatten fazla hidrojen sağlayabilmektedir. Yeniden doldurma işlemi, 15-20 dakika sürmüş ve 15-20°C arasında değişen ortam sıcaklıklarında gerç ekleşişmiş, optimize edilmiş MH malzemeleri, geleneksel sıkıştırılmış hidrojen gaz sistemlerine kıyasla daha düşük yeniden doldurma basınçlarına (100-150 bar) izin vermiştir. STILL RX60-30 L elektrikli forklift için yakıt hücresi güç modüline entegre edilen MH hidrojen depolama tankının avantajları arasında, operasyonel güvenliğin artırılması, yeniden doldurma altyapı maliyetlerinin azaltılması ve ağır iç makineleri için gerekli balast ağırlığı sağlanması bulunmuş, bu da diğ er bileşenler için düzenleme esnekliği sağlamıştır.

Davids vd. (2019), elektrikli scooterlar gibi hafif yakıt hücreli araçlar için özel olarak tasarlanmış bir MH hidrojen depolama tankı geliştirmişler ve test etmişlerdir (şekil 1.7). Ç alışmalarında, vakum indüksiyon eritme ile üretilen çok bileşenli AB₂ tipi hidrojen depolama alaşımı kullanılmış, tersine çevrilebilir hidrojen depolama kapasitesi ~170 NL/kg (1,5 wt% H₂) olarak elde etmişlerdir. Tank yapısı, ısı transferini iyileştirmek için iç bakır kanatlara ve diş alüminyum kanatlara sahip iki silindirik alüminyum tank içermekte olup, termal iletkenliği artırmak için hidrojen depolama malzemesine genişletilmiş doğal grafit eklemişlerdir. MH tankı, doğal ve zorlanmış hava konveksiyonu da dâhil olmak üzere çeşitli koşullar altında test edilmiştir. Tank, 30-40 bar şarj basıncında ve ortam sıcaklığında 900 NL (80 g) hidrojen depolamışlardır. Zorlanmış hava konveksiyonunda yeniden doldurma süresi yaklaşık 45-70 dakika sürerken, doğal konveksiyon yaklaşık 200 dakika gerektiğini belirtmişlerdir. Tank, 1 kW düşük-sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi güç modülü için yeterli akış hızlarında hidrojen sağlayarak, operasyon sırasında stabil hidrojen temini ve verimli termal yönetim sağlamıştır. MH tankının ana avantajları arasında kompakt ve verimli tasarım, yüksek

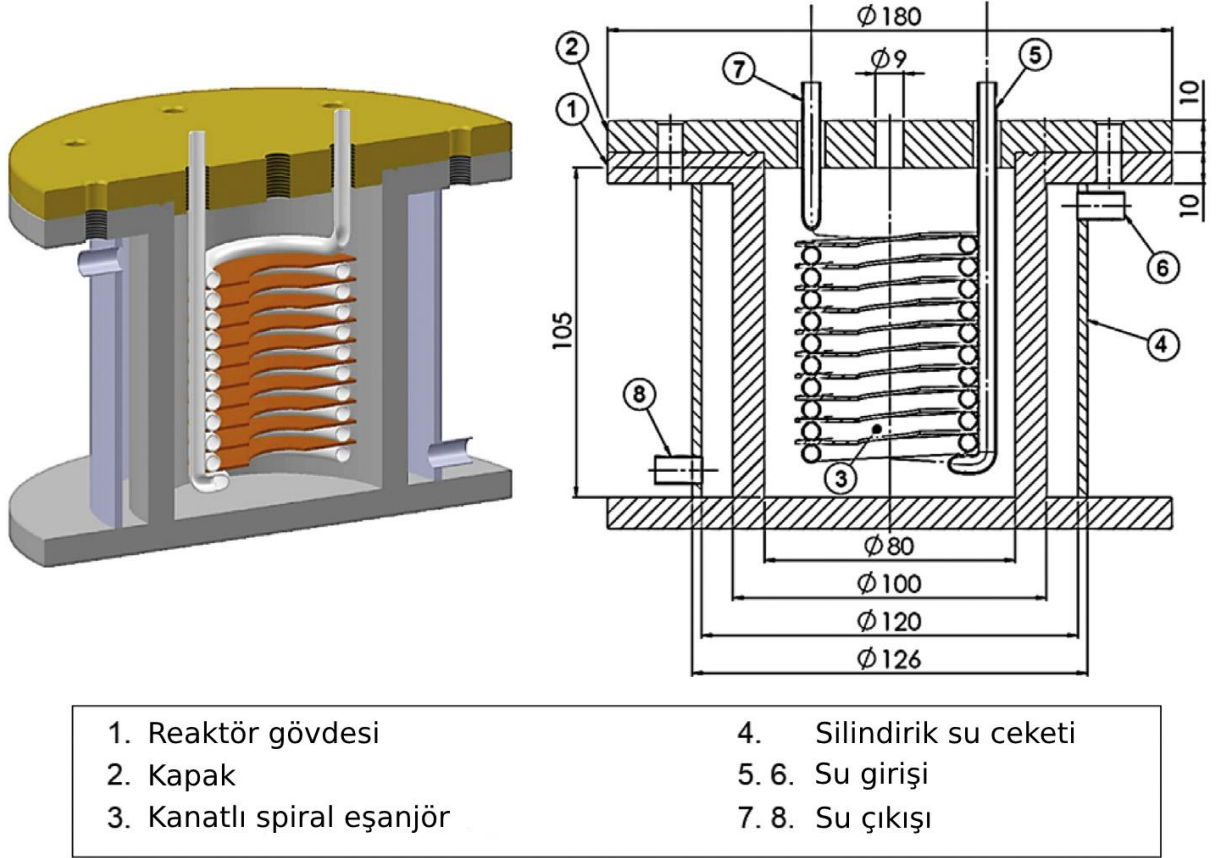
hacimsel hidrojen depolama yoğunluğu ve daha düşük depolama basınçları nedeniyle artan güvenlik yer almaktadır.



Şekil 1.7. Davids vd.'nin (2019) geliştirdikleri metal hidrür tankının iç yapısı (A) ve dış görünümü (B)

Souahlia vd. (2014), sabit besleme basıncında çalışan metal hidrür bazlı bir hidrojen depolama tankını deneysel olarak araştırmışlardır. Çalışmalarında hidrojen depolama kapasitesi ve depolama süresi üzerinde değişen besleme basınçlarının ve soğutma sıcaklıklarının etkilerini incelemişlerdir. 1 kg LaNi₅ alaşımı içeren, hidrojen şarj/deşarj işlemleri sırasında termal yönetim için, iç kısımda kanatlı spiral ısı eşanjörü ve dışıda geleneksel ceket ısı eşanjörü bulunduran silindirik bir tasarıma sahip hidrojen depolama tankı kullanmışlardır (Şekil 1.8). Çalışmalarında, hidrojen depolama oranının besleme basıncı ile arttığını göstermişlerdir. Daha yüksek besleme basınçları, tank içindeki hidrojen basıncı ile hidrür denge basıncı arasında daha büyük bir fark oluşturarak daha yüksek depolama oranlarına ve daha kısa depolama sürelerine yol açtığını belirtmişlerdir. Daha düşük soğutma sıvısı sıcaklıklarında ise hidrür yatağı ile soğutucu arasındaki sıcaklık farkı korunarak hidrojen depolama kapasitesini artırdığını ve daha verimli ısı uzaklaştırma ve daha iyi emme kinetikleri sağladığını belirtmişlerdir. Optimal

performans, hızlı hidrojen emilimi ve etkili ısı yönetimini dengeleyen daha yüksek besleme basınçları ve daha düşük soğutma sıvısı sıcaklıklarında elde edilmiştir.



Şekil 1.8. Souahlia vd.'nin (2019) kullandıkları metal hidrür tankının çizimi

Karmakar vd. (2020), 10 kg LaNi_5 alaşımı kullanarak hidrojen depolama için MH reaktörünün tasarımı, imalatı ve deneysel performansını araştırmışlardır. Reaktör, hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerini optimize ederek ısı transferini artırmak için gömülü soğutma boruları ve dış yüzeyden su ceketleri içermektedir. Reaktör, aynı deneysel kurulumu korurken reaktörlerin kolay değiştirilmesine izin verecek şekilde esneklik düşünülerek tasarlanmıştır. Hidrojen depolama testleri, 10-30 bar besleme basınçlarında ve ısı transfer akışkanı (HTF) 5-30°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Optimal absorpsiyon, 25 bar besleme basıncı ve 20°C HTF sıcaklığında gerçekleştirilmiş, 1620 saniyede maksimum depolama kapasitesi ağırlıkça %1,13 elde edilmiştir. Hidrojen desorpsiyonu, farklı HTF sıcaklıklarında (50-80°C) test edilmiştir. En hızlı desorpsiyon,

80°C'de gerçekleşmiş, reaksiyon tamamlanma süresi 2700 saniye olmuştur ve bu, reaktörün verimliliğini ve hidrojen depolama süreçlerinde sıcaklık kontrolünün önemini vurgulamaktadır.

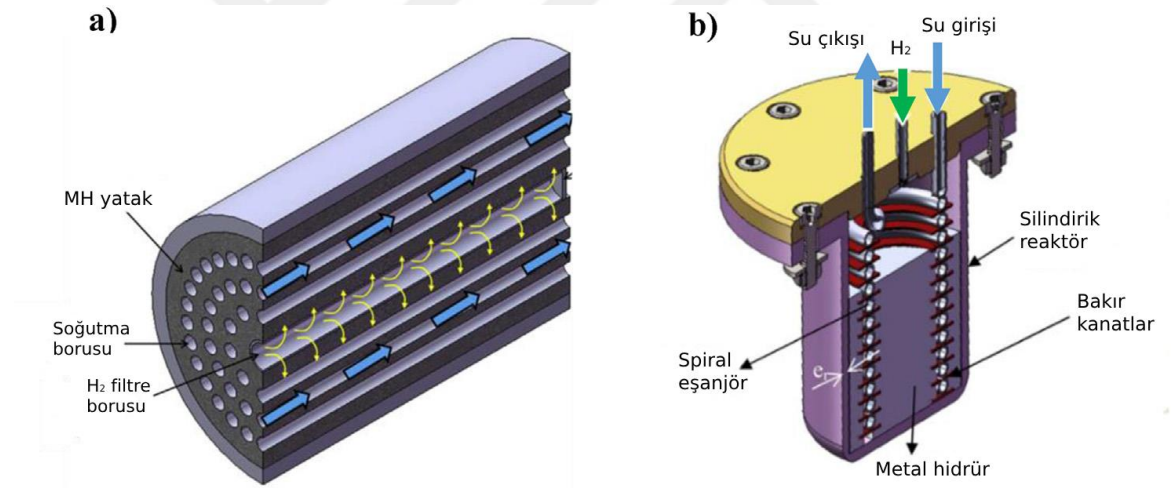
Kim ve Kim (2014), LaNi_5 alaşımının termal iletkenliği ve hidrojen emilimini artırmak için dairesel metal hidrür peletleri (AMHP'ler) oluşturmanın etkilerini araştırmıştır. Çalışma, metal hidrür tozunu bakırla kaplayarak ve pelet haline getirerek, konvansiyonel metal hidrür tozlarının zayıf termal iletkenliğini ele almayı ve böylece hidrojen depolama uygulamaları için performanslarını artırmayı amaçlamıştır. LaNi_5 metal hidrürün termal iletkenliği, AMHP'lerin 4.7-6.5 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ölçülmesiyle konvansiyonel metal hidrür tozu için 1.2 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 'ye kıyasla %400-500 artırılmıştır. Ancak, AMHP'lerin geçirgenliği, daha düşük gözeneklilikleri nedeniyle azalmıştır. Kütle korunumu, Darcy akışı ve ekzotermik hidridleme reaksiyonundan ısı üretimini hesaba katan bir matematiksel model, AMHP'lerdeki ısı transferini ve hidridleme reaksiyonunu simüle etmek için geliştirilmiştir. Sayısal simülasyonlar, AMHP'lerin konvansiyonel metal hidrür reaktörlerine kıyasla hidrojen emme sırasında daha düşük tepe sıcaklıkları ve daha hızlı soğuma oranları sergilediğini, 50 ve 100 psi hidrojen besleme basınçlarında absorpsiyon süresinin %15-20 azaldığını göstermiştir. Bir deneysel kurulum, AMHP reaktörünün konvansiyonel metal hidrür reaktörlerine kıyasla üstün termal yönetim ve daha hızlı hidrojen emme oranlarını göstererek simülasyon sonuçlarını doğrulamıştır.

1.4 Literatür Özeti

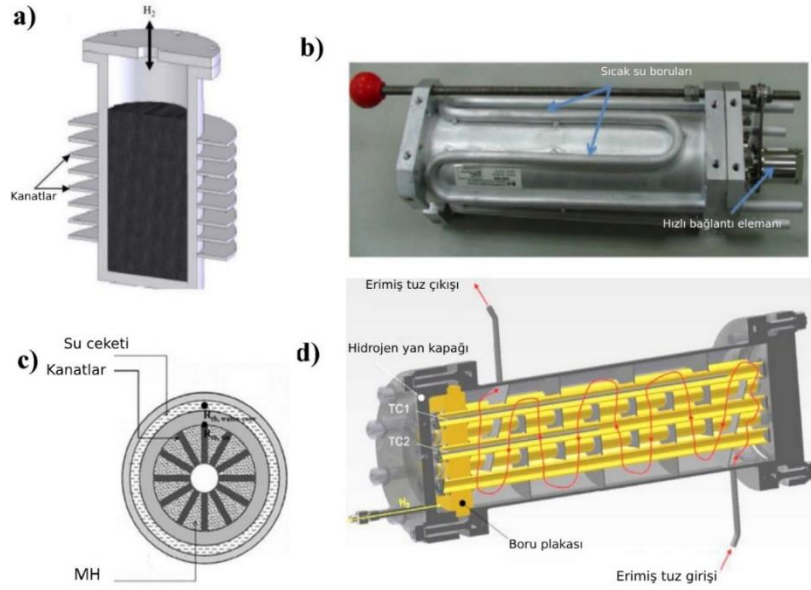
1.4.1 Hidrojen Depolamada Isı Yönetimi

Literatürde genellikle hidrojen şarj/deşarj işlemleri esnasında oluşan ısı transfer hızını artırabilmek için ya hidrojen depolama malzemesinin özellikleri yada metal hidrür reaktör geometrisinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Dolayısıyla etkili termal yönetimi için hidrojen depolama malzemelerinin ve geometrinin optimize edilmesi kritik öneme sahiptir. Hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonu sırasında meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar nedeniyle, optimum sıcaklıkların korunması, depolama kapasitesini, emilim oranlarını ve sistem verimliliğini artırmak için gereklidir. Nguyen ve Shabani (2021), yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan MH hidrojen depolama sistemlerinde termal yönetimini kapsamlı incelemişlerdir. Çalışma, genellikle

0.1-0.3 W/m·K olan MH yataklarının düşük etkili termal iletkenliği (ETC) nedeniyle MH sistemlerinde ısı transferini artırmanın kritik önemini ele almışlardır. Bu düşük ETC, hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyonu sırasında etkili ısı transferini engeller, yüksek güç talepleri altında istenen hidrojen emilim ve salınım oranlarını korumak için verimli termal yönetimi gerektirir. İnceleme, MH yatağı içine gömülü soğutma boruları veya spiral borular gibi iç ısı değiştiriciler, kanatlar veya su ceketleri gibi dış ısı değiştiriciler (Şekil 1.9 ve Şekil 1.10) ve genişletilmiş doğal grafit gibi yüksek termal iletkenlik malzemeleri ile birlikte pelet haline getirilmiş olan MH'nin kullanımı dâhil olmak üzere ısı transferini artırma tekniklerini tartışmışlardır. Ayrıca, MH depolama ünitelerine faz değişim malzemeleri veya termokimyasal ısı depolama sistemlerinin entegrasyonunun, kendi kendine yeterli termal yönetim çözümleri sunmakla beraber stabil hidrojen temin oranlarını koruduğu ve genel sistem karmaşıklığını ve maliyetini azalttığını vurgulamışlardır.



Şekil 1.9. a) Silindirik soğutma borularının MH yatağına entegrasyonu; b) spiral borulu eşanjör (Nguyen ve Shabani, 2021)



Şekil 1.10. MH reaktörlerin termal yönetimi için kullanılan harici ısı eşanjörleri: a) harici kanatlı ısı eşanjörü; b) harici sıcak su boruları; c) dahili bakır kanatlı harici su ceketi; d) Shell&Tube eşanjör (Nguyen ve Shabani, 2021)

Asakuma vd. (2004), metal hidrür yataklarının etkili termal iletkenliğini mikro yapısal faktörler, pulverizasyon ve boşluk oranı ve temas alanındaki değişiklikler gibi mikro yapısal faktörleri dikkate alarak analiz etmek için bir homojenizasyon yöntemi geliştirmişlerdir. Referans malzeme olarak $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ kullanarak, çalışma, farklı doldurma gazları ile çeşitli sıcaklık ve basınç koşullarını incelemişlerdir. Model, bu faktörlerin etkilerini başarıyla temsil etmiş ve deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiştir. Çalışmada tanıtılan homojenizasyon yöntemi, mikroskopik davranış ile makroskopik özellikler arasında etkili bir köprü kurarak metal hidrür yatağının mikro yapısının ayrıntılı bir temsilini sağladığını belirtmişlerdir. Çalışma, biyot sayısı (ara yüzey termal iletkenlik ile ilgili) ve Knudsen sayısının (gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu ile ilgili) termal iletkenlik üzerindeki etkisinin termal davranışın doğru tahmini için önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Yang vd. (2021), kararlı hâl radyal ısı akış yöntemi bazında özel olarak tasarlanmış bir ölçüm hücresi kullanarak, çeşitli gaz atmosferlerinde LaNi_5 ve hidrürünün etkili termal iletkenliğini (ETC) araştırmışlardır. Çalışmada, gaz basıncı, gaz türü ve hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon döngülerinin LaNi_5 tozunun ETC'si üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Geçici sıcak tel yöntemi kullanan ticari bir cihaz ile doğrulanan ölçüm

hücre, iki yöntem arasında $\pm\%10$ 'luk bir maksimum göreceli fark gösterdiğini belirtmişlerdir. Aktive edilmemiş LaNi_5 tozu için ETC, helyum gaz basıncı 0.1'den 1.5 MPa'ya yükseldiğinde 1.04'ten 1.63 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 'ye yükselmiş olup, bu durumu Smoluchowski etkisiyle ilişkilendirmişlerdir. Bu etki, gaz basıncının artmasıyla gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun azalması ve dolayısıyla termal iletkenliğin artmasını açıklamaktadır. LaNi_5 alaşımı 12 hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon döngüsüne maruz bırakıldığında, aktivasyon için partikül pulverizasyonu nedeniyle ortalama partikül çapının azalması sonucu ETC 1.68'den 0.91 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 'ye düşmüştür. Hidrojenasyona maruz kalmış LaNi_5 tozunun absorpsiyon ve desorpsiyonu sırasında ETC değerleri sırasıyla 0.73'ten 0.99 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 'ye ve 0.67'den 0.95 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 'ye çıkmıştır. Absorpsiyon sırasında görülen hafifçe daha yüksek değerler, genleşme nedeniyle artan temas alanına bağlı olduğunu açıklamışlardır.

Anbarasu ve diğerleri (2014a), gömülü soğutma borularına (ECT) sahip $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ bazlı katı hal hidrojen depolama reaktörlerinin hidrojen emilim performansı üzerine ayrıntılı bir deneysel araştırma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında, besleme basıncı, emilim sıcaklığı ve soğutma sıvısı akış debisinin hidrojen emilim oranı ve emilen hidrojen miktarı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Deneysel düzeneği, her biri 2,75 kg $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ alaşımı ile doldurulmuş iki hidrojen depolama reaktörünü içermektedir (Şekil 1.11). Bir cihazda 36 ECT, diğerinde ise 60 ECT olduğu ve farklı besleme basınçlarında (10-35 bar), emilim sıcaklıklarında (20-30°C) ve soğutma sıvısı debilerinde (2.2-30 l/dak) testler yaptıklarını belirtmişlerdir. Sonuçlar, daha yüksek hidrojen besleme basınçlarının hem emilim oranını hem de emilen hidrojen miktarını artırdığını göstermişlerdir. 35 bar ve 30°C'de, 3.2 l/dak yağ debisiyle, 36 ECT'li reaktör 10 dakikada ağırlıkça %1,18 hidrojen depolarken, 60 ECT'li reaktör ise aynı absorpsiyonu 8 dakikada gerçekleştirmiştir. Daha düşük emilim sıcaklıkları, daha düşük hidrür denge basınçları nedeniyle daha hızlı hidrojen emilim oranlarına yol açtığını göstermişlerdir.

Bu çalışmayı takiben Anbarasu vd. (2014b), aynı hidrojen depolama reaktörlerinin desorpsiyon özelliklerini de incelemişlerdir. Desorpsiyon performansı üzerinde desorpsiyon sıcaklığı, sıcak sıvı debileri ve soğutma borularının sayısının etkisini değerlendirmişlerdir. Deneysel, 30°C ile 60°C arasındaki desorpsiyon sıcaklıklarında, 36 ECT içeren reaktör ile 60 ECT içeren reaktör arasında karşılaştırmalı olarak gerçekleştirmişlerdir. Daha yüksek desorpsiyon sıcaklıkları, hidrür denge basıncı ile desorpsiyon basıncı arasındaki basınç farklarını artırarak daha hızlı desorpsiyon

oranlarına yol açmıştır. 60 ECT'li reaktör, daha yüksek desorpsiyon oranları ve daha kısa desorpsiyon süreleri göstermiştir. Örneğin, 50°C desorpsiyon sıcaklığında ve 3.2 l/dak yağ debisinde, 60 ECT'li reaktör 8 dakika içinde ağırlıkça %1,08 hidrojen desorbe ederken, bu sürenin 36 ECT'li reaktöre kıyasla %44,44'lük bir azalma gösterdiğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmaların devamı olan başka bir çalışmada ise Anbarasu vd. (2014c), gömülü soğutma borularına sahip $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ bazlı katı hal hidrojen depolama reaktörünün performansını simule etmek için iki boyutlu (2-D) ve üç boyutlu (3-D) matematiksel modeller geliştirmişlerdir. Geliştirilen matematiksel modellemeler COMSOL Multiphysics 4.3 kullanılarak, farklı besleme basınçları, sıcak akışkan sıcaklıkları ve hidrür yatağının etkili termal iletkenlikleri altında ECT sayısını değiştirmenin hidrojen şarj ve deşarj süreleri üzerindeki etkisini analiz etmişlerdir. Modeller ile ECT sayısı optimize edilmiş ve çeşitli işletim koşulları altında hidrojenasyon/dehidrojenasyon özellikleri ortaya konulmuştur. ECT sayısının artırılmasının, ısı transfer oranını önemli ölçüde artırarak hidrojenasyon ve dehidrojenasyon oranlarını iyileştirdiği vurgulanmıştır. 60 ECT'li optimal yapılandırma ile, 35 bar besleme basıncında ve 2,5 W/m·K etkili termal iletkenlikte, maksimum hidrojen depolama kapasitesine 11 dakika içinde ulaşarak hızlı hidrojen absorpsiyonu sağlamışlardır.



(a)

(b)

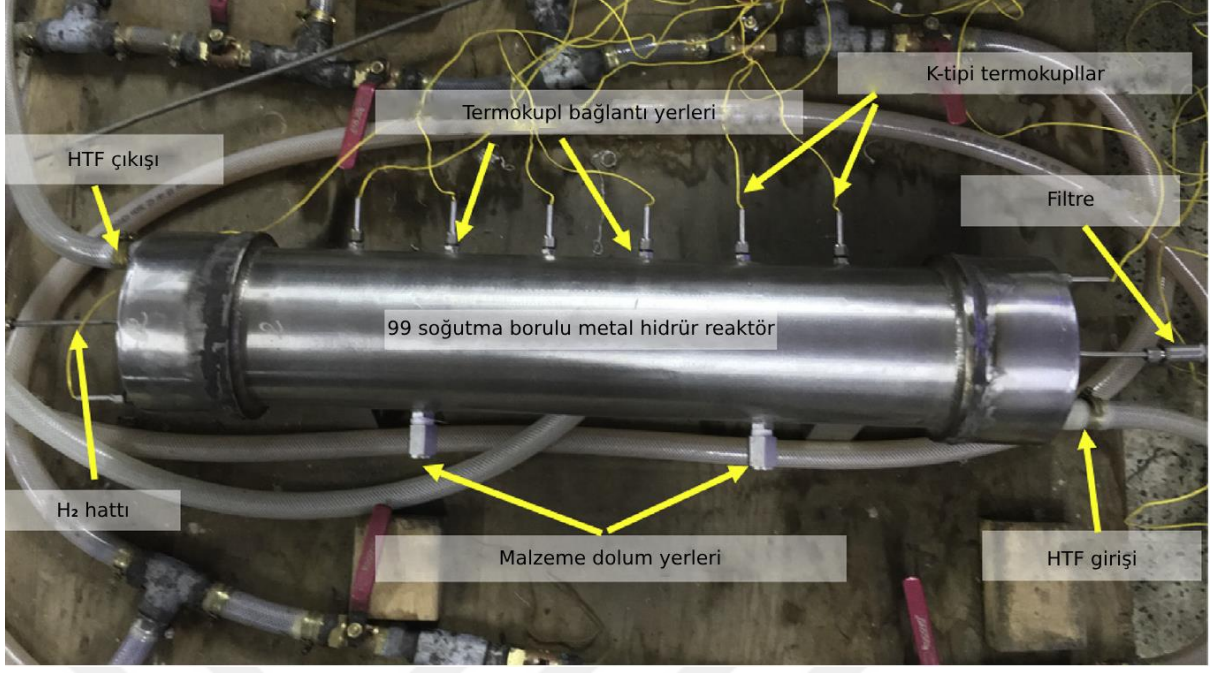
- | | |
|---------------------|----------------------------------|
| 1. Reaktör | 4. Isı transferi akışkanı girişi |
| 2. Termokupl | 5. Malzeme ekleme/çıkarma yeri |
| 3. Hidrojen kaynağı | 6. Isı transferi akışkanı çıkışı |

Şekil 1.11. Anbarasu vd.'nin (2014a) geliştirdikleri hidrojen depolama reaktörünün 36 (a, c) ve 60 (b, d) adet gömülü soğutma borusuna sahip iki konfigürasyonunun genel ve boru dizilimi görüntüleri



Şekil 1.10. (Devam) Anbarasu vd.'nin (2014a) geliştirdikleri hidrojen depolama reaktörünün 36 (a, c) ve 60 (b, d) adet gömülü soğutma borusuna sahip iki konfigürasyonunun genel ve boru dizilimi görüntüleri

Kumar vd. (2019), gömülü soğutma borularına sahip büyük ölçekli metal hidrür hidrojen depolama sistemi (MHHSS) üzerinde kapsamlı deneysel çalışmalar gerçekleştirmiş ve hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerini optimize etmeye odaklanmışlardır. SS316 malzeme kullanılarak imal edilen ve 99 gömülü soğutma borusu içeren reaktör (Şekil 1.12), 40 kg $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ ile doldurulmuştur. MHHSS'nin aktivasyonu, art arda gelen absorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri ile gerçekleştirilmiş ve sistem, 552,356 g hidrojen depolayarak 40 bar basınç ve 30°C 'de maksimum ağırlıkça %1,4 depolama kapasitesine ulaşmıştır. Optimal hidrojen emilimi, daha düşük basınçlara kıyasla emilim süresini yaklaşık %19-25 azaltması ile 10 ile 15 bar arasındaki besleme basınçlarında gözlemlenmiştir. Emilim sırasında yatak sıcaklığının hızlı artışı, hızlı emilim kinetiklerini göstermiş ve daha yüksek basınçlarda yatak sıcaklıklarının 65°C 'ye kadar çıkmasına neden olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 1.11. Aktifleştirilmiş metal hidrür reaktörünün görünümü (Kumar vd., 2019)

Gupta ve Sharma (2020), hidrojenasyon ve dehidrojenasyon süreçleri sırasında ısı transfer özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan yenilikçi bir metal hidrür reaktörünün tasarımı ve sayısal analizini içeren kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Hidrojen depolama teknolojisindeki ana zorluk olan reaktörde etkili ısı yönetimini, iç kısma bakır kanatçıkların gömülmesi ve harici bir su soğutma sisteminin dâhil edilmesi ile ele almışlardır. Optimal olarak geliştirilen tasarım, her biri 12 mm yüksekliğinde ve 2 mm kalınlığında 12 adet kanat içermekte ve bu da ısı transferini maksimize edip reaksiyon kinetiklerini iyileştirmiştir. Reaktörün harici su soğutma sistemi, dairesel bir su çeketi içermekte ve emilim sırasında maksimum sıcaklık artışını 22.3 K ve desorpsiyon sırasında sıcaklık düşüşünü 6.8 K azaltarak sıcaklık dalgalanmalarını önemli ölçüde azaltmıştır. Optimize edilmiş kanat yapısı, toplam reaksiyon süresini yaklaşık 500 saniye azaltarak, MH tabanlı termodinamik reaktörlerin verimliliğini ve güvenilirliğini artırmada tasarımın etkinliğini göstermiştir.

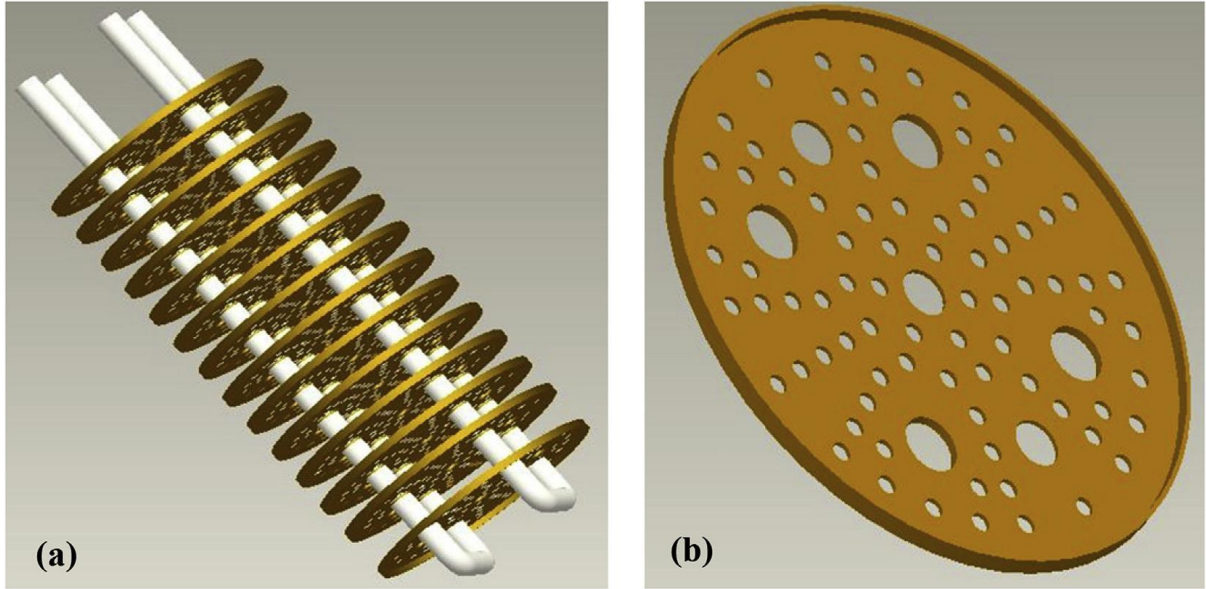
Dhaou ve diğerleri (2010), bir spiral ısı değiştiriciye sahip bir metal hidrür reaktörünün performansı üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmişler ve geleneksel bir tasarım ile karşılaştırmışlardır. Yenilikçi konfigürasyon, hidrojen absorpsiyon kinetiklerini önemli ölçüde iyileştirerek, 4 g hidrojen depolama süresini 3700 saniyeden 1000 saniyeye

düşürmüşlerdir. Yenilikçi tasarım, kütle transferi için daha yüksek bir itici güç sağlayarak, daha hızlı hidrojen emilimine neden olmuştur. Diğer bir çalışmalarında ise MH reaktörlerin termal performansı ve hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon sürelerini iyileştirmek için spiral ısı değiştiriciye bakır kanatlar eklemenin etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında, MH reaktöründeki termal yönetimi optimize etmeyi amaçlamışlar ve kanatlı spiral ısı eşanjörünün geometrik ve işletim parametrelerine odaklanmışlardır. Ana bulgular, bakır kanatların dâhil edilmesinin absorpsiyon ve desorpsiyon sürelerini önemli ölçüde azalttığını ve ısı transfer verimliliğini artırdığını göstermiştir. Hidrojenin %75'ini depolamak için gereken süre, bakır kanatlar kullanıldığında yarı yarıya azaldığını göstermişlerdir. Desorpsiyon sürecinde kanatların, daha iyi ısı dağılımı sağlayarak genel termal performansı artırdığını belirtmişlerdir (Dhaou vd. 2011).

Mohan vd. (2010), LaNi_5 alaşımını hidrür alaşımı olarak kullanan, plaka kanatçıklar ile donatılmış hava soğutmalı bir hidrojen depolama reaktörünün performans simülasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, tüp sıraları sayısı, yatak kalınlığı ve perde mesafesi ile tüp çapı oranı (s/d) gibi çeşitli geometrik parametrelerin hidrojen absorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca, şarj süresi ve toplam sistem ağırlığına odaklanarak, hava hızı ve sıcaklık gibi işletim parametrelerinin hidrojen emilimi üzerindeki etkilerini de incelemişlerdir. Daha düşük s/d oranları, artan sıvı sıcaklığı nedeniyle hidridleme oranlarını azaltarak, genel ısı transferini düşürmüştür. Daha kalın yataklar, daha yüksek termal direnç sunarak, daha düşük hidridleme oranlarına ve daha uzun şarj sürelerine neden olurken, daha ince yataklar ısı transferini artırarak, hidridleme oranlarını iyileştirmiştir.

Singh vd. (2017), termal iletkenliği ve hidrojen emilim verimliliğini artırmak amacıyla kanatçıklı bir boru ısı eşanjörü ile donatılmış silindirik katı hal hidrojen depolama reaktörünün performansını araştırmışlardır. LaNi_5 alaşımı ve 80 g bakır pullarla doldurulan reaktör, ısı transfer akışkanı (HTF) olarak su kullanılmıştır. Isı eşanjörü, termal iletkenliği artırmak amacıyla çevresine kaynaklanmış dairesel kanatçıklarla iki 'U' şeklinde boru içermekte (Şekil 1.13). Çalışmada, kanatçık sayısı, kanatçık kalınlığı, boru çapı ve kanatçıklardaki deliklerin varlığı gibi çeşitli ısı eşanjörü konfigürasyonlarını değerlendirmişlerdir. Kanatçıkların sayısı ve kalınlığının artırılması, ısı transfer oranını önemli ölçüde artırarak şarj süresini azaltmıştır. Bakır pulların eklenmesi, metal hidrür

yatağının etkili termal iletkenliğini 1.29 W/m·K'den 2.82 W/m·K'ye yükselterek, daha düşük ortalama yatak sıcaklığı ve daha hızlı emilim oranına yol açmıştır.

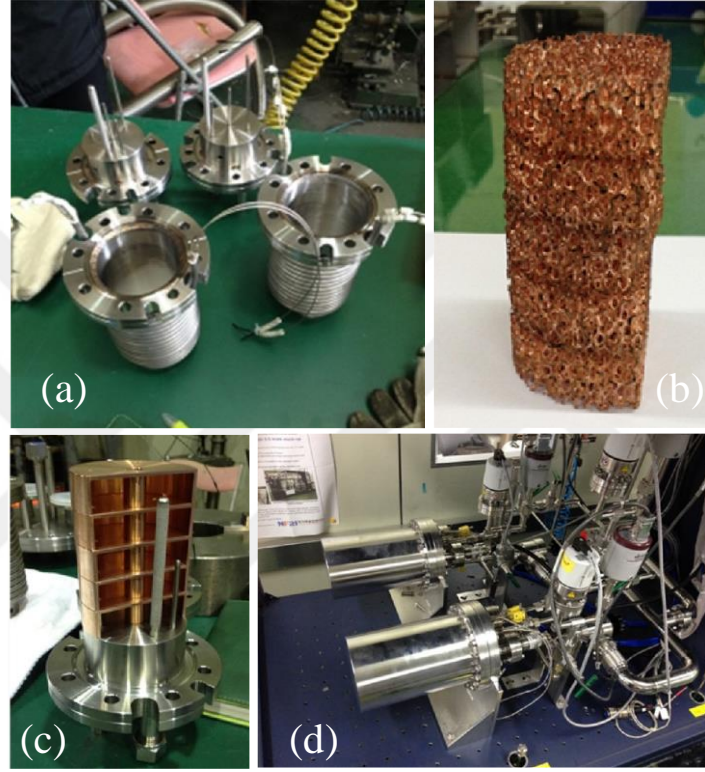


Şekil 1.12. Singh vd.'nin (2017) geliştirdikleri (a) ısı eşanjörü ve (b) ısı eşanjöründe kullanılan bakır kanat

Weckerle vd. (2017), yüksek performanslı uygulamalar için uygun olan yenilikçi bir metal hidrür reaktörü soğutma sistemi (MHCS) plaka tasarımı sunmuşlardır. Hydralloy® C5 ile doldurulmuş olan yenilikçi reaktör, ısı transfer özelliklerini önemli ölçüde artıran istiflenmiş plakalar içermekte olup 60 saniyeden daha kısa bir yarım döngü süresi sunmuştur. Bu döngü süresi, yakıt hücreli araçlarda kullanılan kompakt ve verimli soğutma sistemleri için kritiktir. Deneysel karakterizasyon, reaktörün 10°C soğutma sıcaklığında 1.31 kW/kg'lik spesifik soğutma gücü sağladığını göstermiştir. Bu sonuçlar ile birlikte, hidrojen sıkıştırmadan elde edilen potansiyel enerjiyi yeniden kullanarak soğutma sağlayarak, geleneksel klima sistemlerinin yardımcı güç yükünü azaltarak araç menzili ve verimliliğini artırmadaki reaktörün etkinliğini vurgulamışlardır.

Kang vd. (2016), ZrCo metal hidrür yataklarında ısı transferini artıran bileşenler olarak bakır köpük ve bakır kanatçıkların kullanımının etkinliğini karşılaştırmalı bir biçimde incelemiştir. Araştırma, bakır köpüğün metal hidrür yatağında ısıtma ve soğutma hızını ve düzgünlüğünü önemli ölçüde iyileştirerek, bakır kanatçıklara kıyasla daha verimli hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri sağladığını göstermiştir. Bakır

köpüğün, hidrojen emilimi sırasında hızlı ve düzgün ısıtma sağlamada bakır kanatçıklardan daha etkili olduğu bulunmuştur. Ana reaktör yüzeyinin sıcaklığı her iki konfigürasyonda da 60°C'ye yükselmiş, ancak 50°C'nin altına soğutma süresi bakır köpükle 50 dakika, bakır kanatçıklarla ise 80 dakika sürmüştür. Araştırmada kullanılan deney düzeneği ve deney malzemeleri Şekil 1.14'te gösterilmiştir.

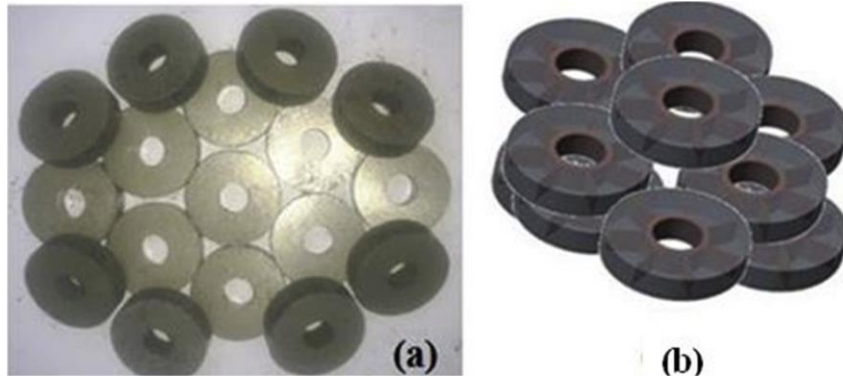


Şekil 1.13. Kang vd.'nin (2016) gerçekleştirdikleri deneysel çalışmaya ait görüntüler:
a) deney için tasarlanan iki reaktör; b) Bakır köpük; c) Bakır kanat;
d) Kurulumu hazır test düzeneği

Nagel vd. (1986), bakır tel matris dâhil edilerek metal hidrür yataklarının termal iletkenliğinin artırılmasını araştırmışlardır. Çalışmada, dalgalı bakır tel matris ile desteklenen $MmNi_{4.46}Al_{0.54}$ tozundan oluşan bir metal hidrür yatağının etkili termal iletkenliği (ETC) ölçülmüştür. Araştırmacılar, kararlı durum yöntemi kullanarak, sistem basıncı, hidrojen-metal atom oranı (H/M) ve bakır tel matrisinin ETC üzerindeki etkilerini analiz etmiş ve bu etkileri tanımlayan ampirik bir denklem ortaya koymuşlardır. Bakır tel matrisin termal iletkenliği önemli ölçüde artırdığı ve ETC değerlerinin hidrojen gaz

basıncı ve H/M oranına bağılı olarak 10 ila 12 W/m·K arasında değiştiği tespit edilmiştir. Termal iletkenlik, hem hidrojen hem de helyum atmosferlerinde sistem basıncı ile birlikte artmıştır.

Madaria ve Kumar (2017), $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ hidrür yataklarının ETC'sini artırmak için çeşitli iyileştirme tekniklerini ve gaz basıncı, gaz türü ve hidrojen konsantrasyonunun termal özellikler üzerindeki etkilerini araştıran deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bir boyutlu kararlı durum radyal ısı transferi yöntemi kullanarak bir ETC ölçüm hücresi geliştirmiş ve farklı koşullar altında $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ alaşımı tozunu ve hidrürünü test etmişlerdir. ETC iyileştirme için iki tür pelet üretildi: biri $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ tozu ve ağırlıkça %6 grafit pul içeren karışımdan yapılan pelet, diğeri ise radyal ısı iletimini artırmak için bakır tel örgü yapısı içine gömülü olan aynı karışımdan yapılan pelet olmak üzere (şekil 1.15). Serbest metal tozu yatağı (LMP), grafit pul içeren kompaktlar (CMPGF) ve grafit pul ve bakır tel örgü içeren kompaktlar (CMPGFCu) için maksimum ETC değerleri, 70 bar hidrojen gaz basıncı ve 60°C ortalama yatak sıcaklığında sırasıyla 1.3, 4.7 ve 6.8 W/m·K olarak elde edilmiştir. Çalışmada, gaz basıncının artmasıyla ETC'nin arttığı, Smoluchowski etkisiyle gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun azalmasıyla termal iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. Grafit pul ve bakır tel örgü eklenmesi, ETC'yi önemli ölçüde artırarak ısı transfer özelliklerini iyileştirmiş ve bunları hidrojen depolama ve termal yönetim sistemlerinde uygulamalar için uygun hale getirmiştir.



şekil 1.14. a) Grafit pullarla karıştırılmış $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ tozunun pelletleri;
b) Bakır tel ağ içeren pelletler (Madaria ve Kumar, 2017)

Çizelge 1.4'te farklı iyileştirme yöntemlerinin ETC üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.4. Metal hidrürlerde ısı iletkenliğin geliştirilmesine yönelik uygulanan tekniklerin ve elde edilen sonuçların karşılaştırması (Nguyen ve Shabani, 2021)

<i>Metal alaşım</i>	<i>ETC iyileştirme tekniği</i>	<i>Alaşımın ETC'si (W/mK)</i>	<i>İyileştirilmiş ETC (W/mK)</i>
LaNi ₅	Bakır tel matrisi	0.1	0.2-2.5
LaNi _{4.61} Mn _{0.26}	Bakır kanatlar	0.61	1.6
Al _{0.13}			
LaNi ₅	Bakır kanatlar ve parçacıklar	0.1	1.36
Ti _x Cr _{2-y} Mn _y	Alüminyum petek	-	2-3.6
LaNi ₅	Alüminyum köpük	0.1	10
MmNi _{4.5} Al _{0.5}	Alüminyum köpük	-	4
ZrCo	Bakır köpük (98% porozite)	0.082	4.95
	Bakır köpük (95% porozite)		12.15
	Bakır köpük (90% porozite)		24.15
LaNi ₅	Alüminyum içeren pelletler	0.5	8-23
LaNi ₅	Bakır enkapsülasyonu	0.22	5
LaNi ₅	Cu enkapsülasyonu + Sn bağı	0.1	2.9-6.2
LaNi ₅	MH'ün bakır ile kaplanması	0.22	6
LaNi ₅	Alüminyum içeren pelletler	-	11-23
LaNi _{4.85} Sn _{0.15}	ENG-MH pelletler	-	19.5
LaNi _{4.5} Co _{0.5}	Karbon nanotüp sentezi	-	10
Mg	ok Duvarlı KN pelletler	2.5	30-35
MgH ₂	ENG-MH pelletler	1.6	9.3
Mg ₉₀ Ni ₁₀	ENG-MH pelletler	-	11

1.4.2 Katkı Maddelerinin Metal Hidrürler Üzerindeki Etkileri

Metal hidrürlere çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi, hidrojen depolama özelliklerini geliştirmeyi amaçlayan kritik bir araştırma alanıdır. Bu, termal iletkenliği artırmayı, hidrojen salınım kinetiğini optimize etmeyi ve genel sistem performansını iyileştirmeyi içermektedir. Çeşitli alışmalar, genişletilmiş doğal grafit, karbon nanotüpler, grafen ve bakır gibi farklı katkı maddelerinin metal hidrürler üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu

katkı maddelerinin, hidrojen depolama sistemlerinin verimliliğini ve uygulanabilirliğini önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur.

Metal hidrürlerde katkı maddelerinin kullanımı, hidrojen depolama ile ilgili birkaç zorluğun ele alınmasında kritik öneme sahiptir. Bu zorluklar arasında metal hidrürlerin düşük termal iletkenliği, depolama ve taşıma sırasında gelişmiş stabilite ve güvenlik ihtiyacı yer almaktadır. Genişletilmiş doğal grafit, karbon nanotüpler ve çeşitli aktif yüzeyli maddeler gibi katkı maddeleri, koruyucu katmanlar oluşturarak, termal iletkenliği artırarak ve kompozit malzemelerin mikro yapısını optimize ederek metal hidrürlerin performansını artırmada büyük potansiyel göstermiştir.

Çalışmalar, bu katkı maddelerinin dâhil edilmesinin sadece hidrojen depolama kapasitesini ve kinetiğini iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda hidrojen depolama sistemlerindeki termal yönetimi de iyileştirdiğini göstermiştir. Geliştirilmiş termal iletkenlik, hidrojen emilim ve desorpsiyon süreçleri sırasında optimum reaksiyon sıcaklıklarını korumak için gerekli olan daha verimli ısı transferine yol açar. Bu da daha hızlı hidrojen alımı ve salınımı ile sonuçlanarak, depolama sistemlerini pratik uygulamalar için daha verimli ve pratik hale getirmektedir.

Ayrıca, belirli nanomalzemelerin ve yüzey aktif maddelerin eklenmesinin, metal hidrürleri oksidasyon ve diğer bozulma biçimlerinden koruduğu ve bu sayede hidrojen depolama sistemlerinin ömrünü ve güvenilirliğini artırdığı gösterilmiştir. Bu iyileştirmeler, yüksek verimlilik, stabilite ve güvenlik gerektiren uygulamalarda hidrojen depolama teknolojilerinin pratik olarak kullanılabilirliği için kritik öneme sahiptir.

Markman vd. (2022), çeşitli katkı maddelerinin magnezyum hidrür (MgH_2) kompozitlerinin hidrojen salınım reaktivitesi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmalarında, hidrojen salınım kinetiğini ve verimini optimize etmeye odaklanmışlardır. İnert bir atmosfer altında bilyalı öğütme yöntemi kullanılarak, MgH_2 'nin oksidasyona karşı duyarlılığı artırılmış ve bu etkiyi azaltmak için koruyucu kaplamalar eklenmiştir. Anyonik yüzey aktif maddeler ve genişletilmiş grafit gibi katkı maddeleri, oksidasyonu en aza indirmek ve ortam atmosferlerinde depolama ve kullanım sırasında MgH_2 parçacıkları üzerinde koruyucu katmanlar oluşturmak için öğütme yardımcıları olarak kullanılmıştır. Çalışmada, bu oksidasyona karşı korumalı kompozitlerin, işlenmemiş MgH_2 'ye kıyasla hidrojen salınım verimliliğini artırdığını bulunmuştur. Saf MgH_2 'nin ve aprotik polar çözücüler içeren sulu hidrolizatlarla birlikte

kompozitlerin hidrolizi, dehidridleme verimliliğini artırırken, asidik hidrolizatların hidrojen verimini iyileştirdiği vurgulanmıştır. Termoliz analizi, saf MgH_2 'nin, hızlı hidrojen salınımı öncesinde bir başlangıç inkübasyon dönemi ile üç aşamalı bir süreç sergilediğini ortaya koymuştur. Çalışmada, anyonik yüzey aktif maddeler ve genişletilmiş grafit gibi katkı maddelerinin, MgH_2 kompozitlerinin stabilitesini ve hidrojen salınım verimliliğini önemli ölçüde arttırdığı ve bunun, MgH_2 'nin hidrojen depolama malzemesi olarak pratik uygulamaları için kritik olduğu sonucuna varılmıştır.

Dosawada vd. (2023), çeşitli nanomalzemelerin termal enerji depolama (TES) sistemleri üzerindeki etkisini kapsamlı bir şekilde gözden geçirmiş ve geleneksel TES yöntemleriyle ilgili zorlukları ele alarak performansı artırma potansiyellerini tartışmışlardır. Genişletilmiş grafit, karbon nanotüpler ve grafen bazlı malzemeler gibi nanomalzemeler, faz değişim malzemeleri (PCM) ve termokimyasal malzemelerin termal iletkenliğini ve yapısal stabilitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Yüksek termal iletkenlik, düşük yoğunluk ve bol gözenekler ile bilinen genişletilmiş grafit, magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) ile birleştirildiğinde kompozit malzemelerin termal iletkenliğini ve ısı çıkış oranını önemli ölçüde artırır. Karbon nanotüpler, üstün termal ve mekanik özellikleri ile PCM'lerin ve parafin mumu gibi termokimyasal malzemelerin termal özelliklerini artırmaktadır. Grafen bazlı nanomalzemeler, üstün elektriksel, mekanik ve termal özellikleri nedeniyle PCM'lerin termal iletkenliğini ve yapısal stabilitesini artırmaktadır. Örneğin, lityum hidroksit ile grafen oksit kompozitleri, saf malzemelere kıyasla daha yüksek termal iletkenlik ve iyileştirilmiş hidrasyon oranları sergilemektedir. Yüksek termal iletkenlik ve stabilite ile bilinen alüminyum oksit nanopartikülleri, PCM'lerin termal stabilitesini ve iletkenliğini artırırken faz değişim sıcaklıklarını düşürmektedirler. Benzer şekilde, yüksek termal stabiliteye ve ısı depolama yoğunluğunu artırma yeteneğine sahip olan titanyum oksit nanopartikülleri, termokimyasal malzemelerin ve PCM'lerin gizli ısı kapasitesini ve döngüsel stabilitesini artırmaktadırlar.

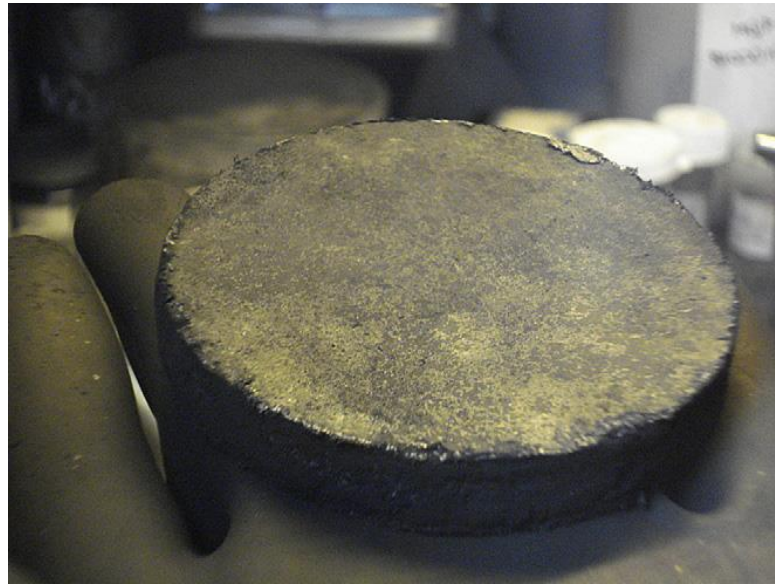
Pinjari vd. (2023), çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) asit fonksiyonelleştirilmesinin hidrojen depolama özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Farklı oksidasyon sıcaklıklarında nitrik asit (HNO_3) ve sülfürik asit ve nitrik asit (H_2SO_4/HNO_3) karışımı kullanılarak fonksiyonelleştirme, CNT'lerin fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirmekte olup, tabaka arası mesafeyi, oksijen-karbon oranını, kusur içeriğini ve spesifik yüzey alanını artırmaktadır. Çalışmada, oda sıcaklığında hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini incelenmiş, oksijen

fonksiyonel gruplarının, kusurların ve tabaka arası mesafenin hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki etkisi vurgulanmıştır. H_2SO_4/HNO_3 ile $100^\circ C$ 'de işlenen numune, $215,3 \text{ m}^2/g$ spesifik yüzey alanı ve %26,09 oksijen-karbon oranı ile en önemli iyileştirmeleri göstermiştir. Fonksiyonelleştirilmiş CNT'ler, saf CNT'lere kıyasla 298 K ve 50 barda hidrojen depolama kapasitesinde yaklaşık %150'lik bir artış göstermiştir, H_2SO_4/HNO_3 ile $100^\circ C$ 'de işlenen numune, ağırlıkça %0,149 ile en yüksek hidrojen depolama kapasitesine ulaşmış ve bu artış tabaka arası mesafe ve kusur yoğunluğunun artmasına bağlanmıştır. Hidrojen adsorpsiyon kinetikleri, Jander'in denklemi ile etkili bir şekilde modellenen üç boyutlu bir difüzyon sürecini takip etmiş, desorpsiyon kinetikleri ise oksijen fonksiyonel gruplarına ve yapısal kusurlara önemli ölçüde duyarlı olan çoklu difüzyon sürecini göstermiştir. Kinetik analiz, desorpsiyon direncinin %61,5'inin oksijen fonksiyonel gruplarıyla ilişkili enerji bariyerlerinden, %38,5'inin ise CNT kanallarından difüzyon direncinden kaynaklandığını ortaya koymuştur. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM), Yüksek Çözünürlüklü Geçiş Elektron Mikroskobu (HR-TEM), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Raman spektroskopisi gibi karakterizasyon teknikleri, fonksiyonelleştirilmiş CNT'lerde oksijen fonksiyonel gruplarının, kusurların ve artan tabaka arası mesafenin oluşturulduğunu doğrulamıştır.

Park vd. (2020), genişletilmiş doğal grafit (ENG) ile $La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$ (LCN2) kompozitlerini kullanarak hidrojen depolama reaktörü geliştirmişlerdir ve $20^\circ C$ ile $80^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda izotermal hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon davranışına odaklanmışlardır. ENG'nin eklenmesi, LCN2'nin termal iletkenliğini $2,02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 'den $8,01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 'ye artırarak, hidrojen döngüleri sırasında ısı transferini iyileştirmiştir. Hidrojen absorpsiyon deneyleri, yaklaşık $19^\circ C$ ve $\sim 11 \text{ bar}$ 'da 10 dakika içinde 83 standart litre hidrojen depolamanın gerçekleştiğini göstermiştir. Silindirik bir reaktör tasarlanmış ve yaklaşık 2,0 kWh kapasite ile tatmin edici performans elde edilmiştir. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) simülasyonları, reaktörü analiz etmek ve optimize etmek için kullanılmış, stabil çalışma koşulları sağlanmıştır. Kompozit, emilim sırasında iki belirgin sıcaklık zirvesi göstererek iki aşamalı bir emilim süreci olduğunu göstermiştir. Desorbe edilen hidrojen miktarı, emilen miktarın %97'sinden fazlasını oluşturmuş, küçük bir miktar hidrojenin tam geri kazanım için ek süre veya vakum gerektirdiği gözlenmiştir. Çalışmada, metal hidrür hidrojen depolamanın yakıt hücreli forkliftler için potansiyeli

vurgulanmış, batarya ile çalışan forkliftlere kıyasla daha düşük lojistik maliyetler ve daha kısa yakıt ikmali süreleri sunduğu belirtilmiştir.

Chaise vd. (2009), genişletilmiş doğal grafit (ENG) eklenerek magnezyum hidrür (MgH_2) içindeki hidrojen sorpsiyonunun iyileştirilmesine yönelik bir çalışma sunmuşlardır. ENG'nin dâhil edilmesi, sıkıştırma eksenine dik yönde termal iletkenliği önemli ölçüde artırmış, hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon sırasında daha iyi ısı yönetimi sağlamıştır. ENG ile öğütülmüş MgH_2 'nin sıkıştırılması, gözenekliliği azaltmış olup hacimsel hidrojen depolama kapasitesini artırmıştır. Optimal sıkıştırma basıncı yaklaşık 100 MPa olup, yoğunluk ve mekanik stabilite dengelenmiştir. Sıkıştırılmış peletler (Şekil 1.16), MgH_2 tozuna kıyasla daha kolay işlenmekte ve daha az piroforik davranış sergilemektedirler, bu da onları daha güvenli ve gerçek dünya uygulamaları için daha pratik hale getirmektedir. MgH_2 'nin içsel sorpsiyon kinetikleri, ENG'nin eklenmesiyle stabil kalmış, bu da termal iletkenlikteki iyileştirmelerin hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon yeteneklerini etkilemediğini göstermiştir. Ancak ENG, sıkıştırma eksenine boyunca hidrojen geçirgenliğini azaltmaktadır, bu nedenle hidrojen emilim oranını sınırlamamak için disk kalınlığının dikkatli bir şekilde ele alınması gerekmektedir. Saf öğütülmüş MgH_2 tozu ve farklı ENG içeriğine sahip sıkıştırılmış peletlerle doldurulan küçük ölçekli bir tankta yapılan deneysel testler, ENG içeren peletlerin üstün termal yönetim ve daha hızlı yükleme süreleri sunduğunu göstermiştir.



Şekil 1.15. 100 MPa ile preslenmiş MgH_2 pelleti (Chaise vd., 2009)

Kim vd. (2001), LaNi_5 metal hidrür peletlerinin termal iletkenliğini artırmak için yeniden sıkıştırılmış genişletilmiş grafit tekniğini (REGT) kullanmışlardır. LaNi_5 gibi metal hidrürler, büyük miktarda hidrojen emme ve serbest bırakma yetenekleri ile bilinmektedirler, ancak tekrar tekrar hidrasyon ve dehidrasyon döngülerinden sonra termal iletkenlikleri önemli ölçüde azalmaktadır ve bu da zayıf ısı transferine yol açmaktadır. Metal hidrür yataklarının termal iletkenliğini artırmak için çeşitli teknikler önerilmiştir, ancak bunlar genellikle parazitik termal kütleyi artırmakta ve karmaşık işlemler içermektedir. REGT, genişletilmiş grafit ile metal hidrürleri karıştırmayı ve bunları kompakt hale getirmeyi içermektedir. Genişletilmiş grafit, bir bağlayıcı olarak hizmet etmekte olup hidrojenle reaksiyona girmeden termal iletkenliği artırmayı sağlamaktadır. Bu teknik, diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek termal iletkenlik, basit montaj ve daha iyi ekonomi sunmaktadır. Deneysel düzenek, sabit bir ısı akışını ölçmek ve konveksiyon ve radyasyon yoluyla ısı kaybını en aza indirmek için bir ısı kaynağı, soğutucu, vakum pompası ve termokuplar içermektedir. SS 304 referans malzeme olarak kullanılarak yapılan kalibrasyon, $4,91 \pm 0,19 \text{ kW/m}^2 \cdot \text{K}$ 'lik bir temas iletkenliği sağlamıştır. Çalışmada, grafitin küçük bir kütle fraksiyonunun (%2,1) bile termal iletkenliği $3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 'nin üzerine çıkardığı bulunmuştur, bu da grafit kütle fraksiyonu ile termal iletkenlik arasında doğrusal olmayan bir ilişki ve belirli grafit seviyelerinde optimal iyileşmeyi göstermiştir. Metal hidrür ısı pompalarının spesifik gücü, termal iletkenlikteki iyileşme ile hızla artarak tekniğin ekonomik faydalarını vurgulamaktadır. REGT, metal hidrür tozu yataklarının zayıf termal iletkenliği sorununu etkili bir şekilde ele almıştır. Genişletilmiş grafitin küçük miktarlarının eklenmesiyle, termal iletkenlik önemli ölçüde artırılabilmiştir. Bu teknik, çeşitli termal cihazlar ve enerji dönüştürücü sistemlerde kullanım için büyük potansiyel göstermektedir.

Rodríguez Sánchez vd. (2003), metal hidrür yataklarında bir ısı transfer matrisi olarak ENG kullanımını araştırmıştır. Çalışmada, saf genişletilmiş grafit peletlerinin termal iletkenliği ölçülmüş ve ENG'nin anizotropik doğası nedeniyle önemli iyileşmeler bulunmuştur. ENG ve metal hidrür tozlarından yapılan peletler, yüksek etkili termal iletkenlik ($\text{ETC} \approx 19 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) sergileyerek, reaksiyon yatakları içindeki termal direnci önemli ölçüde azaltmışlardır. Araştırmada, ısı transfer matrisleri olarak alüminyum köpükler kullanılarak yapılan metal hidrür yataklarının reaksiyon kinetiklerini karşılaştırılmıştır. ENG peletlerinin hidrojen emilim oranları, alüminyum köpüklere

kıyasla sadece biraz azalmış olup, ENG'nin ısı transferini artırmada verimli, ekonomik ve basit bir çözüm sunduğunu göstermektedir. Farklı hidrojen akış debileri ve sıcaklıklarda (283 K ve 303 K) yapılan kinetik ölçümler, ENG/metal hidrür peletlerinin verimli reaksiyon oranlarını koruduğunu ve geleneksel yöntemlere kıyasla daha iyi termal yönetim sağladığını ortaya koymuştur. MH toz yatağı ve yatak duvarı arasındaki iç ısı transfer katsayısı (hw), ENG/MH peletleri için alüminyum köpüklere kıyasla daha düşük olmasına rağmen, genel ısı transfer performansı oldukça etkili kalmıştır. Araştırmada, ENG kullanımının, sorpsiyon makineleri ve hidrojen depolama sistemleri gibi uygulamalar için pratik faydaları vurgulanmış, ENG'nin termal iletkenliği ve reaksiyon kinetiklerini iyileştirerek verimlilik ve güvenilirliği artırdığı gösterilmiştir.

Klein ve Groll (2004), metal hidrür (MH) yataklarında ENG matrislerinin ısı transfer özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, MH tozlarının termal iletkenliğini ve ısı transfer verimliliğini artırmak için ENG ile sıkıştırılmaları incelenmiş olup, bunun etkili termal iletkenliği ve genel ısı transfer performansını önemli ölçüde iyileştirdiği vurgulanmıştır. Düşük gözenekliliğe (23.29%) sahip peletler için ENG peletlerinin radyal etkili termal iletkenliği, 177,5 W/m·K gibi yüksek değerlere ulaşabilirken, aksiyal iletkenlik, %40 ila %80 gözeneklilikler için nispeten sabit kalarak 8,5 W/m·K civarında olmuştur. Çalışmada ayrıca, ENG/MH peletlerinin ETC'sinin MH içeriği arttıkça azaldığını gösterilmiştir. Alüminyum köpüklere karşı rekabetçi performans elde edebilmek için MH ile ENG arasındaki kütle oranının 20'den büyük olması ve etkili termal iletkenliğin yaklaşık %70'ten düşük gözeneklilikler için 8 W/m·K'yi aşması gerekmektedir. ENG peletleri ile reaksiyon yataklarının iç yüzeyi arasındaki duvar ısı transfer katsayısı (hw), %79,1 gözenekliliğe sahip saf ENG peletleri için 1500 ile 3000 W/m²·K arasında ölçülmüştür. Çalışmada, ENG matrislerinin, MH reaksiyon yataklarında ısı transfer özelliklerini iyileştirmek için alüminyum köpüklere kıyasla mükemmel bir çözüm sunduğu ve ENG'nin alüminyum köpüklere göre ekonomik olarak daha rekabetçi olduğu sonucuna varılmıştır.

Yan vd. (2015), Mg(NH₂)₂-2LiH-0.07KOH bulunduran tankta ENG içeriği ve sıkıştırma basıncının hidrojen desorpsiyon özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, yatak sıcaklığı, hidrojen akış debisi gibi değişkenlerin etkisine odaklanılarak, ısı transfer özelliklerinin iyileştirilmesi ve hidrojen desorpsiyon performansının optimize edilmesi amaçlanmıştır. Silindirik laboratuvar ölçekli tanklar, farklı ENG içerikleriyle karıştırılmış ve çeşitli sıkıştırma basınçlarında hazırlanmış Mg(NH₂)₂-2LiH-0.07KOH

peletleri ile doldurulmuştur. Tanklar, hidrojen desorpsiyonu sırasında sıcaklık değişimlerini ölçmek için termokuplar ile donatılmıştır. ENG içeriğinin artırılması, hidrür yatağının termal iletkenliğini önemli ölçüde artırmış, hidrojen desorpsiyonu sırasında merkezi yatak sıcaklıklarının artmasına yol açmıştır. Örneğin, ağırlıkça %9 ENG ile desorpsiyon süresi 68,0 dakikadan 79,5 dakikaya çıkmış ve hidrojen desorpsiyon kapasitesi de artarak, ağırlıkça %17 ENG'de maksimum 48,3 litre kapasiteye ulaşmıştır. Daha yüksek sıkıştırma basınçları, hidrojen geçirgenliğini azaltmaktadır ancak genel desorpsiyon süreci üzerinde küçük bir etkiye sahiptir. Sıkıştırma basıncının 33 MPa'dan 166 MPa'ya artırılması, merkezi yatak sıcaklığını az miktarda azaltmış ve desorpsiyon süresini 80,5 dakikadan 78,0 dakikaya düşürmüş, hidrojen desorpsiyon kapasitesinde ise marjinal azalmalar görülmüştür. Eşdeğer bir termal devre modeli, hidrür yatağının termal davranışını açıklamakta ve termal direncin ısı transferini ve desorpsiyon kinetiklerini etkilediğini göstermektedir. Radyal termal iletkenlik, ENG içeriği ile artarak ısı transfer oranlarını ve desorpsiyon performansını iyileştirmiştir. Çalışmada, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.07KOH$ hidrürüne ENG eklenmesinin termal iletkenliği ve hidrojen desorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde artırdığı ve optimal ENG içeriğinin, iyileştirilmiş termal iletkenlik ve hidrojen depolama kapasitesi üzerindeki minimal etkiler arasında denge sağladığı sonucuna varılmıştır. Daha yüksek sıkıştırma basınçları, hidrojen geçirgenliğini azaltır ancak desorpsiyon özellikleri üzerinde önemsiz etkilere sahiptir, bu da hidrojen depolama tank tasarımı ve performansını optimize etmek için kritik önem taşımaktadır.

Pohlmann vd. (2013a), hidrojen depolama uygulamaları için pelletize edilmiş hidrür-grafit kompozitlerinin ısı ve gaz taşıma özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, etkili termal iletkenliği ve hacimsel hidrojen depolama kapasitesi artırılırken, yeterli gaz geçirgenliğini ve mekanik stabiliteyi koruma amaçlanmıştır. Dört farklı hidrojen depolama malzemesi kullanılmıştır: $Mg_{90}Ni_{10}$, $NaAlH_4$, $LiNH_2-MgH_2$ ve Hydralloy C5. Bu malzemeler, ağırlıkça %25 ENG ile karıştırılmış ve 600 MPa'ya kadar basınçlarla sıkıştırılmıştır. ENG içeriği ve sıkıştırma basıncı peletlerin gözenekliliği ve termal iletkenliği üzerinde önemli ölçüde etki oluşturmuştur. Hydralloy C5 sistemi, diğer sistemlere kıyasla daha düşük ENG içeriklerinde yüksek radyal termal iletkenlikler göstermiştir. Peletler, hidrür tozlarına kıyasla artırılmış hacimsel hidrojen depolama kapasitesi sergilemiş, $Mg_{90}Ni_{10}$ -ENG peletleri, yaklaşık ağırlıkça %5'te maksimum emilim göstermiştir. Radyal yönde gaz geçirgenliği değerlendirilmiş ve peletlerin, çoklu hidrojenasyon döngülerinden sonra bile yüksek geçirgenliği koruduğu gözlenmiştir.

Peletler, mekanik stabiliteyi ve yeterli gaz geçirgenliğini döngüsel hidrojenasyon ve dehidrojenasyon boyunca koruyarak, hidrojenlenmiş durumda termal iletkenlik çeşitlilikleri sergilemiştir. Araştırmada, hidrürlerin ve ENG'nin pelletize edilmiş kompozitlerinin hidrojen depolama malzemelerinin termal iletkenliğini ve hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırdığı sonucuna varılmıştır.

Pohlmann vd. (2011), eriyik eğirme yöntemiyle elde edilen $Mg_{90}Ni_{10}$ pullarından ve ENG'den yapılan kompozitlerin hidrojen depolama özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, bu kompozitlerin termal iletkenliğini, mikro yapısını ve hidrojen absorpsiyon /desorpsiyon performansını değerlendirerek, pratik hidrojen depolama uygulamaları için verimliliklerini artırmayı amaçlamışlardır. $Mg_{90}Ni_{10}$ alaşımı, indüksiyon eritme ve eriyik eğirme ile hazırlanmış, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile mikro ölçekte yapılar elde edilmiştir. Farklı ENG içeriklerine sahip (ağırlıkça %5,0, %10,0 ve %25,5) $Mg_{90}Ni_{10}$ pulları karışımları, 600 MPa'ya kadar basınçlarla silindirik peletler haline getirilmiştir. Kompozitler, ENG içeriği ve sıkıştırma basıncına bağlı olarak değişen gözeneklilikler ve termal iletkenlikler sergilemiştir. Kompozitler, sıkıştırma sırasında ENG ve $Mg_{90}Ni_{10}$ pullarının hizalanması nedeniyle termal iletkenlikte güçlü bir anizotropi göstermiştir. Radyal termal iletkenlikler, ENG içeriği ve sıkıştırma basıncına bağlı olarak 3,8 W/m·K ile 46,7 W/m·K arasında değişmiş ve ağırlıkça %25,5 ENG, en yüksek termal iletkenliğe ulaşmıştır. $Mg_{90}Ni_{10}$ - ENG kompozitleri, 20 bar ve 453 K'de 10 dakika içinde ağırlıkça %4 hidrojen absorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Kompozitler, döngüsel hidrojenasyon ve dehidrojenasyon sırasında mekanik olarak stabil kalmış, silindirik şekillerini ve yapısal bütünlüklerini korumuş, sadece kompaksiyon yönüne dik düzlem çatlakları ve hafif aksel genişlemeler göstermiştir. Optik ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan mikro yapısal analiz, $Mg_{90}Ni_{10}$ pullarının ve ENG'nin radyal yönde hizalandığını ve bu hizalanmanın anizotropik termal iletkenliğe katkıda bulunduğunu ortaya koymuştur. Daha yüksek ENG içeriği, daha iyi hizalanma ve daha yüksek termal iletkenlik sağlamıştır. Çalışmada, eriyik eğrilmiş $Mg_{90}Ni_{10}$ pulları ve genişletilmiş doğal grafit kompozitlerinin mükemmel termal iletkenlik ve hidrojen depolama özellikleri sergilediği sonucuna varılmıştır. ENG'nin eklenmesi, termal iletkenliği önemli ölçüde artırmakta ve bu kompozitleri pratik hidrojen depolama uygulamaları için uygun hale getirmektedir.

Singh ve Bhogilla (2023), $LaNi_5$ malzemesinin hem saf formda hem de ENG ile kombine halde oluşturduğu hidrojen depolama sistemlerinin performansını araştırmışlardır.

Çalışmada, metal hidrür yatağının etkili termal iletkenliğinin artırılması, ısı transferinin ve genel performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. İki boyutlu sayısal bir model, silindirik metal hidrür yataklarında hidrojen emilim sürecini simüle etmek için Sonlu Hacim Yöntemi (FVM) kullanılarak geliştirilmiştir. Araştırmada, saf LaNi_5 metal hidrür yatakları ile LaNi_5 ve ENG peletleri arasındaki performans karşılaştırması yapılmıştır. Farklı giriş basınçları ve ısı transferi akışkanı sıcaklıkları, performansı değerlendirmek için dikkate alınmıştır. ENG'nin dâhil edilmesi, metal hidrür yatağının etkili termal iletkenliğini $0,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 'den $4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 'ye artırmıştır. Bu iyileşme, ekzotermik hidrojen emilim süreci sırasında daha verimli ısı uzaklaştırmaya yol açmaktadır. Sonuçlar arasında, ENG peletleri kullanıldığında ortalama yatak sıcaklığının maksimum değerinde 7.76 K 'lik bir azalma tespit edilmiştir. Stabilize hidrojen depolama kapasitesine ulaşma süresi, 24 bar besleme basıncında ve 293 K akışkan sıcaklığında, ENG peletleri ile 446 saniyeden 232 saniyeye düşmüştür. ENG bazlı yataklarda emilim süreci daha verimli olup, hidrojen depolama kapasitesi, sıkıştırma nedeniyle gözenekliliğin azalmasına rağmen yaklaşık ağırlıkça %1,2'de sabit kalmıştır. Sayısal model, deneysel verilerle doğrulanmış ve simülasyon yaklaşımının güvenilirliğini göstermiştir. Çalışmada, LaNi_5 metal hidrür yataklarına ENG'nin dâhil edilmesinin termal iletkenliği ve genel hidrojen depolama performansını önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir.

Bao vd. (2021), termokimyasal ısı depolama (TES) uygulamaları için çok katmanlı yatak konfigürasyonu kullanan MH reaktörlerinin performansını araştırmışlardır. Bu yenilikçi tasarım, ısı transferini artırmayı ve MH yataklarında hidrojen emilim ve desorpsiyon süreçlerini sınırlayan zayıf ısı transferini ele almayı amaçlamaktadır. Çalışmada, ısı transferini optimize etmek için katman katman değişen ENG içeriğine sahip değiştirilmiş çok katmanlı bir MH yatak konfigürasyonu önerilmektedir. Hidrojen emilim sırasında MH yataklarındaki sıcaklık ve reaksiyon fraksiyonu dağılımlarını simüle etmek için iki boyutlu bir matematiksel model geliştirilmiştir. Gravimetrik ısı depolama oranı (GHSR) ve gravimetrik ekserji çıkış oranı (GEOR) kullanılarak ısı boşaltma performansı değerlendirilmiştir. Simülasyon sonuçları, ısı akışı yönü ile uyumlu olan bir ENG içerik gradyanı (pozitif gradyan) ile konfigürasyonun, tek tip ENG içeriği konfigürasyonlarına kıyasla önemli ölçüde daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. ENG içerik gradyanının dikliğinin artırılması, hem GHSR hem de GEOR'yi daha da iyileştirerek, kareli ENG içerik gradyanı ($C5-7 \beta = \%3,5$) en yüksek GHSR ($16,98 \text{ W/kg}$) ve GEOR ($16,16 \text{ W/kg}$) değerlerini elde etmiştir. Gradyanlı ENG içeriği ile iyileştirilmiş ısı

transferi, maksimum yatak sıcaklıklarını azaltarak ve hidrojen emilim sürelerini hızlandırarak elde edilmiştir. Konfigürasyon, MH yatağı boyunca daha düzgün bir sıcaklık dağılımı sağlayarak, verimli hidrojen emilim döngüleri için faydalıdır. Çalışmada, MH yataklarındaki ENG içerik gradyanını optimize etmenin TES sistemlerinin performansını önemli ölçüde artırabileceği ve pratik uygulamalarda daha yüksek termal depolama verimliliği ve daha iyi sistem performansı sağladığı gösterilmiştir.

Pohlmann vd. (2013b), katı hal hidrojen depolama için Hydralloy-grafit kompozitlerinin kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada, yüksek dinamikli hidrojen depolama uygulamaları için uygunluklarını değerlendirmek amacıyla malzeme bileşimi, sıkıştırma süreci, hidrojenasyon davranışı, döngüsel stabilite ve mekanik özellikleri değerlendirilmiştir. AB₂ tipi bir metal hidrür olan Hydralloy C52, ağırlıkça %12,5'e kadar ENG ile karıştırılmış ve 600 MPa'ya kadar basınçlarla peletler haline getirilmiştir. Bu sıkıştırma süreci, toz forma kıyasla etkili termal iletkenliği ve hacimsel hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır. Peletler, döngüsel hidrojenasyon sırasında yüksek gaz geçirgenliği ve mekanik stabiliteyi korumuştur. Hydralloy-ENG peletlerinin hidrojenasyon davranışı, çok hızlı hidrojenasyon ve dehidrojenasyon kinetikleri sergilemiş, optimal hidrojenasyon sıcaklıkları -20°C ile +100°C arasında değişmiş ve orta hidrojen basınçlarında gerçekleşmiştir. Aktivasyon prosedürleri, sorpsiyon kinetiklerini iyileştirmiş ve hidrojen depolama kapasitesi, döngüler boyunca stabil kalmıştır. ENG'nin eklenmesi, Hydralloy peletlerinin termal iletkenliğini önemli ölçüde artırarak, radyal yönde 63 W/m·K'ye varan değerlere ulaşmıştır. Gaz geçirgenliği ölçümleri, peletlerin yüksek sıkıştırma basınçlarında bile yüksek geçirgenliği koruduğunu ve yükleme ve boşaltma sırasında verimli hidrojen akışını sağladığını göstermiştir. Hydralloy-ENG peletleri, çoklu hidrojenasyon-dehidrojenasyon döngüleri boyunca şekil ve yapısal bütünlüklerini korumuş, yüksek mekanik stabilite göstermiştir.

Bürger vd. (2017), metal hidrür-grafit kompozitlerini (MHC) kullanarak standartlaştırılmış bir hidrojen depolama modülü geliştirmiş ve değerlendirmişlerdir. Modül, yedek güç sistemleri ve küçük ölçekli güçten gaza üniteleri gibi sabit uygulamalar için tasarlanmış olup, güvenlik, verimlilik ve ölçeklenebilirliğe odaklanmaktadır. Hydralloy C5 ENG ile karıştırılıp MHC'ler oluşturularak termal iletkenlik önemli ölçüde artırılmış ve hidrojen depolama ve desorpsiyon sırasında ısı transferi iyileştirilmiştir. Modül, her biri 21 mm çapında MHC'ler ile doldurulmuş beş reaktör tüpü içeren dört

katmandan oluşmaktadır. 4 ile 30 bar arasında basınçlar ve 15°C ile 40°C arasında değişen sıcaklıklar altında çalışmaktadır. Tasarım, tüplere bağlı alüminyum köpük ve havalandırma için elektrikli fanlar içermekte, karmaşık termal yönetim sistemlerine ihtiyaç duymadan ortam hava soğutması ile verimli ısı transferi sağlamaktadır. Bu düzenek, optimal performansı koruyarak sabit hidrojen akış hızlarını sağlamaktadır. Performans metrikleri, her katmanın 100 dakika boyunca 160 W elektrik gücü üretmek için yeterli hidrojen desorpsiyonunu sağlayarak, referans koşullarda %93 kullanım faktörü göstermektedir. Sistem, değişen hidrojen akış hızları ve işletim koşulları boyunca performansı koruyarak yüksek ölçeklenebilirlik göstermiştir. Ancak daha yüksek akış hızları, termal sınırlamalar nedeniyle kullanım faktörünü azaltmıştır. Kapsamlı testler, modülün performansını doğrulamış ve çoklu döngüler boyunca sabit hidrojen akışı ve tutarlı performans sağlama yeteneğini teyit etmiştir. Elektrikli fanlar, reaktör tüplerinden havaya ısı transferini önemli ölçüde etkileyerek optimal performansın korunmasında kritik rol oynamıştır.

Pohlmann vd. (2010), hidrojen depolama uygulamaları için ısı iletim özelliklerini iyileştirmek amacıyla magnezyum alaşımlı grafit kompozitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Çalışmada, eriyik eğrilmiş magnezyum alaşımlarını ENG ile karıştırarak, termal iletkenliği artırılmış kompozitler oluşturmayı hedeflemişlerdir. Kompozitler, termal özellikler, mikro yapı ve faz fraksiyonları açısından test edilmiştir ve hidrojen depolama performansının optimizasyonu amaçlanmıştır. Nikel içeren eriyik eğrilmiş magnezyum alaşımları, eriyik eğirme yoluyla üretilmiş ve ultra ince mikro yapılar elde edilmiştir. Magnezyum alaşım pulları, farklı ENG içerikleri (ağırlıkça %25,5'e kadar) ile karıştırılmış ve 600 MPa'ya kadar basınçlarla silindirik peletler haline getirilmiştir. Bu kombinasyon, hidrojen depolama malzemesinin termal iletkenliğini artırmayı amaçlamıştır. Kompozitlerin termal iletkenliği, sıkıştırma sırasında ENG ve magnezyum pullarının hizalanması nedeniyle önemli anizotropi göstermiştir. Radyal termal iletkenlikler, ENG içeriği ve sıkıştırma basıncına bağlı olarak 3,8 W/m·K ile 46,7 W/m·K arasında değişmiştir. ENG'nin eklenmesi, kompozitlerin termal iletkenliğini önemli ölçüde artırarak, onları pratik hidrojen depolama uygulamaları için daha uygun hale getirmiştir. Kompozitler, iyi hidrojen depolama kapasiteleri ve iyileştirilmiş kinetikler göstermiş olup, ENG, daha iyi ısı dağılımı sağlayarak genel performansı artırmıştır. Kompozitlerin mikro yapısı, hidrojen döngüleri sırasında stabil kalmış, ENG hizalanmasını koruyarak sürekli termal iletkenliğe katkıda bulunmuştur.

Çalışmada, kompozitlerin metalik ($Mg_{90}Ni_{10}$) ve hidrojenasyona uğramış (MgH_2) durumlarının termal iletkenlikleri karşılaştırılmış ve her iki durumun da ENG'nin varlığı nedeniyle iyileştirilmiş termal özellikler gösterdiği, hidrojenasyona uğramış durumda biraz daha düşük ancak hala iyileştirilmiş termal iletkenlik sergilendiği bulunmuştur.

Herbrig vd. (2013), hidrür-grafit kompozitlerini kullanarak hidrojen depolama sistemlerinin dinamiklerini simüle etmek için kapsamlı bir sonlu elemanlar yöntemi (FEM) modeli geliştirmişlerdir. Çalışmada, hidrür yatakta anizotropik termal iletkenlik ve etkili termal yönetimi analiz etmek için bilgisayar simülasyonları ve deneysel doğrulamalar uygulanmıştır. Sayısal model, anizotropik termal iletkenlik özellikleri, konvektif ısı taşınımı ve hidrür yatakta yerel büzülme ve şişme etkilerini içermekte olup, deneysel verilerle doğrulanmıştır. Çalışmada, hidrür-grafit kompozitlerinin yüksek termal iletkenliğinin sistem kinetiklerini iyileştirdiği doğrulanmıştır. Çalışmada ayrıca, hidrür yatakta anizotropik termal iletkenliğin önemi vurgulanmış olup ENG eklenmesinin termal iletkenliği önemli ölçüde artırdığı ve depolama sistemi içindeki ısı transferini iyileştirdiği gösterilmiştir. Hidrojenasyon süreci, başlangıçta kütle transferinin hâkim olduğu bir aşama, ara reaksiyon cephesi aşaması ve son olarak ısı transferinin hız belirleyici adım olduğu bir nihai aşama olmak üzere üç aşamalı bir davranış sergilemiştir. Farklı malzeme bileşimleri ve tank geometrileri değerlendirilmiş, daha yüksek ENG içeriği ve optimize edilmiş tank tasarımlarının genel yükleme süresini önemli ölçüde azaltarak hidrojen depolama verimliliğini artırdığını göstermiştir. Çeşitli basınç ve sıcaklık koşulları altında simülasyonlar, verimli hidrojen depolama ve salınım için optimal işletim koşullarına dair içgörüler sağlamıştır. Çalışmada, hidrür malzemeleri ENG ile birleştirmenin termal iletkenliği ve hidrojen depolama performansını önemli ölçüde artırdığı ve doğrulanmış FEM modelinin, etkili termal yönetim ve dinamik operasyonu sağlamak için hidrojen depolama sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonu için güçlü bir araç sağladığı sonucuna varılmıştır.

Delhomme vd. (2012), yüksek-sıcaklık ısı transfer akışkanı yoluyla bir dış ısı kaynağı ile bağlantılı hidrojen depolama için tasarlanmış büyük ölçekli bir magnezyum hidrür (MgH_2) tankı üzerinde deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça %10 ENG ile pelet hale getirilmiş 10 kg MgH_2 içeren tank, termal iletkenlikte önemli iyileşmeler ve hidrojen yükleme ve boşaltma sürelerinde azalma göstermiştir. Çalışmada, tankın başlangıç hidrojen depolama kapasitesinin 0,6 kg ($6,7 Nm^3$) olduğu ortaya konulmuştur. Depolama kapasitesi, ilk birkaç döngü boyunca hafifçe azalmasına rağmen, onuncu

döngü sonrasında yükleme süresinde %40'lık bir azalma ile stabil kalmıştır. ENG'nin eklenmesi ve ısı eşanjörünün tasarımı, döngüden sonra radyal yönde daha düzgün sıcaklık profilleri sağlayarak termal iletkenliği ve kompozitler ile tank duvarı arasındaki termal teması iyileştirmiştir. MgH₂-ENG kompozitlerinin termal iletkenliği, ilk hidrojenasyon döngüsünden sonra iyileşmiş ve on döngüye kadar sabit kalmıştır. TEM gözlemleri, Mg tanelerinin döngüden sonra yeniden kristalleştiğini ve daha büyük Mg taneleri ve azalan yüzey temaslarının termal performansı iyileştirdiğini göstermiştir.

Atalmis vd. (2023), çeşitli bakır oranları ile kaplanmış LaNi₅ metal hidrürünün termal iletkenliğini ve hidrojen depolama özelliklerini iyileştirmeyi araştırmışlardır. Çalışmada, bakır kaplamanın hidrojen şarj/boşaltma süreçleri ve metal hidrür reaktörlerindeki genel reaksiyon kinetikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ana deneysel parametreler arasında termal iletkenlik katsayıları, yoğunluk analizleri ve bakır kaplama sürecinin optimizasyonu yer almıştır. LaNi₅'in termal iletkenliği, bakır ile kaplanarak, kaplanmamış LaNi₅'e kıyasla %500-750 oranında artmıştır. LaNi₅ için optimal öğütme süresi, kaplama sürecini ve malzeme özelliklerini optimize etmek için 5 saat olarak belirlenmiştir. Termal iletkenliği ve reaksiyon kinetiklerini iyileştirmek için çeşitli bakır kaplama oranları (alaşım ağırlığının %10'undan %100'üne kadar) test edilmiştir. Bakır kaplı LaNi₅ peletlerinin termal iletkenliği, bakır içeriğine bağlı olarak 6 ile 9 W/m·K arasında değişmiştir. Bakır kaplı LaNi₅, iyileştirilmiş ısı transferi nedeniyle daha hızlı hidrojen şarj ve boşaltma oranları sergilemiştir. Bakır kaplı LaNi₅ ile hidrojen şarj süresi önemli ölçüde azalmış ve stabil boşaltma süresi, kaplanmamış numunelere kıyasla artmıştır. Deneysel düzenek, 304 paslanmaz çelikten yapılmış, LaNi₅, öğütülmüş LaNi₅ ve optimize edilmiş LaNi₅-Cu alaşımları ile doldurulmuş bir reaktör içermektedir. Performans, 10 bar hidrojen şarj basıncında test edilmiş ve reaktörün uzunluğu boyunca farklı noktalarda sıcaklık ölçümleri alınmıştır. Sıcaklık ölçümleri, reaksiyon kinetiklerini iyileştiren bakır kaplamanın, reaksiyon oranlarının artmasıyla daha yüksek sıcaklıklara ve daha hızlı reaksiyon oranlarına yol açtığını göstermiştir.

Lee vd. (2009), metal hidrür hidrojen sıkıştırma sistemlerinde kullanılmak üzere çeşitli bakır kaplı metal hidrür toz peletlerinin termal iletkenliğini belirlemek için deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Araştırmada, bu sistemlerde ısı ve kütle transferini iyileştirmek amacıyla bakır kaplama sürelerini ve sıkıştırma basınçlarını optimize etme amaçlanmıştır. Deneysel düzenek, karşılaştırma yöntemi kullanılarak metal hidrür numunelerinin termal iletkenliğini ölçmek için tasarlanmış özel bir aparat içermektedir.

Numuneler, 30 ile 60 saniye arasında değişen sürelerle bakır sülfat çözeltisine daldırılarak bakır kaplanmış ve silindirik peletler haline getirilmiştir. Termal iletkenlik ölçümleri, numunelerin tek yönlü ısı akışını sağlamak için iki bakır referans malzeme arasında yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, bakır kaplamanın metal hidrür tozlarının termal iletkenliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. LaNi_5 numuneleri, sıkıştırma basıncı ve kaplama süresine bağlı olarak 2,17 ile 6,63 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ arasında termal iletkenlik değerleri göstermiştir. $\text{Ca}_{0.6}\text{Mm}_{0.4}\text{Ni}_5$ numuneleri, 0,80 ile 2,82 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ arasında değerler gösterirken, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ numuneleri, daha uzun kaplama sürelerinde daha iyi performans göstererek 1,78 ile 4,29 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ arasında değerler göstermiştir. İyileştirilmiş termal iletkenlik, bakırın üstün iletken özelliklerine ve parçacıklar arasındaki temas direncinin azalmasına atfedilmiştir. Farklı metal hidrürler için optimal kaplama süreleri değişmiş olup, LaNi_5 için ideal süre 50 saniye, $\text{Ca}_{0.6}\text{Mm}_{0.4}\text{Ni}_5$ ve $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ için ise 60 saniyeye kadar çıkmıştır. İyileştirilmiş termal iletkenlik, sıkıştırma sistemlerinde etkili termal yönetim için önemli olup, hidrojen depolama ve sıkıştırma uygulamalarında bakır kaplı metal hidrürlerin kullanılmasını desteklemektedir.

1.4.3 Hidrojen Depolama Kapasitelerine İlişkin Karşılaştırmalı Çalışmalar

Hidrojen depolama kapasiteleri üzerine yapılan karşılaştırmalı çalışmalar, çeşitli metal hidrür malzemelerin farklı koşullar altındaki performansları ve verimlilikleri hakkında kritik bilgiler sağlar. Bu çalışmalar, pratik hidrojen depolama uygulamaları için en umut verici malzemeleri belirlemek ve malzeme bileşimi, parçacık boyutu, termal özellikler ve sistem tasarımı gibi faktörlerin hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri üzerindeki etkilerini anlamak için önemlidir. Farklı alaşımların hidrojen depolama kapasiteleri ve performans özelliklerini karşılaştırarak, araştırmacılar bu malzemeleri daha yüksek depolama yoğunlukları, daha hızlı kinetikler ve daha iyi termal yönetim elde etmek için optimize etmişlerdir.

Aşağıdaki çalışmalar, çeşitli metal hidrür malzemelerinin ve hidrojen depolama kapasitelerinin ayrıntılı bir analizini sunmakta olup, performanslarını etkileyen mekanizmalar ve faktörler hakkında bilgi vermektedir.

Elmas vd. (2017), MH bazlı hidrojen depolama sistemleri için tasarım parametrelerini optimize etmek amacıyla üç malzemeye ($\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ ve LaNi_5)

odaklanan kapsamlı bir hesaplamalı analiz gerçekleştirmişlerdir. COMSOL Multiphysics 5.1 yazılımını kullanarak, parçacık boyutunun, kanat konfigürasyonunun, hidrojen giriş basıncının, giriş çapının, soğutucu sıcaklığının, konvektif ısı transfer katsayısının ve duvar kalınlığının sistem performansı üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir. Parçacık boyutunun hidrojen emilimi ve sıcaklık dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve LaNi_5 'in en yüksek emilimi ve iç sıcaklığı gösterdiğini vurgulamışlardır. Kanat konfigürasyonu ısı transferini iyileştirerek iç sıcaklıkları düşürmüş ve emilimi artırmış, yine LaNi_5 en iyi performansı göstermiştir. Hidrojen giriş basıncının artırılması, emilimi ve iç sıcaklıkları artırmış, LaNi_5 en yüksek emilimi yüksek basınçlarda elde etmiş ancak dengeye ulaşması daha uzun sürmüştür. Daha büyük giriş çapları, daha yüksek iç sıcaklıklar ve daha fazla emilim sağlamış, LaNi_5 en yüksek depolama kapasitesini göstermiştir. Tank etrafındaki daha soğuk soğutucu sıcaklıkları sistem verimliliğini artırmış, LaNi_5 en düşük soğutucu sıcaklıkta en iyi performansı göstermiştir. Konvektif ısı transfer katsayısındaki değişiklikler de performansı etkilemiş, LaNi_5 üstün emilim ve iç sıcaklıklar göstermiştir. Duvar kalınlığı değişikliklerinin minimal etkisi olmuştur. Çalışmada, bu tasarım parametrelerinin optimize edilmesinin metal hidrür bazlı hidrojen depolama sistemlerinin performansını artırmak için kritik olduğu ve LaNi_5 'in çeşitli koşullar altında sürekli olarak üstün hidrojen emilim kapasitesi ve termal performans gösterdiği vurgulanarak hidrojen depolama kapasitesini en üst düzeye çıkarmak için tercih edilen malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhou vd. (2023), $\text{Mg}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$ alaşımlarında hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesini araştırmış, amorf alaşımlar ile indüksiyon eritme ile üretilen kristal alaşımları karşılaştırmışlardır. Çalışmada, eriyik eğrilmiş $\text{Mg}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$ alaşımının geniş bir difraksiyon zirvesi ile tamamen amorf bir yapı sergilediği, indüksiyon eritme alaşımının ise belirgin kristal fazlar gösterdiği tespit edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, eriyik eğrilmiş alaşımda 473 K'de ekzotermik bir zirve ortaya çıkarmış, bu da amorf fazın kristalleştiğini göstermiştir. Eriyik eğrilmiş alaşım, 200 °C'de ağırlıkça %4,2'lik üstün bir geri dönüşümlü hidrojen depolama kapasitesi göstermiş, bu değer indüksiyon eritme alaşımının %3,8'lik kapasitesinden önemli ölçüde daha yüksek sonuç vermiştir. 275 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 30 dakika içinde ağırlıkça %4,1 hidrojen salınımı yapabilirken, indüksiyon eritme alaşımı benzer koşullarda sadece %3,5 salınım gerçekleştirmiştir. Eriyik eğrilmiş alaşımın dehidrojenasyon aktivasyon enerjisi $104,7 \pm 22,5$ kJ/mol olup, indüksiyon eritme alaşımının $147,4 \pm 5,8$ kJ/mol değerine göre çok

daha düşük olup, amorf malzemenin daha hızlı hidrojen salınım kinetiklerini gösterdiğini göstermektedir. Amorf alaşım, döngü sırasında birden fazla çatlak oluşturmuş ve YH_2/YH_3 ve $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ gibi katalitik parçacıkların uniform dağılımı ile birlikte üstün hidrojen depolama kinetiklerine katkıda bulunmuştur. Buna karşın, indüksiyon eritme alaşımı katalitik fazların segregasyonu ve kaba yapısı nedeniyle daha kötü dehidrojenasyon kinetikleri göstermiştir. Bu bulgular, verimli hidrojen depolama uygulamaları için amorf Mg bazlı alaşımların potansiyelini vurgulamaktadır.

Muthukumar vd. (2005), MH bazlı hidrojen depolama cihazları üzerinde kapsamlı deneyler gerçekleştirmiş ve iki AB_5 alaşımını ($\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ ve $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$) incelemiştir. Çalışmada, çeşitli besleme basınçları, emilim sıcaklıkları ve genel ısı transfer katsayıları altında bu alaşımların performansı araştırılmış, hidrojen depolama kapasitesi ve absorpsiyon /desorpsiyon hızlarına odaklanılmıştır. Her iki alaşım da daha yüksek besleme basınçlarında artan hidrojen depolama kapasitesi göstermiştir. 35 bar besleme basıncında ve 15°C soğuk sıvı sıcaklığında, $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ yaklaşık ağırlıkça %1,6 hidrojen depolarken, $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ %1,3 depolamıştır. Daha düşük soğuk sıvı sıcaklıkları, daha düşük tedarik basınçlarında hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır. $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ 'ün depolama kapasitesi, 35 bar ve 15°C 'de ağırlıkça %1.6'ya ulaşmıştır. Her iki alaşım için hidrojen emilim hızı, daha yüksek besleme basınçlarıyla artmış ve $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$, artan basınçlarda hızlı emilim kinetikleri göstermiştir. Daha yüksek sıcak akışkan sıcaklıkları, her iki alaşım için de desorpsiyon hızlarını artırmış, $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ ve $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$, yüksek sıcaklıklarda hidrojeni daha hızlı desorbe etmiştir. $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$, 50°C 'de 75 saniyede ve $\text{MmNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ 250 saniyede desorpsiyonu tamamlamıştır. Genel ısı transfer katsayısının her iki alaşımın hidrojen depolama kapasitesi üzerinde önemsiz bir etkisi vardı; ancak daha yüksek katsayılar daha hızlı ısı uzaklaştırmayı kolaylaştırarak emilim ve desorpsiyon hızlarını artırmıştır.

Askri vd. (2004), silindirik MH reaktörde geçici ısı ve kütle transfer süreçleri üzerine ayrıntılı bir sayısal çalışma gerçekleştirmiş ve hidrojen absorpsiyonu ve desorpsiyonu sırasında gözenekli hidrür yatağı ile genleşme hacmi arasındaki etkileşime odaklanılmışlardır. Kontrol-hacim tabanlı sonlu eleman yöntemi (CVFEM) kullanarak iki boyutlu bir teorik model geliştirmiş ve çeşitli işletim koşulları altında sistem davranışını öngörmek için kullanmışlardır. Çalışmada, gözenekli ortam ve gaz fazı içindeki hidrojen akışı ve ısı transferinin kompleks ve oldukça etkileşimli olduğu ortaya konulmuştur. Kapsamlı model, reaktör içindeki ısı ve kütle transferi, akışkan akışı ve kimyasal

reaksiyonları tanımlamış, reaktör boyutları, basınç, sıcaklık ve başlangıç H/M oranı gibi faktörleri dikkate almıştır. Model, deneysel verilerle iyi bir uyum göstererek basınç evrimini ve desorbe edilen toplam hidrojen miktarını öngörme doğruluğunu göstermiştir. Çalışmada, reaktör geometrisinin ısı ve kütle transfer süreçlerini önemli ölçüde etkilediği, optimal performans için yükseklik-yarıçap oranının (H/R) 2 olduğu belirlenmiştir. Genleşme hacminin reaktör hacmine göre artırılması, iç basıncı azaltarak toplam hidrojen desorpsiyonunu artırmış ve daha uniform ısı transferi sağlamıştır. Başlangıç H/M oranı da basınç ve desorpsiyon hızlarını önemli ölçüde etkilemiş, optimal performans $5,4 < (H/M) < 6$ aralığında gözlemlenmiştir. Çalışmada, optimal performansı elde etmek için ısı ve kütle transfer süreçlerini dengelemenin önemi vurgulanmıştır. Hız dağılımı analizi, genleşme hacminde doğal konveksiyonun hücrel akışları etkilediği, reaksiyon yatağında ise minimal akışkan hızları gösterdiğini ortaya koymuştur.

BÖLÜM II

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemelerin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda hidrojen depolama malzemesi olarak LaNi_5 kullanılmıştır. LaNi_5 Changsha Easchem Co., Limited firmasından (Hunan, Çin) temin edilmiştir. Depolama malzemesinin hazırlanmasında kullanılan sülfürik asit (H_2SO_4 , %98 saflık) ve etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %99,9 saflık) Merck'ten (Darmstadt, Almanya), bakır II sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %98 saflık) ise Zag Kimya'dan (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir.

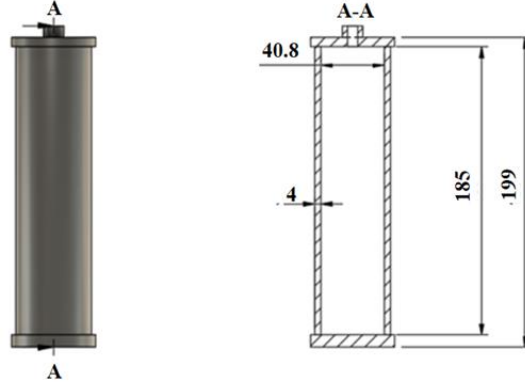
Bu çalışmada, önceden optimize edilmiş üç farklı depolama malzemesi (ağırlıkça %33 bakır kaplı LaNi_5 , ağırlıkça %5 ENG katkılı LaNi_5 ve bu ikisinin bir kombinasyonu) hazırlanmış ve test edilmiştir. Bakır kaplı LaNi_5 tozlarını hazırlamak için 45 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve az miktarda H_2SO_4 oda sıcaklığındaki 500 mL saf su içerisinde iyice çözdürülmüştür.

Daha sonra LaNi_5 tozları (%99 saflık) 5 saat öğütülerek çözeltiliye eklenmiştir (Atalmis vd., 2023; Atalmis vd., 2024). Çözelti manyetik karıştırıcı ile 90 saniye karıştırıldıktan sonra bakır kaplı tozlar iki kez etil alkol (%99) ile filtrelendi, distile su ile durulandı ve kurutuldu. Benzer şekilde LaNi_5 , ağırlıkça %5 ENG (Sigma-Aldrich, Almanya) ile karıştırıldı ve 5 saat boyunca öğütüldü. Tüm öğütme işlemleri metal bilyeli, mekanik karıştırıcı glove box cihazında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş kompozitler bakır kaplı LaNi_5 (33% wt Cu- LaNi_5) ve 5% wt ENG- LaNi_5 sırasıyla 1:4 oranında alınarak silindir mikserde homojen bir şekilde karıştırılmıştır.

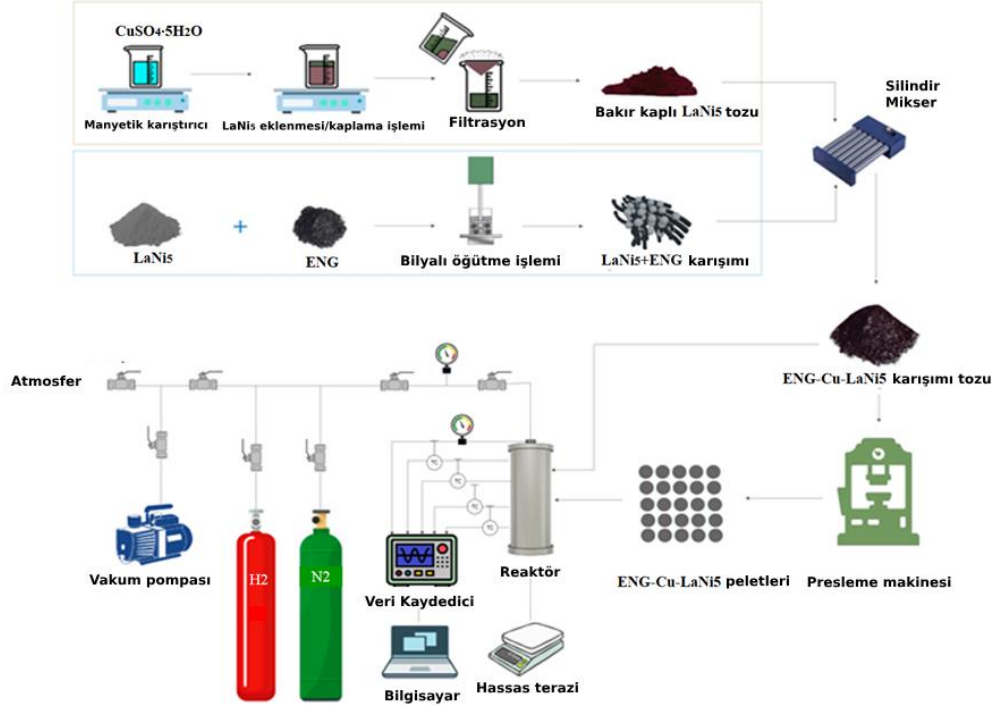
Bakır kaplamanın geliştirilmiş termal özellikleri nedeniyle reaktör içerisinde daha homojen bir sıcaklık dağılımının sağlanabileceği öngörülmektedir. Ancak işlem ENG- LaNi_5 karışımının hazırlanmasına göre daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle deneyde kullanılmak üzere ENG miktarı yüksek, bakır miktarı düşük bir depolama malzemesi hazırlanmıştır.

2.2 Deney düzeneği ve metodoloji

Deneylerde 316 paslanmaz çelik malzemeden yapılmış, 185 mm uzunluğunda, 49 mm dış çapında ve 4 mm et kalınlığında metal hidrür reaktörü kullanılmıştır (Şekil 2.1). Deney düzeneğinin genel bir şeması Şekil 2.2’de verilmiştir. Peletlerin çapı 40 mm, ağırlığı 40 gram ve yüksekliği 50 mm’dir. Elde edilen toz numuneler 15×10^4 N kuvvet altında preslenerek 40 gr’lık pelet haline getirilmiştir (Şekil 2.3a).

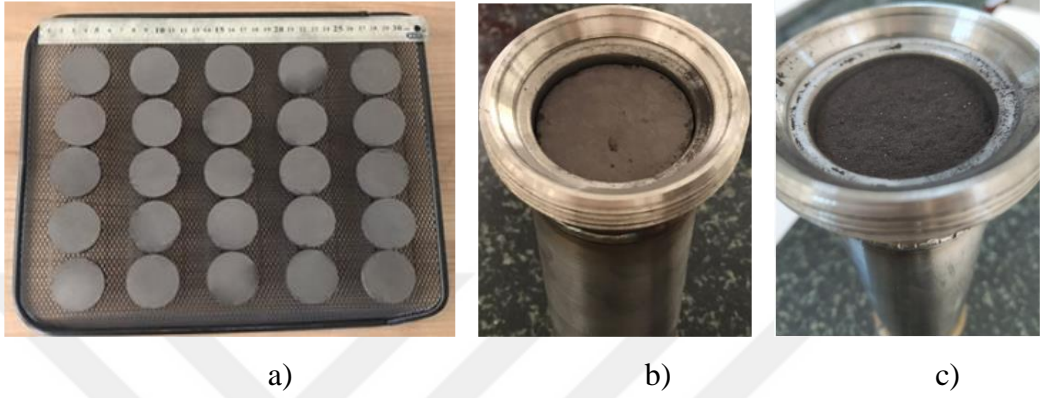


Şekil 2.1. Metal Hidrür Reaktör Kesit Görünümü ve Ölçüleri



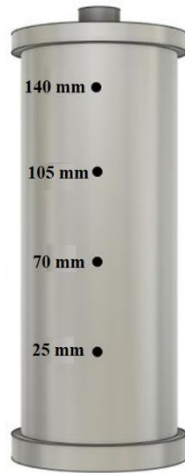
Şekil 2.2. Deney düzeneği

Nihai ENG-Cu-LaNi₅ karışımının hem toz formu hem de pelet formu deneylere tabi tutulmuştur. Pelet formundaki malzemenin deneyi için reaktör 25 adet pelet ile doldurulmuştur (Şekil 2.3b). Toz malzemenin deneysel çalışmaları için ise reaktöre, 33% wt Cu-LaNi₅ ve 5% wt ENG- LaNi₅ karışımı içeren 1000 g toz ile doldurulmuştur (Şekil 2.3c).



Şekil 2.3. a) Peletler, b) Pelet dolu reaktör, c) Toz dolu reaktör

Bu deneylerde reaktörlerin z ekseni boyunca 25 mm, 70 mm, 105 mm ve 140 mm noktalarına termokupllar bağlanarak zamana bağlı sıcaklık değişimi ölçülmüştür (Şekil 2.4). Reaktörde depolanan hidrojen miktarının ölçümü ise hassas terazide ve her döngü sonrası yapılmıştır.



Şekil 2.4. Termokuplların reaktör üzerindeki yerleşim planı

Ticari olarak satın alınan LaNi_5 alaşımının termal iletkenliği $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçüldü. Çalışmalar kapsamında hazırlanan depolama malzemeleri 33% wt Cu-LaNi_5 karışımı ve 5% wt ENG-LaNi_5 karışımlarının termal iletkenlikleri sırasıyla $3,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $2,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Reaktör 10^{-4} mmHg basınç altında 2 saat boyunca $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır (Demircan vd., 2005). Reaktör ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve hidrojen reaktöre 10 bar basınçta 30 dakika süreyle şarj edildi.

Çalışmada şarj/deşarj işlemleri 20 kez tekrarlanarak depolama malzemesinin 5., 10., 15. ve 20. döngü sonundaki kinetiği ve depolanma miktarları incelenmiştir. Hidrojen şarjı sırasında ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan sıcaklık artışları, reaktörlere bağlanan termoelementler yardımıyla 7000 saniye boyunca ölçülmüştür.

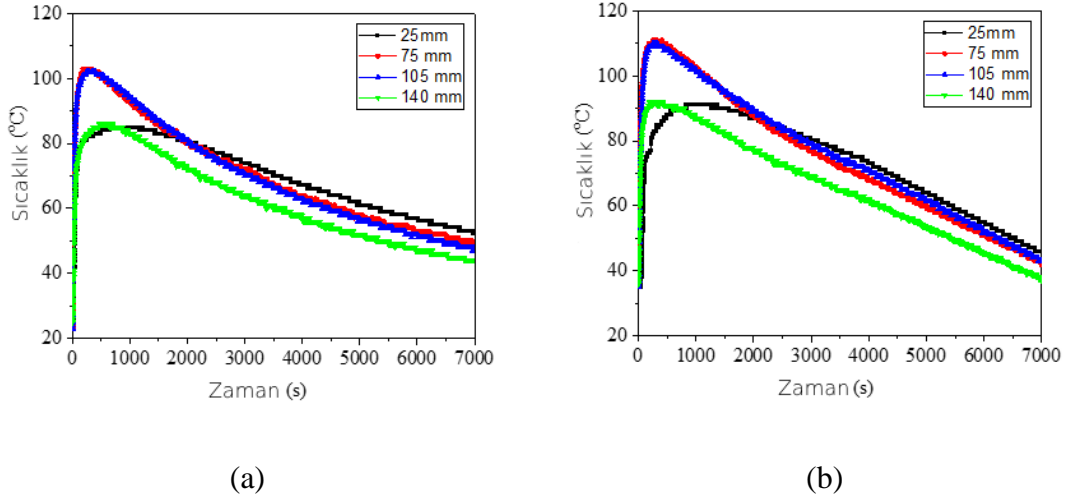
Depolama malzemelerinin mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss AG/Evo 40) kullanılarak incelendi ve termal iletkenlik, Hot Disk TPS (TPS500S) ile ölçüldü.

BÖLÜM III

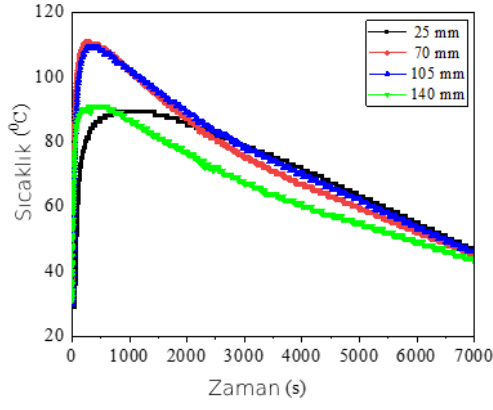
SONUÇ VE ÖNERİLER

3.1 Kinetik Performans

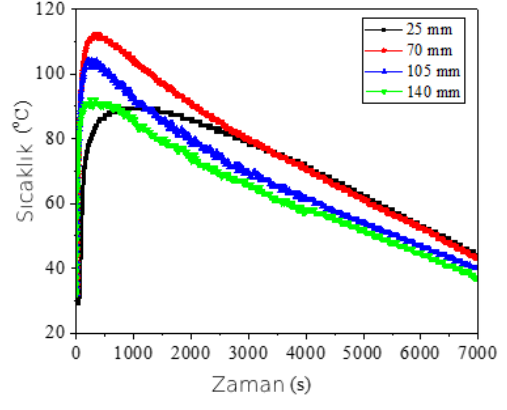
Çalışma kapsamında, geliştirilen ENG katkılı ve Cu kaplı LaNi_5 karışımı toz şeklinin yanı sıra pelet haline de getirilerek metal hidrür reaktörde bir dizi hidrojen şarj/deşarj işlemine maruz bırakılarak hidrojen depolama malzemeleri deneysel olarak incelenmiştir. Reaktörün z-ekseni üzerindeki 4 farklı noktadan 5., 10., 15. ve 20. döngüler esnasında gelişen sıcaklık değişimleri gözlemlenmiştir. Reaktör içindeki 10 bar şarj basıncı altında z yönünde ölçülen sıcaklık gelişimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ısının merkezde daha fazla olduğu, merkezden cidara doğru geldikçe azaldığı görülmektedir. Maksimum sıcaklık eğrilerinin $z=70$ ve 105 mm noktalarında olduğu görülmektedir. Bu durumun reaktörde oluşan ısının bu noktalardan yeterince uzaklaştırılmamasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Hızlı ekzotermik reaksiyonlar sonucunda ilk 100 saniyede çok hızlı bir reaksiyon meydana gelmiş, daha sonra reaksiyonlar yavaşlamaya başlayınca azalmıştır.



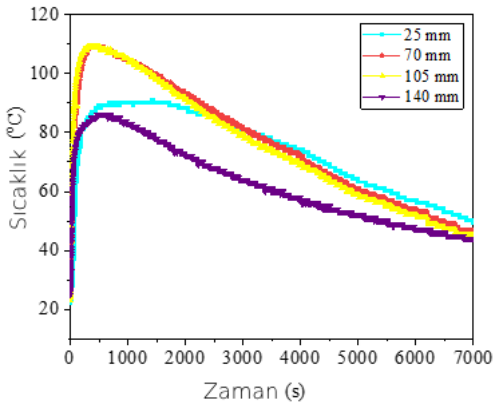
Şekil 3.1. Sırasıyla pelet ve tozla doldurulmuş reaktörlerde ölçülen sıcaklık değişimi (10 bar basınç altında): (a, e) 5. döngü (b, f) 10. döngü (c, g) 15. döngü (d, h) 20. döngü



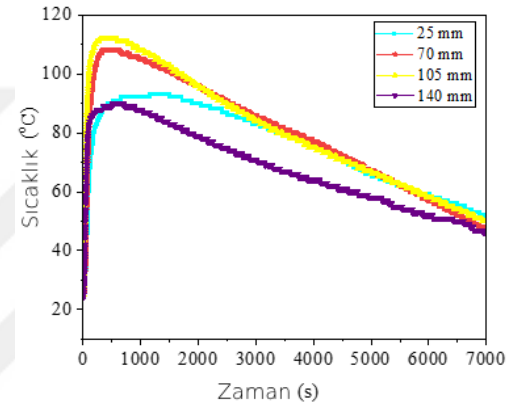
(c)



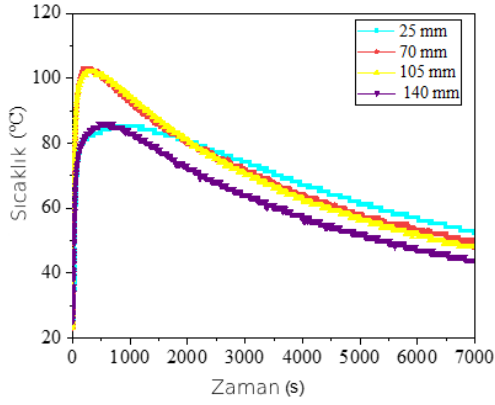
(d)



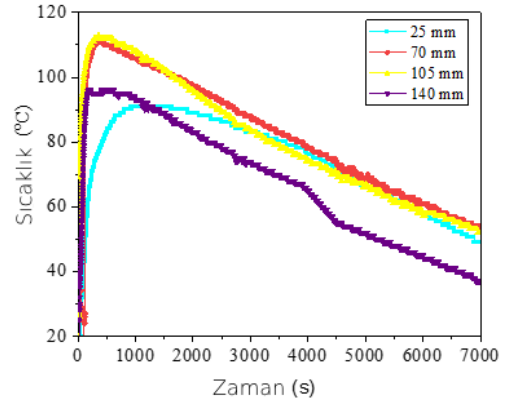
(e)



(f)



(g)



(h)

Şekil 3.1. (Devam) Sırasıyla pelet ve tozla doldurulmuş reaktörlerde ölçülen sıcaklık değişimi (10 bar basınç altında): (a, e) 5. döngü (b, f) 10. döngü (c, g) 15. döngü (d, h) 20. döngü

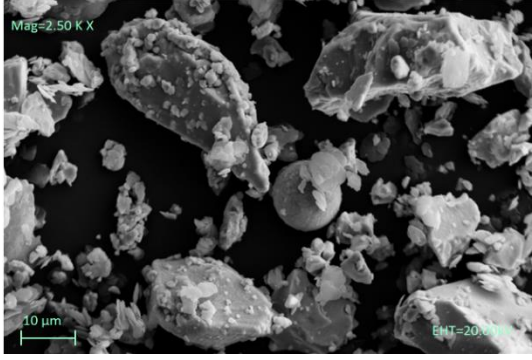
LaNi₅, ENG ve Cu malzemelerinin birleştirilmesi, ısı transferinin artmasına, hidrojen şarj süresinin azalmasına ve kararlı deşarj sürelerinin önemli ölçüde artmasına neden oldu. Bu gelişmeler metal hidrür reaktörünün hem verimliliğinin artırılmasında hem de kullanılabilirliğinin optimize edilmesinde önemli rol oynamaktadır. LaNi₅'in termal iletkenliği 1,2 Wm⁻¹K⁻¹ olarak ölçüldü. Ancak ENG ve Cu malzemelerinin kullanımıyla geliştirilen peletlerin ısı iletkenliği önemli ölçüde artarak ısı iletkenliği yaklaşık 3,5 kat arttı. Peletlerin termal iletkenlik katsayılarındaki bu önemli artış, malzeme içindeki ısı transfer proseslerinin kolaylaştırılmasında artan verimliliğin göstergesidir.

3.2 Depolama miktarları

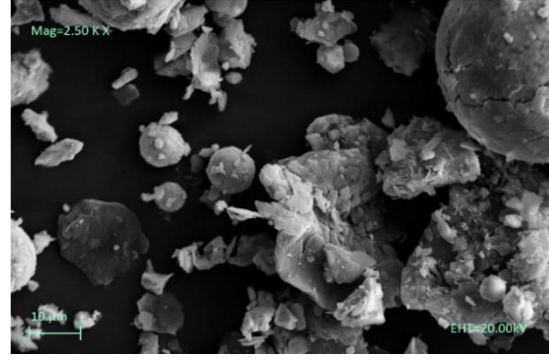
Toz malzemede 5., 10., 15. ve 20. şarj/deşarj döngülerinin ardından depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 5,78 g, 7,20 g, 5,18 g ve 3,34 g olarak ölçüldü. Pelet formundaki malzemede ise 5., 10., 15. ve 20. şarj/deşarj döngüleri sonrası sırasıyla 8,60 gr, 9,93 gr, 7,25 gr ve 5,21 gr hidrojen depolandığı belirlendi. Aktivasyon işlemi 10 şarj/deşarj döngüsünden sonra tam olarak gerçekleşti ve özellikle pelet formunun, toz forma kıyasla 10. şarj/deşarj döngüsünden sonra daha yüksek miktarda hidrojen depoladığı ölçüldü. Bu bulgular, Cu-LaNi₅-ENG hidrojen depolama materyalinde hidrojen depolama özelliklerini optimize etmede peletlemenin önemini ortaya çıkardı. Optimize edilmiş peletler, yüksek termal iletkenlik, azaltılmış hidrojen absorpsiyon süresi ve artırılmış kararlı desorpsiyon süresi, metal hidrür reaktörünün verimliliğine ve performansına önemli ölçüde katkıda bulundu.

3.3 Malzemenin SEM görüntüleri

Peletlenmiş depolama numunesinin SEM görüntüleri Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Döngüler sonucunda depolama malzemesinde hacimsel genişleme gözlenmiştir. Peletler hidrojen şarjı sırasında genişledi. 5. döngüden sonra peletler dağılarak toz haline getirilmiştir (Şekil 3.3). Döngüler sonucunda depolama malzemesinin rengi giderek koyulaşmıştır.



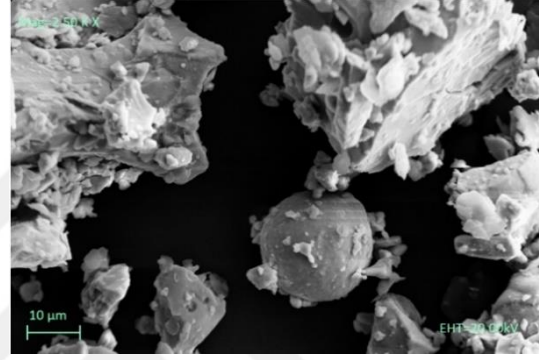
(a)



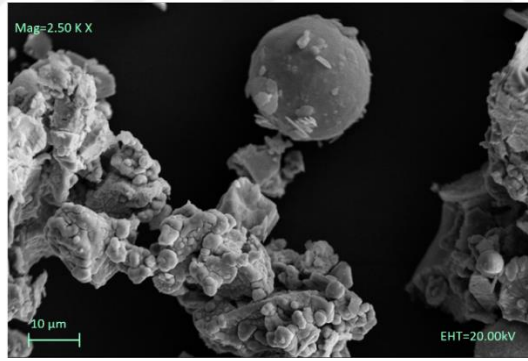
(b)



(c)

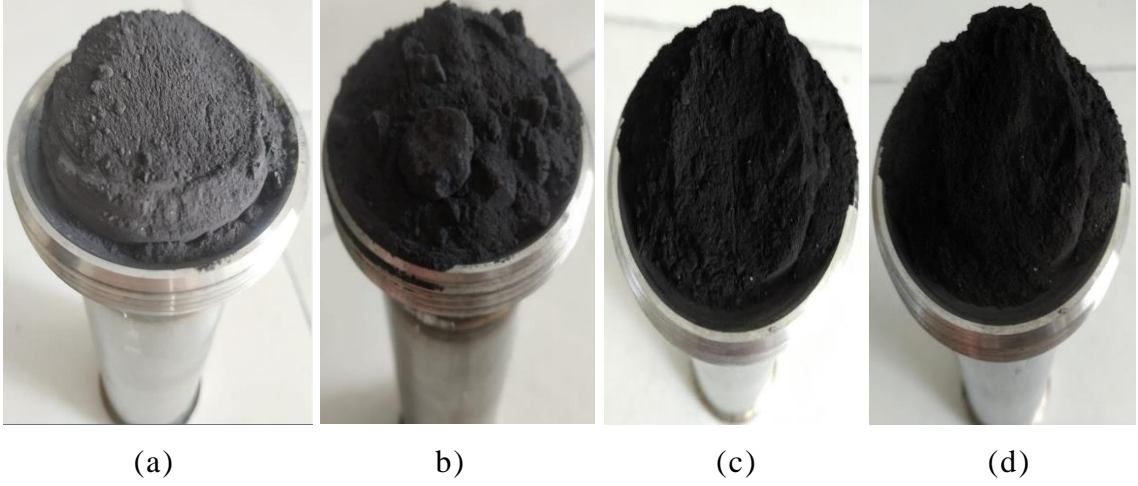


(d)



(e)

Şekil 3.2. Optimize edilmiş karışımın (ENG-Cu-LaNi₅) pelet depolama malzemesinin SEM görüntüleri: (a) deneyden önce (b) 5. döngüden sonra (c) 10. döngüden sonra (d) 15. döngüden sonra (e) 20. döngüden sonra



Şekil 3.3. Malzemenin çekilen fotoğrafları: (a) 5. döngüden sonra (b) 10. döngüden sonra (c) 15. döngüden sonra (d) 20. döngüden sonra

3.4 Sonuçların özeti ve öneriler

Elde edilen önemli verileri şu şekilde sıralayabiliriz;

- ✓ Saf LaNi_5 malzemesinin termal iletkenliği $1,2\text{W/mK}$ olarak ölçülmüştür.
- ✓ Optimize edilen depolama malzemesinin termal özellikleri yaklaşık % 300-350 iyileştirilmiştir. Bakır kaplama ve ENG ilavesi ile hidrojen şarj süresi önemli ölçüde azalmıştır.
- ✓ Toz malzemede 5., 10., 15. ve 20. şarj/deşarj döngülerinin ardından depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 5,78 g, 7,20 g, 5,18 g ve 3,34 g olarak ölçülmüştür.
- ✓ Peletler 5., 10., 15. ve 20. şarj/deşarj döngüleri sonrası sırasıyla 8,60 gr, 9,93 gr, 7,25 gr ve 5,21 gr hidrojen depolamıştır.
- ✓ Aynı miktarda pelet formundaki malzeme toz malzemeye kıyasla genel olarak ortalama %40'nın üzerinde daha fazla hidrojen depolamıştır.
- ✓ Pelet formundaki malzeme, döngü sayısı arttıkça gerçekleşen hidrojen depolama kapasitesi kayıpları göz önüne alındığında toz malzemeye göre daha iyi bir performans sergilemiştir.

Bu çalışmaya konu olan hidrojen depolama malzemelerinin pratik uygulamalarda kendine yer edinip yaygınlaşabilmesi için aşağıda bazı tavsiyeler sunulmuştur:

- ✓ Hidrojenasyon/dehidrojenasyon işlemleri esnasında oluşan genişlemelere bağlı gerilme durumlarını deneysel ve sayısal olarak ele alan çalışmalar yapıp, optimize edilen malzemelerin sürekli kullanımda reaktör yapısında oluşturacağı etkiler güvenlik ve uzun ömürlülük bakımından araştırılabilir.
- ✓ Optimize edilen malzemelerin uzun vadeli (1000 ve üzeri şarj/deşarj döngüsü) kullanımda uğrayacağı degradasyon (depolama kapasitesi, termal iletkenlik, yapısal bütünlük vb. niteliklerinde) araştırılabilir.
- ✓ Optimize edilen malzemelerin endüstriyel düzeyde uygulanabilirliği incelenebilir ve maliyet-etkinlik analizleri yapılabilir.
- ✓ Toplam ısıl direnç azalacak şekilde reaktör tasarımı optimize edilerek, hidrojen şarj/deşarj süreleri düşürülebilir.

KAYNAKLAR

Anbarasu, S., Muthukumar, P., and Mishra, S. C., “Tests on $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes – Part A: Absorption process”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 3342-3351, 2014.

Anbarasu, S., Muthukumar, P., and Mishra, S. C., “Tests on $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes – Part B: Desorption process”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 4966-4972, 2014.

Anbarasu, S., Muthukumar, P., and Mishra, S. C., “Thermal modeling of $\text{LmNi}_{4.91}\text{Sn}_{0.15}$ based solid state hydrogen storage device with embedded cooling tubes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36), 15549-15562, 2014.

Asakuma, Y., Miyauchi, S., Yamamoto, T., Aoki, H., and Miura, T., “Homogenization method for effective thermal conductivity of metal hydride bed”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 209-216, 2004.

Askri, F., Jemni, A., and Nasrallah, S. B., “Prediction of transient heat and mass transfer in a closed metal-hydrogen reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 195-208, 2004.

Atalmis, G., Demiralp, M., Yelegen, N., and Kaplan, Y., “The effect of copper coated metal hydride at different ratios on the reaction kinetics”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 23067-23076, 2023.

Atalmis, G., Sattarkhanov, K., Demiralp, M., and Kaplan, Y., “The effect of expanded natural graphite added at different ratios of metal hydride on hydrogen storage amount and reaction kinetics”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 256-265, 2024.

Bao, Z., Yan, D., Zhu, Z., and Wu, D., “Performance investigation of metal hydride reactors adopting multilayer bed with graded content of expanded natural graphite for thermochemical heat storage”, *Applied Thermal Engineering*, 188, 116602, 2021.

Bhattacharyya, R., and Mohan, S., “Solid state storage of hydrogen and its isotopes: An engineering overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 872-883, 2015.

Bürger, I., Dieterich, M., Pohlmann, C., Röntzsch, L., and Linder, M., “Standardized hydrogen storage module with high utilization factor based on metal hydride-graphite composites”, *Journal of Power Sources*, 342, 970-979, 2017.

Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M., and Camporeale, S.M., “Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition”, *Energy Conversion and Management*, 251, 114898, 2022.

Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olives, R., and Garrier, S., “Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8589-8596, 2009.

Cipriani, G., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., and Galluzzo, G. R., “Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15), 8482-8494, 2014.

Davids, M. W., Lototsky, M., Malinowski, M., van Schalkwyk, D., Parsons, A., Pasupathi, S., Swanepoel, D., and van Niekerk, T., “Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 29263-29272, 2019.

Delhomme, B., de Rango, P., Marty, P., Bacia, M., Zawilski, B., Raufast, C., Miraglia, S., and Fruchart, D., “Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 9103-9111, 2012.

Demircan, A., Demiralp, M., Kaplan, Y., Mat, M.D., and Veziroglu, T.N., “Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi₅-H₂ reactors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(14), 1437-1446, 2005.

Dhaou, H., Ben Khedher, N., Mellouli, S., Souahlia, A., Askri, F., Jemni, A., and Ben Nasrallah, S., “Improvement of thermal performance of spiral heat exchanger on hydrogen storage by adding copper fins”, *International Journal of Thermal Sciences*, 50, 2536-2542, 2011.

Dhaou, H., Souahlia, A., Mellouli, S., Askri, F., Jemni, A., and Ben Nasrallah, S., “Experimental study of a metal hydride vessel based on a finned spiral heat exchanger”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1674-1680, 2010.

Dosawada, P. S., Sharma, M., Shukla, A. K., and Choudhary, T., “Review on influence of nanomaterials on thermal energy storage methods”, *Materials Today: Proceedings*, 78, 580-593, 2023.

Elmas, U., Bedir, F., and Kayfeci, M., “Computational analysis of hydrogen storage capacity using process parameters for three different metal hydride materials”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

Gupta, S., and Sharma, V. K., “Design and analysis of metal hydride reactor embedded with internal copper fins and external water cooling”, *International Journal of Energy Research*, 1-21, 2020.

Hassan, I.A., Ramadan, H.S., Saleh, M.A., and Hissel, D., “Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311, 2021.

Hematpur, H., Abdollahi, R., Rostami, S., Haghighi, M., and Blunt, M. J., “Review of underground hydrogen storage: Concepts and challenges”, *Advances in Geo-Energy Research*, 7(2), 111-131, 2022.

Herbrig, K., Röntzsch, L., Pohlmann, C., Weißgärber, T., and Kieback, B., “Hydrogen storage systems based on hydride–graphite composites: computer simulation and experimental validation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7026-7036, 2013.

Kang, H.-g., Chung, D.-y., Oh, Y. H., Chang, M. H., and Yun, S.-H., “Experimental comparison on heat transfer-enhancing component of metal hydride bed”, *Fusion Engineering and Design*, 2016.

Karmakar, A., Mallik, A., Gupta, N., and Sharma, P., “Studies on 10 kg alloy mass metal hydride based reactor for hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

Kim, K. J., Montoya, B., Razani, A., and Lee, K.-H., “Metal hydride compacts of improved thermal conductivity”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(6), 609-613, 2001.

Kim, S., and Kim, K. J., “Hydrogen storage with annular LaNi₅ metal hydride pellets”, *Advanced Materials Research*, 875-877, 1671-1675, 2014.

Klein, H.-P., and Groll, M., “Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1503-1511, 2004.

Kojima, Y., “Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 18179-18192, 2019.

Kumar, A., Raju, N. N., Muthukumar, P., and Selvan, P. V., “Experimental studies on industrial scale metal hydride based hydrogen storage system with embedded cooling tubes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 13549-13560, 2019.

Le, S. T., Nguyen, T. N., Linforth, S., and Ngo, T. D., “Safety investigation of hydrogen energy storage systems using quantitative risk assessment”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 2861-2875, 2023.

Lee, M., Kim, K. J., Hopkins, R. R., and Gawlik, K., “Thermal conductivity measurements of copper-coated metal hydrides (LaNi₅, Ca_{0.6}Mm_{0.4}Ni₅, and LaNi_{4.75}Al_{0.25}) for use in metal hydride hydrogen compression systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3185-3190, 2009.

Lototskyy, M. V., Davids, M. W., Tolj, I., Klochko, Y. V., Sekhar, B. S., Chidziva, S., Smith, F., Swanepoel, D., and Pollet, B. G., “Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11491-11497, 2015.

Lototskyy, M. V., Tolj, I., Davids, M. W., Klochko, Y. V., Parsons, A., Swanepoel, D., Ehlers, R., Louw, G., van der Westhuizen, B., Smith, F., Pollet, B. G., Sita, C., and Linkov, V., “Metal hydride hydrogen storage and supply systems for electric forklift with low-temperature proton exchange membrane fuel cell power module”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 123-136, 2016.

Lototskyy, M., Tolj, I., Klochko, Y., Davids, M. W., Swanepoel, D., and Linkov, V., “Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.

Madaria, Y., and Kumar, E. A., “Measurement and augmentation of effective thermal conductivity of La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅ hydride bed”, *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 442-451, 2017.

Markman, E., Luzzatto-Shukrun, L., Levy, Y.S., Pri-Bar, I., and Gelbstein, Y., “Effect of additives on hydrogen release reactivity of magnesium hydride composites”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 31381-31394, 2022.

Miocic, J., Heinemann, N., Edlmann, K., Scafidi, J., Molaei, F., and Alcalde, J., “Underground hydrogen storage: a review”, *Geological Society London Special Publications*, 2022.

Mohan, G., Prakash, Maiya, M., and Srinivasa Murthy, S., “The performance simulation of air-cooled hydrogen storage device with plate fins”, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 5(1), 25-34, 2010.

Muthukumar, P., Maiya, M. P., and Murthy, S. S., “Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1569-1581, 2005.

Mutlubaş, H., and Özdemir, Z. Ö., “Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri”, *International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34, 2019.

Nagel, M., Komazaki, Y., and Suda, S., “Effective thermal conductivity of a metal hydride bed augmented with a copper wire matrix”, *Journal of the Less-Common Metals*, 120, 35-43, 1986.

Nguyen, H. Q., and Shabani, B., “Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in fuel cell systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(31), 31699-31726, 2021.

Park, C. S., Jung, K., Jeong, S. U., Kang, K. S., Lee, Y. H., Park, Y. S., and Park, B. H., “Development of hydrogen storage reactor using composite of metal hydride materials with ENG”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 27434-27442, 2020.

Pinjari, S., Bera, T., Kapur, G. S., and Kjeang, E., “The mechanism and sorption kinetic analysis of hydrogen storage at room temperature using acid functionalized carbon nanotubes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 1930-1942, 2023.

Pohlmann, C., Röntzsch, L., Heubner, F., Weißgärber, T., and Kieback, B., “Solid-state hydrogen storage in Hydralloy-graphite composites”, *Journal of Power Sources*, 231, 97-105, 2013.

Pohlmann, C., Röntzsch, L., Kalinichenka, S., Hutsch, T., and Kieback, B., “Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12829-12836, 2010.

Pohlmann, C., Röntzsch, L., Kalinichenka, S., Hutsch, T., Weißgärber, T., and Kieback, B., “Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun Mg₉₀Ni₁₀ flakes and expanded natural graphite”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509S, S625-S628, 2011.

Pohlmann, C., Röntzsch, L., Weißgärber, T., and Kieback, B., “Heat and gas transport properties in pelletized hydride–graphite composites for hydrogen storage applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1685-1691, 2013.

Ravi, S. S., and Aziz, M., “Clean hydrogen for mobility – Quo vadis?”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 20632-20661, 2022.

Rivard, E., Trudeau, M., and Zaghbi, K., “Hydrogen storage for mobility: A review”, *Materials*, 12(12), 1973, 2019.

Rodríguez Sánchez, A., Klein, H.-P., and Groll, M., “Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(5), 515-527, 2003.

Schlapbach, L., and Züttel, A., “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, *Nature*, 414(15), 353-358, 2001.

Singh, A., Maiya, M. P., and Murthy, S. S., “Performance of a solid state hydrogen storage device with finned tube heat exchanger”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

Singh, U. R., and Bhogilla, S., “Performance analysis of LaNi₅ added with expanded natural graphite for hydrogen storage system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 21466-21475, 2023.

Souahlia, A., Dhaou, H., Mellouli, S., Askri, F., Jemni, A., and Ben Nasrallah, S., “Experimental study of metal hydride-based hydrogen storage tank at constant supply pressure”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014.

Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N., and Ward, K. R., “The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system”, *Energy & Environmental Science*, 12, 463-491, 2019.

Weckerle, C., Bürger, I., and Linder, M., “Novel reactor design for metal hydride cooling systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 8063-8074, 2017.

Yan, M., Sun, F., Liu, X., Ye, J., Wang, S., and Jiang, L., “Effects of graphite content and compaction pressure on hydrogen desorption properties of Mg(NH₂)₂-2LiH based tank”, *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 63-67, 2015.

Yang, Y., Mou, X., Zhu, Z., and Bao, Z., “Measurement and analysis of effective thermal conductivity of LaNi₅ and its hydride under different gas atmospheres”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 19467-19477, 2021.

Zhou, H., Ding, Z., Chen, Y.A., Lan, Z.Q., Guo, S.F., Spieckermann, F., Zadorozhnyy, V., Tan, J., Pan, F.S., and Eckert, J., “Enhancement of hydrogen storage properties from amorphous Mg₈₅Ni₅Y₁₀ alloy”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 605, 122167, 2023.

Zhou, L., “Progress and problems in hydrogen storage methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395-408, 2005.

Züttel, A., “Hydrogen storage methods”, *Naturwissenschaften*, 91, 157-172, 2004.

Züttel, A., “Materials for hydrogen storage”, *Materials Today*, 6(9), 24-33, 2003.

ÖZ GEÇMİŞ

..... tarihinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Taşkent'te tamamladı. 2016 yılında girdiği Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2020'de mezun oldu. 2021 yılından bu yana Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans çalışmalarını sürdürmektedir.



TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN YAYINLAR

Bu tez çalışmasından, 2 (iki) adet uluslararası makale ile 2 (iki) adet ulusal bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Atalmis, G., Sattarkhanov, K., Demiralp, M., and Kaplan, Y., “The effect of expanded natural graphite added at different ratios of metal hydride on hydrogen storage amount and reaction kinetics”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 256-265, 2024.

Atalmis, G., Sattarkhanov, K., Kaplan, R.N., Demiralp, M., and Kaplan, Y., “The effect of powder and pellet forms of added metal hydride materials on reaction kinetics and storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 75, 98-105, 2024.

Atalmis G., Sattarkhanov K., Kaplan R.N., and Kaplan Y., “ENG (Genişletilmiş Doğal Grafit) Malzemesinin Hidrojen Depolamaya Etkisi”, *Ulusal Umuh Bilmes*, 16-18 December 2022.

Sattarkhanov K., Atalmis G., and Kaplan Y., “Kompleks Hidrürlerin Hidrojenasyon Özelliklerinin İyileştirilmesi”, *Ulusal Umuh Bilmes*, 16-18 December 2022.

