



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

METAL HİDRÜR REAKTÖRLERİN MİKRO ÖLÇEKTE MODELLENMESİ

RÜVEYDA NUR KAPLAN

ARALIK 2023



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

METAL HİDRÜR REAKTÖRLERİN MİKRO ÖLÇEKTE MODELLENMESİ

RÜVEYDA NUR KAPLAN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK

Aralık 2023

**Rüveyda Nur KAPLAN** tarafından **Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK** danışmanlığında hazırlanan “**Metal Hidrür Reaktörlerin Mikro Ölçekte Modellenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Selahattin Çelik  
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Serkan Toros  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Bora Timurkutluk  
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.

Rüveyda Nur KAPLAN

## ÖZET

### METAL HİDRÜR REAKTÖRLERİN MİKRO ÖLÇEKTE MODELLENMESİ

KAPLAN, Rüveyda Nur  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK

Aralık 2023, 48 sayfa

Bu tezin temel amacı, metal hidrür reaktörlerde mikro ölçekte bir matematiksel modelin geliştirilmesidir. Bu model, metal hidrür reaktörlerde hidrojen depolama malzemelerinin termal iletkenliklerini iyileştirmek ve depolama yeteneklerini artıran, kinetiğini açıklayan bir modelin oluşturulması, simülasyonu ve doğrulanmasından oluşmuştur. İlk olarak, hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan  $\text{LaNi}_5$  tozlarının bakır kaplama kalınlıkları 0,8-1,4  $\mu\text{m}$  aralığında Digimat yazılımı yardımıyla oluşturulmuş ve davranışını simüle etmek için COMSOL'da üç boyutlu bir model oluşturulmuştur. Daha sonra  $\text{LaNi}_5$  tozlarına %1, %5, %10 ve %20 oranlarda genişletilmiş grafit (ENG) eklenerek Digimat yazılımı yardımı ile geometrik yapı oluşturulmuş ve COMSOL yardımıyla çözülmüştür. Geliştirilen mikro modeller, hidrojeni şarj eden metal alaşımının kütle korunumu, gözenekli ortamda Darcy akışı ve hidrojen şarj işlemleri için ekzotermik reaksiyonla ısı üretimi dikkate alınarak formüle edilmiş, sayısal olarak çözülmüş ve deneysel olarak doğrulanmıştır. Bakır kaplama kalınlığı 1,2  $\mu\text{m}$  ve ENG katkı oranı %5 olarak optimize edilmiş olup hidrojen depolama malzemesinin termal iletkenliği %350 civarında artırılmıştır. Depolama işlemleri sonucunda  $\text{LaNi}_5$  tozlarının tamamen  $\text{H}_2$  ile bağlandığı da gözlemlenmiştir.

*Anahtar Sözcükler:* Mikro modelleme, Sayısal analiz, Cu kaplı ve ENG katkılı  $\text{LaNi}_5$

## SUMMARY

### MICROSCALE MODELING OF METAL HYDRIDE REACTORS

KAPLAN, Ruveyda Nur

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Bora TIMURKUTLUK

December 2023, 48 pages

The main objective of this thesis is to develop a mathematical model at a micro scale for metal hydride reactors. This model consists of the creation, simulation, and validation of a model that improves the thermal conductivity of hydrogen storage materials in metal hydride reactors and enhances their storage capabilities, describing their kinetics. Initially, the copper coating thicknesses of  $\text{LaNi}_5$  powders used as hydrogen storage material were created using Digimat software in the range of 0.8-1.4  $\mu\text{m}$ , and a three-dimensional model was established in COMSOL to simulate their behavior. Subsequently, geometric structures were formed by adding expanded graphite (ENG) to  $\text{LaNi}_5$  powders at ratios of 1%, 5%, 10%, and 20% using Digimat software, and these structures were solved with the help of COMSOL. The developed micro models, considering the mass conservation of the metal alloy absorbing hydrogen, Darcy flow in a porous medium, and exothermic heat production during hydrogen absorption processes, were formulated, numerically solved, and experimentally verified. The copper coating thickness was optimized at 1.2  $\mu\text{m}$ , and the ENG contribution ratio was optimized at 5%, resulting in approximately a 350% increase in the thermal conductivity of the hydrogen storage material. It was also observed that  $\text{LaNi}_5$  powders were fully bonded with  $\text{H}_2$  after the storage processes.

*Keywords:* Micro modeling, numerical analysis, Cu-coated, and ENG-enhanced  $\text{LaNi}_5$

## ÖN SÖZ

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

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyip bilgisi ve rehberliğiyle tezime değerli katkılarda bulunan kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Serkan TOROS'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca süreç boyunca desteğini esirgemeyen Dr. Gamze ATALMIŞ'a 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 babam Prof. Dr. Yüksel KAPLAN'a, varlıklarından güç aldığım kıymetli annem ve ablama 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 .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER .....	xii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. Hidrojenin Özellikleri .....	1
1.2. Motivasyon .....	3
1.3. Amaç ve Kapsam .....	4
1.4. Tez İçeriği .....	4
BÖLÜM II.....	5
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	5
2.1. Metal Hidrürlerde Hidrojen Şarj Mekanizması .....	8
2.2. Literatür Özeti.....	9
BÖLÜM III .....	19
MATEMATİKSEL MODELLEME .....	19
3.1. Mikro yapı analizlerinin matematiksel modellemesi.....	19
3.1.1. Hidrojen depolama için matematiksel modelleme.....	19
3.1.2. Isı iletim katsayısının belirlenmesinde kullanılan matematiksel modelleme	22
BÖLÜM IV .....	23
SAYISAL ÇÖZÜM, SONUÇLAR VE DENEYSEL DOĞRULAMA.....	23
4.1. Mikro Modelleme Çalışmaları.....	23
4.1.1. LaNi <sub>5</sub> tozlarının sentetik olarak üretilmesi .....	23
4.1.2. Sayısal çözüm .....	26
4.2 Sayısal Sonuçlar.....	30
4.2.1. Bakır kaplama analiz sonuçları.....	30

4.2.2. ENG katkılı LaNi <sub>5</sub> .....	33
BÖLÜM V .....	38
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	38
KAYNAKLAR .....	39
ÖZGEÇMİŞ .....	48
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER .....	49



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri (engineeringtoolbox.com, Anonim, 31 Mayıs 2023).....	2
Çizelge 1.2. Yaygın olarak kullanılan yakıtların ısı değerleri (Bossel, 2003).....	3
Çizelge 2.1. Hidrojen depolama malzemelerinin sınıflandırılması (Tliha vd. 2014). ....	10
Çizelge 4.1. Model parametreleri .....	27



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hidrojen depolamada yaygın olarak kullanılan hidrürler ve ağırlıkça hidrojen yüzdeleri veren periyodik çizelge (Hapçı, 2015). .....	5
Şekil 2.2. Metal hidrürlerin diğer depolama sistemleriyle karşılaştırılması (Schlapbach ve Züttel, 2001). .....	7
Şekil 2.3. Hidrojenin depolanırken geçirdiği moleküler süreçler (David, 2005). .....	9
Şekil 2.4. Reaktörlerin kesit görünüşleri (a) T1 reaktörü (b) T2 reaktörü (Souahlia vd., 2011). .....	12
Şekil 2.5. Metal hidrür reaktörün kesit görüntüsü (Dhaou vd., 2010). .....	13
Şekil 2.6. Metal hidrür reaktörün genel görünüşü (Busque vd., 2018). .....	14
Şekil 2.7. Metal hidrür reaktörün (a) kesit görünüşü, (b) üretimi tamamlanmış hali (Davids vd., 2019). .....	15
Şekil 2.8. Metal hidrür reaktörlerin geometrik konfigürasyonlarının yüzdesi ve genel görünümü (Dong vd. 2022). .....	15
Şekil 2.9. Bakır kaplı gözenek metal hidrür peletlerin fotoğrafı (Kim vd., 2008). .....	17
Şekil 4.1. Digimat ile $LaNi_5$ tozlarının tanımlanması. ....	23
Şekil 4.2. Sentetik olarak üretilen mikroyapı .....	24
Şekil 4.3. Kaplama yüzeylerinin tanımlandığı Digimat arayüzü. ....	24
Şekil 4.4. $LaNi_5$ toz tanelerinin ağ yapısı .....	25
Şekil 4.5. $H_2$ 'nin ağ yapısı .....	25
Şekil 4.6. Analizlerde kullanılan Parametreler ve Denklemler .....	26
Şekil 4.7. Analizlerde kullanılan fiziklerin yer aldığı model penceresi. ....	28
Şekil 4.8. Analizlerde kullanılan fiziklerin detay görünüşü .....	29
Şekil 4.9. $LaNi_5$ tozlarının depoladığı $H_2$ 'nin zamanla değişimi. ....	30
Şekil 4.10. Oluşturulan mikroyapıdaki $LaNi_5$ tozlarındaki ortalama sıcaklığı. ....	31
Şekil 4.11. $LaNi_5$ tozlarının yoğunluğunun değişimi .....	31
Şekil 4.12. $LaNi_5$ tozlarının sıcaklığının değişimi .....	32
Şekil 4.13. $H_2$ 'nin kaplama kalınlığına bağlı olarak depolanma miktarının zamanla değişimi. ....	33
Şekil 4.14. LFA test sistem modelleme görüntüsü .....	34
Şekil 4.15. Parçaya uygulanan ısı girdisi .....	34

Şekil 4.16. Farklı zamanlardaki sıcaklık dağılımları .....	35
Şekil 4.17. Sıcaklık dağılımlarının zamanla değişimi .....	36
Şekil 4.18. Farklı ENG katkı oranlarına bağlı olarak ısı iletim katsayısının değişimi ...	37



## SİMGELER

Simgeler	Açıklama
$C_a$	Absorpsiyon hızı sabiti
$C_d$	Desorpsiyon hızı sabiti
$C_{pg}$	Hidrojen ısı kapasitesi
$C_{ps}$	Metal ısı kapasitesi
$D$	Difüzyon katsayısı
$E_a$	Absorpsiyon için aktivasyon enerjisi
$E_d$	Desorpsiyon için aktivasyon enerjisi
$F$	Acustik Hacim Kuvveti
$k_{eff}$	Efektif termal iletkenlik
$k_g$	Hidrojen gazının termal iletkenliği
$k_s$	Metalin termal iletkenliği
$K$	viskoz gerilme tensörünü
$M_g$	Hidrojen molekül ağırlığı
$P_g$	Hidrojenin basıncı
$R$	İdeal gaz sabiti
$S_m$	Depolanan/salınan hidrojen miktarı
$S_t$	Enerji kaynağı
$\Delta H$	Reaksiyon entalpisi
$\Delta S$	Reaksiyon entropisi
$\mu$	Hidrojen gazının dinamik viskozitesi
$\rho_{emp}$	Hidrojen metal yoğunluğu
$\rho_{sat}$	Doymuş metal hidrür
$P$	Yoğunluk
$P$	Basınç
$T$	Sıcaklık
$k$	Termal iletkenlik katsayısı
$\kappa$	Geçirgenlik
$\varepsilon$	Gözeneklilik

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

Sanayi devrimiyle birlikte insanlık, fosil yakıtlardan elde edilen bol, ucuz ve uygun kaynaklara bağımlı olmuştur. Bu bağımlılık artan küresel enerji talepleri ile birlikte hızla artmaktadır. Bunun sonucunda ortaya çıkan sera gazları salınımı, küresel ısınma ve iklim değişiklikleri bizi enerjiyi nasıl ürettiğimizi ve kullandığımızı güncellemeye zorlamıştır. Temiz ve yaşanabilir bir dünya hedeflerine ulaşmak için karbon emisyonlarının azaltılması gerekmektedir. Bu kapsamda hidrojen, günümüzün en çok ilgi duyulan temiz enerji kaynaklarından biri olarak dikkat çekmektedir. Hidrojenin üretimi, lojistiği, depolanması ve kullanımı ile ilgili literatürde yer alan yoğun çalışmaların yanı sıra gelişmiş ülkeler hidrojen yol haritalarını ve hedeflerini açıklamakta ve hidrojen ekonomisine büyük kaynaklar ayırmaktadır.

Hidrojen, dünyada en çok bulunan ve birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip, çevre dostu, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak geleneksel yakıtlara en iyi alternatiftir (Park vd., 2020). Hidrojenin gaz fazında birim hacim başına düşük enerji yoğunluğuna sahip olması sebebiyle normal koşullarda depolanması büyük hacimler gerektirmektedir. Gaz fazında depolama ile ilgili zorluklar hidrojen enerjisinin yaygınlaşmasının önündeki en büyük engellerden biridir. Bu soruna çözüm olarak sunulan yaklaşımlar arasında yüksek basınçlarda (~700 bar) sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıcaklıklarda (~20 K) sıvı fazda depolama ön plana çıkmaktadır. Ancak bu yöntemlerin her ikisi de yüksek basınçların veya kriyojenik sıcaklıkların korunması zorunluluğu nedeniyle ek maliyetler gerektirmektedir (Deng vd., 2006). Bir diğer yaygın hidrojen depolama metodu ise metal hidrürlerdir. Metallerde hidrojenin depolanma işlemi belirli bir besleme basıncında ve oda sıcaklığında veya daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Depolanan hidrojen, yüksek bir sıcaklığa veya deşarj basıncı farkına maruz kalana kadar hidrür yapıda kalmaktadır.

### 1.1. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir ve H sembolü ile gösterilmektedir. Atom numarası 1 ve standart atom ağırlığı 1,008 g olan hidrojen,

periyodik tablodaki en hafif elementtir. Ayrıca evrende en çok bulunan element olan hidrojen, aynı zamanda temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Standart sıcaklık ve basınçta hidrojen, moleküler formülü  $H_2$  olan renksiz, kokusuz, tatsız, metalik olmayan, yüksek derecede yanıcı iki atomlu bir gazdır. Hidrojen, metalik olmayan elementlerin çoğuyla kolayca kovalent bileşikler oluşturduğu için dünya üzerindeki hidrojenin çoğu su veya organik bileşikler gibi moleküler formlarda bulunmaktadır.

Hidrojen gazı, yenilenebilir olması, yanma sırasında sera gazı yaymaması, birim ağırlık başına büyük miktarlarda enerji açığa çıkarması ve yakıt pilleri tarafından kolayca elektriğe dönüştürülmesi gibi nedenlerle geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Hidrojenin kimyasal ve fiziksel özellikleri (engineeringtoolbox.com, Anonim, 31 Mayıs 2023).

Moleküler Ağırlık (g/mol)	2,016
Özgül Hacim ( $m^3/kg$ )	12,1
Atmosfer basıncında sıvı yoğunluğu ( $kg/m^3$ )	71,0
Gaz cinsinden ses hızı (m/s)	1315
Özgül Isı Oranı $-C_p/C_v$	1,405
Gaz sabiti - R - ( $J/kg \text{ } ^\circ C$ )	4126
Isı İletkenliği ( $W/m \text{ } ^\circ C$ )	0,182
Kaynama Noktası - doygunluk basıncı 14.7 psia ve 760 mm Hg - (K)	20,4
Kaynama Noktasında Buharlaştırmanın Gizli Isısı ( $J/kg$ )	447000
Donma veya Erime Noktası (1 atm) ( $^\circ C$ )	-259,1
Kritik Sıcaklık ( $^\circ C$ )	-240,0
Kritik Hacim ( $m^3/kg$ )	0,033
Yanma ısısı ( $kJ/kg$ )	144000
Yanıcı	Evet

Hidrojen bilinen yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olup yaygın olarak kullanılan yakıtların ısıl değerleri Çizelge 1.2’ de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Yaygın olarak kullanılan yakıtların ısı değerleri (Bossel, 2003).

Yakıt	Üst ısı değer (MJ/kg)	Alt ısı değer (MJ/kg)
Hidrojen	141,9	120,1
Benzin	46,7	42,5
Dizel	45,9	43
Metan	55,5	50,1

## 1.2. Motivasyon

Günümüzde enerji konusundaki en büyük problemler; artan nüfus ve gelişen teknolojiyle enerji talebindeki büyüme, söz konusu ihtiyacı karşılamak için daha fazla fosil yakıt tüketimi ve bunun sonucunda doğamızda geri dönüşü olmayan etkilerin ortaya çıkması olarak sıralanabilir. Fosil kökenli yakıtlardan yeni, temiz ve yenilenebilir kaynaklara geçiş zorunlu olmakla birlikte bu kapsamda en büyük potansiyele sahip olarak değerlendirilen hidrojen enerji teknolojilerinde halen maliyet ve depolama sorunları bulunmaktadır.

Hidrojen konseyi tarafından, küresel ısınmanın 2 °C ile sınırlanması gerekliliğini açıklanmıştır (Anonim, [hydrogencouncil.com](https://hydrogencouncil.com), 7 Mayıs 2023). Ayrıca 2015'te %23 olan yenilenebilir enerji payını 2050'de %68'e çıkarılması hedeflerini ortaya koymuşlardır. AB ve G-8 ülkeleri, daha etkin iklim politikaları konusunda anlaşmışlardır. Bu anlaşma ile 2050 yılına kadar CO<sub>2</sub> emisyonlarını %50 oranında azaltma kararı alınmıştır. Bunun gerçekleşebilmesi ve sera gazı emisyonlarının azaltılabilmesi için hidrojen üretimi, depolanması ve yakıt hücreleri üzerine büyük destekler verilmektedir. Ülkemizde bu konuda önemli adımlar atarak *Türkiye Hidrojen Teknolojileri Stratejisi ve Yol Haritasını* ortaya koymuştur. Bu doğrultuda; bu çalışmanın temel motivasyonu; düşük basınç ve sıcaklıklarda güvenli hidrojen şarj/deşarj sunabilen ve yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olan metal hidrür reaktörlerle gerçekleştirilecek deneysel ve sayısal çalışmalar ile hidrojen depolama özelliklerini iyileştirerek farklı alanlarda uygulamasına katkıda bulunmaktadır.

### 1.3. Amaç ve Kapsam

Son yıllarda fosil yakıtlarla çalışan ve ilgili çevre problemlerinin en büyük sorumlularından biri olan içten yanmalı araçlara alternatif olarak yakıt hücreleri ile çalışan hidrojenli taşıtlar ivmelenerek artmaktadır. Yakıt pillerinin sağlaması gereken güç, özellikle taşıt uygulamalarında her an değişebilmektedir. Özellikle araç ilk çalıştığında ya da durdurulduğunda sistemden çekilen gücün zamana göre değişimi azami değerlere ulaşmaktadır. Bu ve benzeri mobil uygulamalardaki zamana bağlı hidrojen değişimlerini karşılayabilmede metal hidrürler ön plana çıkmaktadır. Fakat metal hidrür sisteminin söz konusu tepkilere daha hızlı cevap verebilmesi için hidrojen depolama malzemelerinin depolama yeteneklerinin ve termal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu tez çalışmaları kapsamında:

- a) Yüksek hidrojen depolama ile ön plana çıkan  $\text{LaNi}_5$  ana malzemesinin; depolama kalitesinin artırılması ve şarj/deşarj sürelerinin termal iletkenliğinin iyileştirilmesi için bakırla kaplanması ve genişletilmiş doğal grafit (ENG) ile katkılanması,
- b) Bakır kaplama kalınlığının ve ENG katkı oranının sentetik mikro yapılar üzerinde mikro ölçekte etkilerinin incelenmesi ve optimizasyonu,
- c) Deneysel doğrulama çalışmaları ile modelin ve yöntemin test edilmesi amaçlanmıştır.

### 1.4. Tez İçeriği

Bu tez çalışması beş bölümden oluşmaktadır. Bölüm I'de, çalışmaya giriş yapılmış ve çalışmanın amacı ile hedefleri dikkate alınarak gerçekleştirilen çalışmalar açıklanmıştır. Bölüm II'de, metal hidrür reaktörlerdeki hidrojen şarj mekanizması açıklanmış olup detaylı bir literatür araştırması yapılmıştır. Bölüm III'te, geliştirilen matematiksel modelleme detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bölüm IV'te, sayısal çözüm, elde edilen sonuçlar ve deneysel doğrulama verileri sunulmuştur. Bölüm V'te ise sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

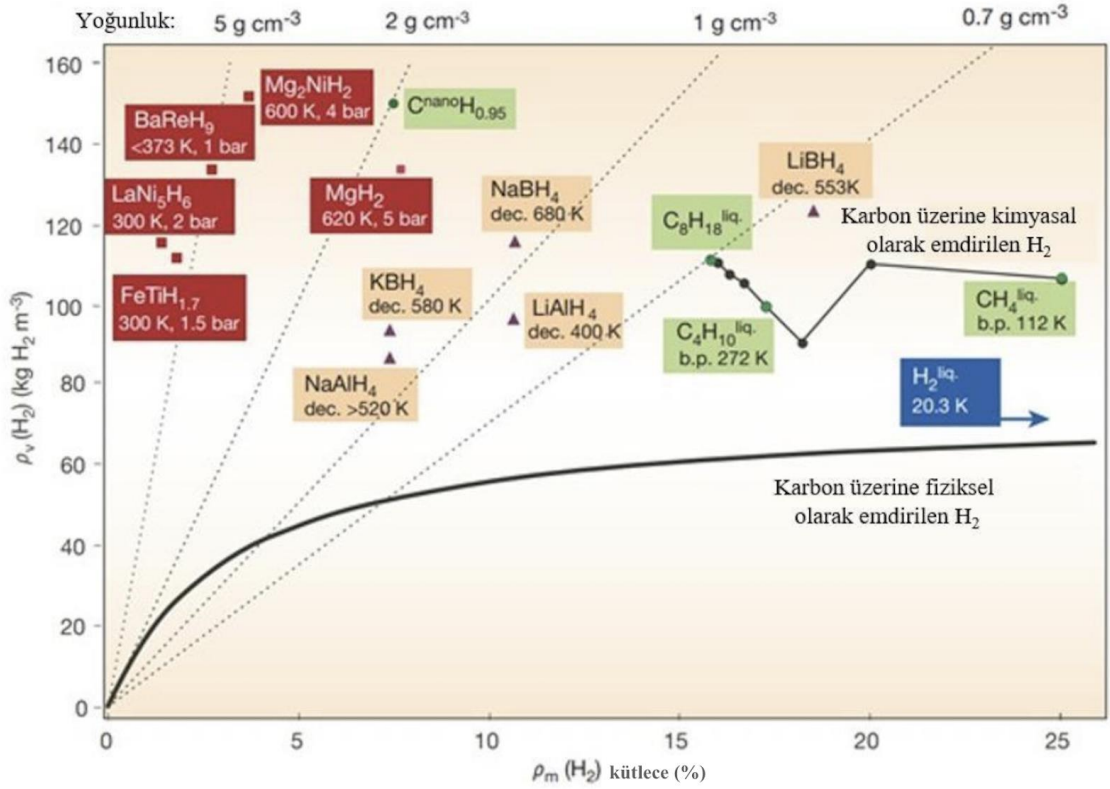


yüzeyine yaklaşması, burada hidrojenin kimyasal reaksiyonla hidrojen atomlarına ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile açıklanabilir (Hapçı, 2015).

Hidrojenin metalle şarj/deşarj işlemleri Denklem (1)'de gösterilmiştir. Burada M ve H sırasıyla metali ve hidrojeni temsil etmektedir. x katsayı olup  $\Delta H$  ise reaksiyon entalpisini simgelemektedir. Hidrojenin şarj vedeşarj işlemleri esnasında sırasıyla ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Metal hidrürlerin diğer depolama sistemleriyle karşılaştırılması Şekil 2.2'de verilmiştir. Depolama sistemlerinde depolanan hidrojen miktarını, birim kütle (%) ile birim hacim ( $kg H_2/m^3$ ) olarak karşılaştıran çeşitli metal hidrürlerin, karbon nanotüplerin ve diğer hidrokarbonların karşılaştırılması da aynı grafikte gösterilmektedir (Schlapbach ve Züttel, 2001). Hafif hidrürler dışında, metal hidrürlerin genellikle daha ağır olduğu görülmektedir. Bu nedenle hidrürün ağırlığı esas olarak depolama malzemesindeki metalik elementlerden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla hidrürlerin birçoğunda depolanan hidrojenin kütle yüzdesi, grafiğin sol üst bölgesinde kırmızı ile gösterildiği gibi daha düşük olmaktadır. Sarı ile gösterilen bazı hafif hidrürler ise belirtildiği gibi hidrojeni depolamada daha yüksek kütle yüzdesine sahiptirler. Düşük sıcaklıklar (20 K) gerektiren sıvı hidrojen depolanması, hidrojenin depolanabildiği hafif kompozit tank malzemeleri nedeniyle oldukça yüksek kütle yüzdesine sahip olmaktadır. Bu yüzden birim hacim başına depolanan hidrojen kütlesi için, metaller hidrojeni orta sıcaklık ve basınçlarda depolamak için en iyi seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Bu malzemeler yüksek yoğunluklarının yanı sıra, bakımlarının kolay olması, pratik uygulamaları ve düşük maliyetli hidrojen depolayabilme özellikleriyle iyi bir seçenek haline gelmiştir.



**Şekil 2.2.** Metal hidrürlerin diğer depolama sistemleriyle karşılaştırılması (Schlapbach ve Züttel, 2001).

Hidrojen en küçük molekül ağırlığına sahip olduğu için hidrürlerin kütsel hidrojen depolama yüzdesi çok düşüktür. Fakat kütle/hacim oranı açısından hidrürler mevcut geleneksel depolama teknolojilerinden daha üstündür. Metal hidrürleri taşınabilir ve sabit uygulamalar için uygun bir alternatif haline getiren, makul çalışma koşullarında yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğu ortaya koymalarıdır. Bu anlamda özellikle otomotiv sektörü için hidrürler çok çekici bir alternatiftir.

Hidrür malzemelerinin uygulanabilirliği için sınırlayıcı şartlar genellikle sıcaklık ve basınçla ilgilidir.  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  ve  $\text{ZrV}_2$  gibi farklı hidrür türleri arasında;  $\text{LaNi}_5$  gibi  $\text{AB}_5$  türleri, istenen çalışma sıcaklığı ve basınç aralıklarında hidrojen şarj/deşarj işlemlerinde oldukça kararlı bir yapı sergilemektedir.

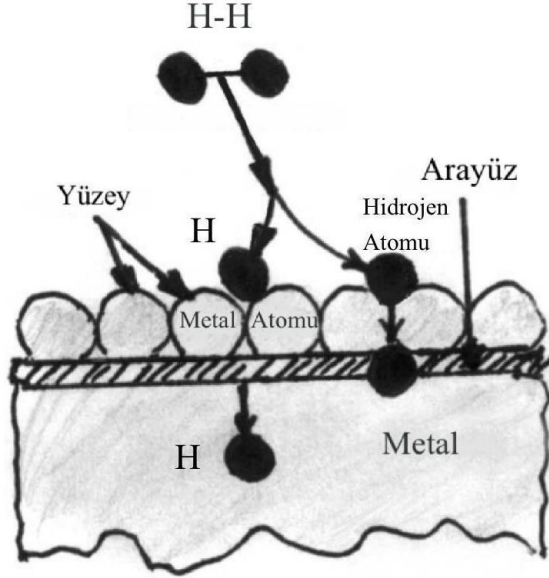
Hidrojenin metallerle şarj vedeşarj işlemleri esnasında ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar meydana gelmektedir. Tersinir olan bu işlemler sırasındaki entalpi değişimi, bir dizi uygulamaya izin vermektedir. Metal hidrürler çok sayıda mühendislik uygulama

alanında kanıtlanmıştır. Bunların bir kısmı ticarileştirilirken, bir kısmı ise henüz araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Bununla birlikte, metal hidrürün pratik sistemlerdeki mühendislik uygulamaları genel olarak; termal sistemler, enerji sistemleri, hidrojen saflaştırma, yarı iletkenler gibi alanlardır. Bu kapsamda termal tahrikli metal hidrür kompresörler (Liv d., 2010), ısı pompası (Brestovic vd., 2018), buzdolabı ve klima sistemi (Ahmed vd., 2003; Varma vd., 2016) gibi metal hidrür entegre sistemler geliştirilmiştir. Yüksek saflıkta hidrojenin gerektiği yarı iletken endüstrisinde hidrojeni saflaştırmak için de metal hidrürler kullanılmaktadır (Fujisawa vd., 2013; Nashchekin vd., 2019). Hidrojenle çalışan Ni-Metal Hidrür piller ticari olarak temin edilebilir hale gelmiştir. Günümüzde yaygınlaşacağı öngörülen metal hidrür reaktörleri kullanan yakıt hücreleri, bu malzemelerin kompakt tasarımda yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle ticari forkliftlerde kullanılmaktadır (Kim, 2012; Capurso vd., 2018). Bu konuya odaklanan Chu vd. (2020) çalışmalarında; yakıt hücresiyle çalışan forklift uygulaması için modüler bir yapıda metal hidrür reaktör geliştirmişlerdir.  $La_{1-x}Ce_xNi_5$  ve grafitten oluşan kompozit, sıkıştırma yöntemiyle üretilmiştir. Hidrojen depolayan malzemeler için kompozitin termofiziksel özelliklerini ölçmüşler ve geliştirilen metal hidrür reaktör ile hidrojen şarj/deşarj performansını incelemişlerdir.

### **2.1. Metal Hidrürlerde Hidrojen Şarj Mekanizması**

Metal hidrürün oluşumu göz önüne alındığında, bir metalin ana kafesinde hidrojenin çözünmesinde birkaç etkileşim söz konusu olmaktadır (Şekil 2.3). İlk olarak, metal yüzeye yaklaşan hidrojen molekülünün etkileşiminde  $E_{fiziksel} \approx 10$  kJ/mol H ile fiziksel tutunmaya yol açan Van der Waal's kuvveti etki etmektedir. Burada tüm moleküllerin yüzeye çarparak tutunmaları, çarpmanın hızına, metalin geometrisine ve çarpışmada yer alan yüzey alanı gibi parametrelere bağlıdır. Fiziksel olarak tutunmuş hidrojen molekülü için denge mesafesi, metal yüzeyden yaklaşık 0.2 nm'dir. Daha sonra molekül, yüzeyde kimyasal olarak absorbe edilen iki H atomuna ayrılmaktadır. Bu aşamada kimyasal bağın enerjisi 30-60 kJ/mol H'dir (Shlapbach, 1992). Aslında, bu alanlar, doymamışlıklarından dolayı, toplu bir alana veya yalnızca bir yüzey alanına kıyasla daha yüksek bir kimyasal potansiyele sahip olup daha büyük bir reaktivite gösterirler. Bir sonraki adımda atomik kimyasal olarak absorbe edilmiş hidrojen, yaklaşık 40 kJ/mol'lük bir aktivasyon bariyerini aşarak yüzeyin altındaki katmanlardan yayılırlar. Daha sonra ise hidrojen,

10 kJ/mol mertebesinde olan başka bir engeli aşarak metalde yayılmaktadır (David, 2005).



Şekil 2.3. Hidrojenin depolanırken geçirdiği moleküler süreçler (David, 2005).

## 2.2. Literatür Özeti

Bir metal hidrür reaktör sistemini tasarlamak ve üretmek için iyi bir modelleme yapmak gerekmektedir. Matematiksel modelleme, hidrojen şarj/deşarj sırasında metal hidrür reaktörü tanımlamak, en iyi performansı belirlemek ve farklı proses parametreleri ile arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için oldukça önemlidir. Literatürde metal hidrür reaktörler üzerine birçok teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır. Teorik çalışmalar kapsamında daha çok iki boyutlu (Jiao, vd. 2021; Lin vd. 2019; Hardy ve Anton 2009; Muthukumar vd. 2012; Busqu vd., 2018; Busqu vd., 2019; Wang, vd. 2014) ve üç boyutlu (Jemni ve Ben Nasrallah, 1995; Bao vd., 2013; Aldas vd., 2002; Garrison, vd. 2012; Chippa, vd. 2018; Sekhar vd. 2015) matematiksel modeller geliştirilmiştir. Metal hidrür reaktörleri üç boyutlu modellemek için iş istasyonuna ve daha fazla süreye ihtiyaç duyulmakta olup iki boyutlu modellerin yapamayacağı etkileri araştırmak için ise üç boyutlu modelleri kullanmak gerekmektedir (Hardy ve Anton, 2009).

Metal hidrür reaktörlerde hidrojen şarj/deşarjı işlemleri üzerine birçok proses parametresi etki etmektedir. Bu parametrelerden sıcaklık, basınç, hidrojen konsantrasyonu ve akış hızının yanı sıra reaktör geometrisi, termal yönetim sistemi ve çalışma koşulları gibi

birçok değişken metal hidrür reaktörlerin performansını oldukça etkilemektedir. Modelin karmaşıklığını ve bilgisayar işlem süresini azaltmak için, varsayımlar ve basitleştirmeler sıklıkla yapılmaktadır. Özellikle metal hidrür reaktörleri ve termal yönetim sistemleri hakkında birçok çalışma bulunmaktadır (Mazzucco, vd., 2014; Yang vd., 2010).

Hidrojen oldukça reaktif bir element olup, birçok doğal element uygun koşullarda hidrojeni absorbe edebilmektedir. Birçok farklı çeşitte metal hidrürler bulunmakla birlikte metal hidrürler genel olarak  $A_xB_y$  yazımı ile gösterilirler. A grubundaki elementler (La, Na, Ca, Mg, Ti, V, Zr ve nadir toprak elementleri) hidrojenle kolayca reaksiyona girmekte ve kararlı hidrürler oluşturarak belirli miktarda ısı açığa çıkarmaktadır. B grubundaki elementler (Cr, Mn, Ni, Co, Fe) ise hidrojen ile reaksiyona girmezler fakat A grubundaki elementlerle alaşım oluşturarak hidrojen şarj/deşarj reaksiyonlarını katalize ederler.

Literatür dikkate alınarak bu çalışmada, gravimetrik yoğunlukları düşük olmasına karşın kolayca aktive edilebilmeleri, hidrojeni oda sıcaklığında ve düşük basınçlarda depolaması gibi özellikleri ile  $AB_5$  tipi metal hidrürlerden ticari potansiyeli yüksek olan  $LaNi_5$  alaşımı tercih edilmiştir. Ayrıca modelleme amacıyla da kullanılan en yaygın hidrojen depolama malzemesinin  $LaNi_5$ 'in olduğu da görülmüştür (Jemni ve Ben Nasrallah, 1995; Kim vd., 2001; Aldas ve ark., 2002; Karmakar vd., 2023).

**Çizelge 2.1.** Hidrojen depolama malzemelerinin sınıflandırılması (Tliha vd. 2014).

Özellikler	$AB_5$	$A_2B$	$AB$	$AB_2$	$AB_3$
Örnek	$LaNi_5$	$Mg_2Ni$	TiFe	$TiMn_2$	$LaNi_3$
Yapısı	Hexagonal	Cubic	Cubic	Hexagonal veya Cubic	Rhombohedral
Hidrür	$LaNi_5H_6$	$Mg_2NiH_4$	$TiFeH_2$	$TiMn_2H_2$	$LaNi_3H_5$
Sıcaklık	Oda Sıcaklığı	~300 °C	Oda Sıcaklığına Yakın	Oda Sıcaklığına Yakın	Oda Sıcaklığına Yakın
Depolama kapasitesi(% wt)	1.43	3.8	1.75	1.7	1.2

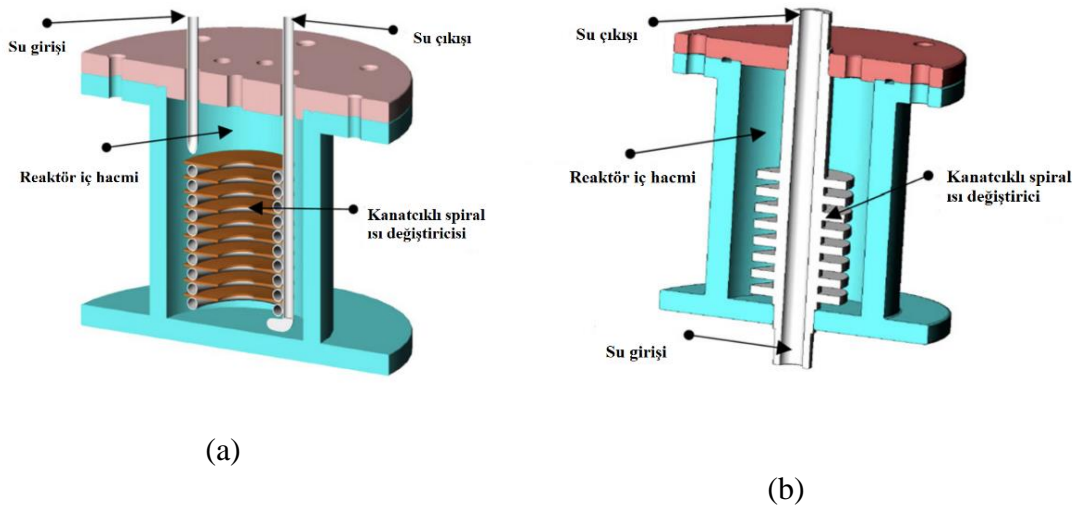
Hidrojen depolama malzemelerinin özellikleri, yapısı, sıcaklığı, hidrojenle oluşturdukları yapı ve depolama kapasiteleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Hidrojen depolama malzemelerini genel olarak  $AB_5$ ,  $A_2B$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$  ve  $AB$  tipi alaşımları şeklinde sınıflandırabilir. Depolama malzemelerinin performansları, depolama özellikleri,

şarj/deşarj durumları ve döngüsel ömür açısından büyük farklılıklar göstermektedir (Tliha vd. 2014).

Hidrojen şarj vedeşarj işlemi sırasıyla ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar gerçekleştiğinden ısı; sistemden uygun şekilde uzaklaştırılmaz ya da sisteme ilave edilemez ise reaksiyon durmakta veya yavaşlamaktadır. Gerekli ısı miktarı, reaksiyonun entalpisi tarafından belirlenmektedir. Reaksiyon kinetiği, ısı transfer hızından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle metal hidrür sistemler için reaktörlerin tasarımında termal yönetimin önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Öte yandan ısı transferinin artırılması, depolama malzemelerinin düşük termal iletkenlik katsayıları nedeniyle metal hidrür depolama sistemi tasarımındaki ana zorluklardan biridir (Bao, 2015). Bu nedenle literatürde metal hidrür reaktörlerde hidrojen şarj/deşarj işlemlerini hızlandırmak için genel olarak ya reaktör tasarımı ya da hidrojen depolama malzemelerinin termal iletkenliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metal hidrür reaktörlerde hidrojen depolama sistem gereksinimleri, yüksek enerji depolama yoğunluğu, hızlı şarj vedeşarj oranları ve döngüsel kararlılıkları ile öne çıkmaktadır (Han vd., 2020). Metal hidrür reaktörünün performansı temel olarak, reaktörün düşük termal iletkenliği ve reaktörün geometrik parametreleri ısı transferi kısıtlamasından etkilenmektedir. Bu nedenle, verimli bir reaktörü tasarlamak, daha hızlı doldurma ve boşaltma hızlarına ulaşmayı ve daha yüksek bir ağırlık oranına (metal hidrür kütlesi/boş reaktör kütlesi) ulaşmayı amaçlamalıdır.

Metal hidrür reaktörler genellikle paslanmaz çeliklerden ve alüminyum malzemelerden üretilmektedir. Yüksek basınçlı tanklarda paslanmaz çelikte "hidrojen kırılabilirliği" fenomeni nedeniyle her seri paslanmaz çelik hidrojen ile birlikte kullanıma uygun olmamaktadır. Brück vd. (2018), hidrojen kırılabilirliğinin baskın süreçlerini, yorulma ve çatlak büyüme hızı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Daha sonra döngüsel yükleme koşullarıyla ilgili hidrojen kırılabilirliği mekanizmalarına ilişkin ayrıntılı bir veri elde etmek için küçük yorulma çatlak büyümesi üzerinde simülasyonlar gerçekleştirmişlerdir. Numunelerde daha düşük bir nikel içeriği ve daha yüksek bir martensit içeriğinin, hidrojen kırılabilirliğine karşı daha yüksek bir duyarlılığa yol açtığını bulmuşlardır. Öte yandan metal hidrür reaktörlerde reaktör malzemesi olarak ağırlıklı olarak paslanmaz çelikler kullanılmaktadır (Souahlia vd., 2011; Jemni ve Ben Nasrallah, 1995; Lototskyy vd., 2014; Kaplan, Y., 2009).

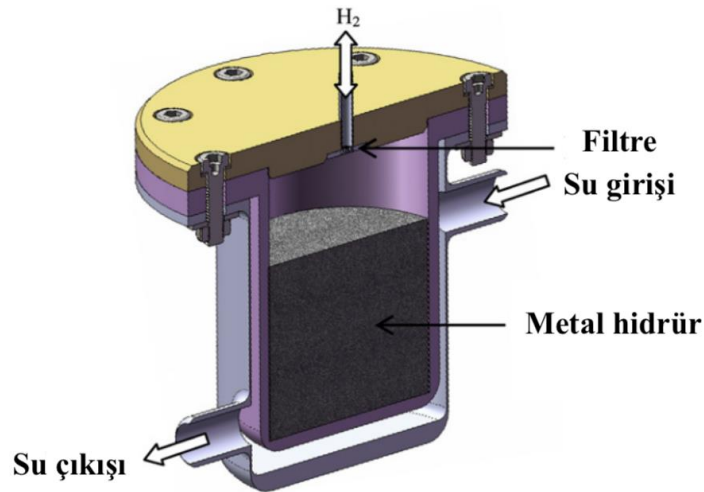
Metal hidrür reaktörlerde hidrojen depolama işleminin çözülmesi gereken sorunlarından biri de yavaş şarj olmalarıdır. Şarj süresini kısaltmak için çeşitli yöntemler araştırılmakta ve uygulanmaktadır. Metal hidrür reaktörlerde kullanılan ısı değıştircili (MacDonald ve Rowe, 2006; Singh vd., 2017), kanatçıklı (Oi vd., 2004; Melnichuk vd., 2008; Kaplan, 2009; Kayfeci vd., 2014; Davids vd., 2019; Chandra vd., 2020), spiral borulu (Mellouli vd., 2007; Visaria ve Mudawar, 2012; Li vd., 2015), gömülü soğutma tüpleri (Boukhari ve Bessaïh, 2015) gibi sistemlerin hidrojen şarj/deşarj sürelerini büyük ölçüde iyileştirdiği literatürde rapor edilmiştir. Literatürde yer alan reaktör tasarımı çalışmaları arasında Kaplan (2009), üç farklı metal hidrür reaktörlerde şarj işlemi üzerindeki ısı transfer mekanizmasının etkisini farklı şarj basınçları altında ve aynı koşullarda deneysel olarak incelemiştir. İlki doğal konveksiyonlu bir silindirik reaktör, ikincisi kanatçıklı ve üçüncüsü ise su soğutmalı bir reaktör olarak tasarlanmıştır. Su soğutmalı olan üçüncü reaktör aynı koşullarda diğer reaktörlerden daha kısa sürede hidrojen şarj işlemi gerçekleştirmiştir. Bu reaktör bütün çalışma basınçlarında ayrıca en düşük sıcaklık artışı göstermiştir. Reaktörlerin ısı transfer katsayıları sırasıyla  $5.5 \pm 1 \text{ W/m}^2\text{K}$ ,  $35 \pm 1 \text{ W/m}^2\text{K}$  ve  $113 \pm 1 \text{ W/m}^2\text{K}$  olarak bulunmuş ve şarj süresinin ısı transfer katsayısından önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** Reaktörlerin kesit görünüşleri (a) T1 reaktörü (b) T2 reaktörü (Souahlia vd., 2011).

Souahlia vd. (2011), çalışmalarında paslanmaz çelikten ürettikleri iki farklı reaktör tasarlamış ve deneysel olarak incelemişlerdir. T1 ve T2 reaktörleri Şekil 1’de verilmiştir. Hidrojenin şarj/deşarj işlemlerini ivmelendirmek için su soğutmalı reaktör tasarlamışlardır. T1 reaktörü 110 mm yüksekliğinde ve 80 mm çapındadır. Kanatçıklı spiral bir ısı değiştiricisini reaktöre yerleştirmişlerdir. Isı değiştiricisinin iç çapı 5 ve dış çapı 6 mm olan, 50 mm çapında dairesel bir helezon şeklinde sarılmış olup 7 mm hatveli ve 11 sarımlı paslanmaz çelik bir borudan üretilmiştir. Ayrıca borunun dış çapını ve hatve değerini dikkate alarak, içine bakır kanatlı bir bobin yerleştirmişlerdir (Şekil 2.4a). T2 reaktörü ise 120 mm yüksekliğinde ve 60 mm çapında olup tamamen paslanmaz çelikten üretilmiştir. Sekiz dairesel kanatçıklı donatılmış bir boruyu, onu çevreleyen hidrür tozu ile içinden akan soğutucu su arasındaki ısı transferini sağlamak için T2 reaktörünün içine eş eksenli olarak monte etmişlerdir (Şekil 2.34). Deneysel olarak yapılan çalışmada, metal hidrür reaktörlerin hidrojen şarj/deşarj işlemlerinin ısı transferine bağlı olduğunu, dolayısıyla daha iyi soğutma sistemine sahip T1 reaktörünün daha hızlı depolama kinetiği sergilediğini göstermişlerdir.

Dhaou vd. (2010), deneysel olarak yaptıkları çalışmalarında spiral eşanjörlü metal hidrür reaktöre (Şekil 2.5) 1 kg  $\text{LaNi}_5$  ekleyerek şarj süresini incelemişlerdir. Deneylerde depolanan hidrojenin %80’i su soğutmalı reaktörde 1000 s içinde absorbe edilirken su soğutmanın kullanılmadığı durumda aynı şartlar altında depolama süresinin 5000 s olduğunu göstermişlerdir. Bu durum reaktör tasarımının önemini göstermektedir.



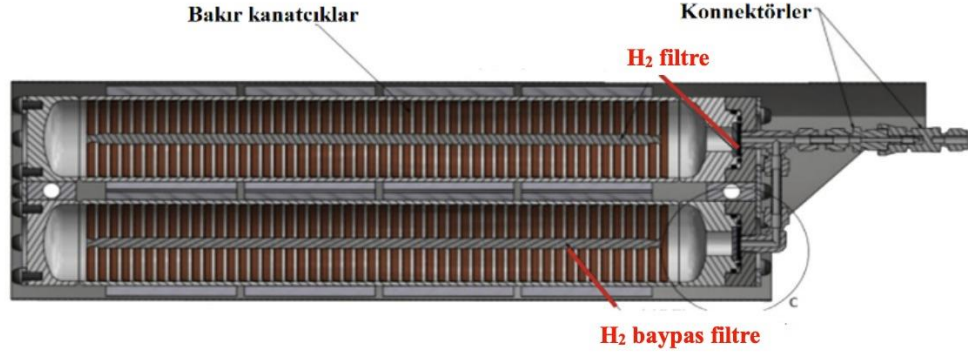
Şekil 2.5. Metal hidrür reaktörün kesit görüntüsü (Dhaou vd., 2010).

Busque vd. (2018), hidrojen deşarj işlemini hem deneysel hem de iki boyutlu bir matematiksel modelde geliştirmişlerdir. Şekil 2.6’da şematik olarak gösterilen silindirik reaktör paslanmaz çelikten üretilmiştir. Metal özelliklerinin ve sınır koşullarının hidrojenin deşarj performansı üzerindeki etkilerini kapsamlı bir çalışma ile tahribatsız muayene yoluyla gerçekleştirmişlerdir. Hidrojenin deşarj işlemleri esnasında aktivasyon enerjisi ve reaksiyon entalpisi azaldığında ve reaktör ısıtılırken deşarj katsayısı ve ısı transfer katsayısının daha etkili olduğunu göstermişlerdir.



**Şekil 2.6.** Metal hidrür reaktörün genel görünüşü (Busque vd., 2018).

Davids vd. (2019), tarafından scooter kullanımı için geliştirilen metal hidrür reaktör Şekil 2.7’de verilmiştir. Alüminyumdan üretilen reaktörde hava ısıtmalı ortam ile metal hidrür reaktör arasındaki ısı alışverişini iyileştirmek için enine iç bakır kanatçıklar ve dış alüminyum kanatçıklara sahip iki silindirik alüminyum sistem eklenmiştir. Reaktöre toplam 6 kg metal hidrür ve ısı transferini iyileştirmek için %1 doğal grafit eklenmiştir. Hidrojen şarj/deşarj işlemleri esnasında reaktör tasarımının etkili olduğunu göstermişlerdir.

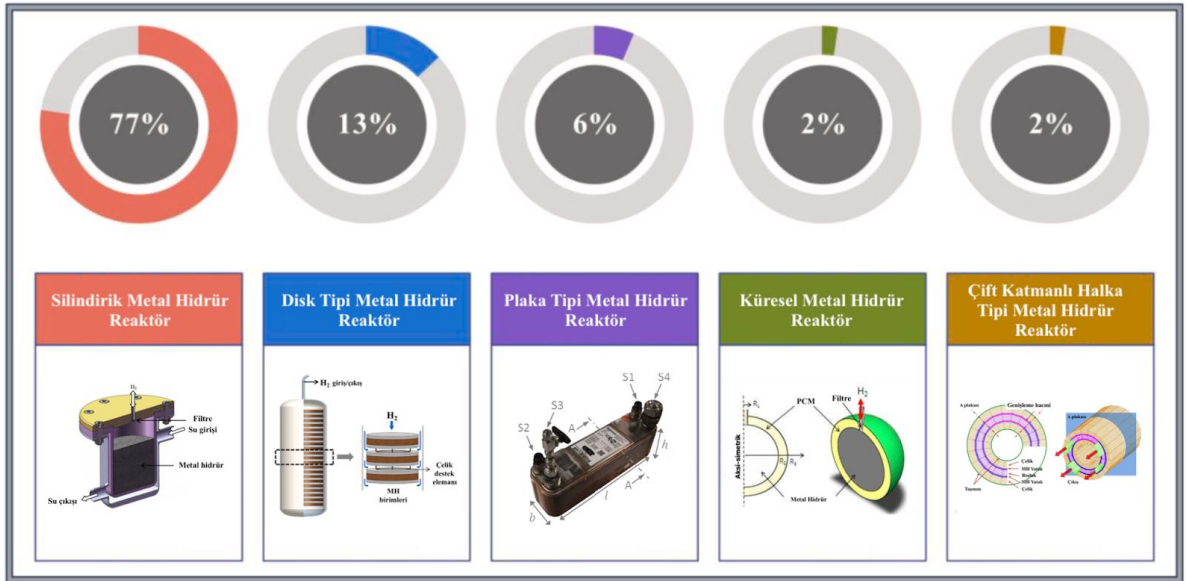


(a)



(b)

Şekil 2.7. Metal hidrür reaktörün (a) kesit görünüşü, (b) üretimi tamamlanmış halı (Davids vd., 2019).



Şekil 2.8. Metal hidrür reaktörlerin geometrik konfigürasyonlarının yüzdesi ve genel görünümü (Dong vd. 2022).

Literatürde yaygın olarak kullanılan metal hidrür reaktörler Şekil 2.8'de verilmiştir. Bunlardan silindirik metal hidrür reaktörler %77 oranıyla en yaygın olarak kullanılan reaktör geometrisi olarak dikkat çekmektedir. Bu reaktörlerin en önemli avantajları, basitliği, hazır imalatı, yüksek mukavemeti ve sızdırmazlığın basitleştirilmesidir (Dong vd. 2022).

Rizzi vd., (2015), sabit uygulamalar için tasarlanmış bir PEM yakıt hücresi ve metal hidrür reaktör entegre bir güç sistemi üzerine çalışmışlardır. Andreasen vd. (2013) ise radyal ve aksenal kanatlarla donatılmış bir metal hidrür konteynerinin deşarj davranışını deneysel olarak incelemişlerdir. Büyük ölçekli metal hidrür reaktörlerinin çoğunluğunun gövde-boru tipinde olduğu görülmektedir (Johnson vd., 2011; Gkanas vd., 2016; Kumar vd., 2019; Karmakar vd., 2020). Bu metal hidrür reaktör tasarımları (Gkanas vd., 2016; Lototsky vd., 2020; Afzal vd., 2021; Kumar vd., 2019; Karmakar vd., 2020) karmaşık olup imalat zorlukları içermekte ve daha düşük bir ağırlık oranı sunmaktadırlar. Bu nedenle, büyük ölçekli hidrojen depolama uygulamaları için oldukça yüksek reaksiyon hızlarına sahip basit bir reaktör tasarımı daha ekonomik ve kullanışlı olmaktadır. Bu perspektifte, basit bir tasarım, daha yüksek ağırlık oranı ve daha iyi performans sunabilecek modifiye depolama malzemelerine sahip bir reaktör tasarımı önem arz etmektedir.

Hidrojenin metal hidrür formunda depolama performansını artırmak için gerçekleştirilen malzeme çalışmalarında metal hidrür reaktörlerde kullanılan hidrojen depolama malzemelerinin termal iletkenliğini artırmak için son yıllarda bakır kaplama (Deng vd., 2006; Kim vd., 2008; Lee vd., 2009; Kim ve Kim, 2014) veya metal alaşım tozlarına genişletilmiş doğal grafit eklenmesi uygulanmaktadır (Chaise vd., 2009; Wang vd., 2014; Palla ve Kaisare, 2020). Mekanik, termal, katalitik ve diğer fonksiyonel özellikleri nedeniyle, grafen ve grafen benzeri malzemeler ile ilgili çalışmalar (Lui vd., 2012; Mohan vd., 2018), özellikle hidrojen depolama üzerine yapılan çalışmalarda odak noktası olmuştur (Cho, vd., 2016; Shiraz ve Tavakoli, 2017). Literatüre göre hidrojen depolama malzemeleri ile ilgi yapılan yayınların yaklaşık %5'inin grafen ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Chanchetti vd., 2020). Lototsky vd., (2015)  $C_{14}/MgZn_2$  tipi  $AB_2$  intermetalik metal hidrür malzemesini kullanmışlar ve hidrürleme sırasında termal iletkenliğin artırılması için kütlece %1 oranında ENG eklemişlerdir. Hidrojen depolama malzemeleri ile birlikte belirli oranlarda ENG kullanılmasının temel nedeni hem

malzemenin termal iletkenliğini iyileştirmesi hem de topaklaşmayı önlemesidir. Ron ve ark. (1991), alüminyumun farklı oranlarda (%15-%50) bir dizi alüminyum katkıli kompozit metal hidrürler üretmişler ve ısı iletim katsayılarını 8-23 W/mK aralığında bulmuşlardır. Sánchez ve ark. (2003), ısı iletim katsayısı 19,45 W/mK değerine ulaşan genişletilmiş bir doğal grafit/metal hidrür kompaktının hidrojen depolama dinamiklerini incelemişlerdir. Hopkins ve ark. (2010) ise metal hidrür reaktörlerde hidrojen depolama malzemesinin ısı iletim katsayısını arttırmak ve böylece bir hidrojen depolama sisteminin özelliklerini geliştirmek için benzer bir yaklaşım uygulamışlardır (Ron ve ark., 1991; Sánchez ve ark., 2003). Literatürde yaygın olarak kullanılan kaplama malzemesinin ise bakır olduğu görülmektedir (Kim vd., 2008; Kim vd., 2014). Metal hidrür toz üzerine yaklaşık 1-2  $\mu\text{m}$  kalınlığında bir bakır kaplama uygulanmış, bakır kaplı toz metal hidrür sıkıştırılarak pelet haline getirilmiş ve reaktörde proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir (Kim vd., 1998). Geliştirilen bakır kaplı peletler Şekil 2.9’da görülmektedir.



**Şekil 2.9.** Bakır kaplı gözenek metal hidrür peletlerin fotoğrafı (Kim vd., 2008).

Bu tez çalışması kapsamında ise hidrojen depolama malzemelerinin ( $\text{LaNi}_5$ ) termal iletkenlik kabiliyetlerinin artırılabilmesi için Cu kaplaması ve yine hem iletkenliği yüksek hem de depolama yeteneğini iyileştiren ENG eklemesi aynı anda uygulanmıştır. Literatürden farklı olarak  $\text{LaNi}_5$  alaşımına ENG ve Cu birlikte uygulanması çalışmaya özgünlük kazandırmıştır. Bu kaplama yönteminin mikro yapı seviyesinde değerlendirilmesi ile farklı oranlardaki kaplama kalınlıklarının optimize edilebilmesi için mikro ölçekte sayısal analizler de ilk kez gerçekleştirilmiştir. Sentetik olarak üretilen

mikro yapılar içerisinde Cu ile kaplanmış  $\text{LaNi}_5$  ile ENG malzemeleri yer almıştır. Ayrıca sistemin gözenekliliği de mikro yapı seviyesinde değerlendirilmiştir.



## BÖLÜM III

### MATEMATİKSEL MODELLEME

Matematiksel modelleme çalışmaları kapsamında hem bakır kaplı hem de ENG katkılı LaNi<sub>5</sub> tozlarında depolanan hidrojen miktarını, metal alaşımın kütle korunumunu, gözenekli ortamdaki Darcy akışını, şarj/deşarj işlemleri sırasında ekzotermik/endotermik reaksiyonlar sonucu oluşan ısıyı hesaba katan bir matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen matematiksel modellemenin sayısal olarak çözümünde yapılan kabuller aşağıda verilmiştir.

- Hidrojen ideal gaz olarak kabul edilmiştir.
- Hidrojenin ve hidrojen depolama malzemesinin sıcaklıkları başlangıçta eşit olarak kabul edilmiştir.
- Işınım ile olan ısı transferi ihmal edilmiştir.

#### 3.1. Mikro yapı analizlerinin matematiksel modellemesi

Bu çalışmada, ilk olarak metal hidrürlerin mikro yapı analizi ve hidrojen depolama süreci, geliştirilen matematiksel modelleme ile ele alınmıştır. Bu modelleme, hidrojen depolama mekanizmalarını daha iyi anlamamıza ve bu sistemleri optimize etmemize katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, ısı iletim katsayısının belirlenmesi için bir matematiksel model geliştirilmiştir. Bu model, hidrojen depolama işlemlerindeki ısı transfer mekanizmalarını daha iyi anlamak ve optimize etmek için tasarlanmıştır. Isı transferi, hidrür oluşumunun sistem performansı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu ve bu modelleme kapsamında hidrür oluşumunun termal davranışını analizi ile sistemin verimliliğini artırılması hedeflenmiştir.

##### 3.1.1. Hidrojen depolama için matematiksel modelleme

Hidrojen ideal gaz kabul edilmiş ve basınç hesaplanmasında  $P_g = \rho_g T_g R / M_g$  ideal gaz denklemi kullanılmıştır. Burada  $R$  evrensel gaz sabiti ve  $M_g$  ise hidrojenin molekül ağırlığıdır.

### **Enerji denklemi**

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q + Q_p + Q_{vd} \quad (2)$$

Burada  $q$  ısı transferini ifade etmekte olup,

$$q = -k \nabla T \quad (3)$$

bağıntısından hesaplanmıştır.

### **Momentum denklemi**

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + K] + F \quad (4)$$

Burada  $p$  basınç,  $u$  hız,  $F$  akustik hacim kuvveti ve  $K$  viskoz gerilme tensörünü ifade etmektedir.

### **Kütle dengesi**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (5)$$

### **Konsantrasyon dengesi**

Hidrasyon işlemi sırasında metal hidrürün kütle korunumu, hidrojenin metal hidrür kompaktlarına difüzyonu dikkate alınarak ele alınmıştır.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla \cdot J_j + u \cdot \nabla c_j = R_j \quad (6)$$

Burada  $c$  metal hidrür tarafından emilen hidrojenin konsantrasyonunu,  $R$  reaksiyon hızı olup hidrojen gazının metal hidrür içinde şarj veya deşarj hızıdır. Burada  $J_j$  birim zamanda birim yüzeyde depolanan hidrojen miktarı olup,

$$J_j = -D_j \nabla c_j \quad (7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada  $D_j$  difüzyon katsayısı olup Cu ve LaNi<sub>5</sub>'te hidrojenin difüzyonu;

$$D_j = D_0 \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{3/2} \left( \frac{P_{ref}}{P} \right) \quad (8)$$

bağıntısından hesaplanmıştır (Mench, 2008). Burada  $P_{ref}$  referans basıncı,  $T_{ref}$  referans sıcaklığı ve  $D_0$  ise sırasıyla bakırın ve hidrojen depolama malzemesinin difüzyon

katsayıları olup sırasıyla  $7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (Brandes, E.A., ve Brook, G.B., 1992) ve  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  olarak alınmıştır (Tliha, vd. 2014).

Difüzyon katsayısını içeren kütle dengesi için,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_j \nabla \rho_s) + S_m \quad (9)$$

denkleminde kullanılmıştır (Bhuiya, 2014). Burada  $\rho_s$  katının yoğunluğunu,  $S_m$  depolanan hidrojen miktarını ifade etmektedir.

Modelde kullanılan ODE (Ordinary Differential Equations,) denklemi ise;

$$e_a \frac{\partial^2 \rho_m}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \rho_m}{\partial t} = f \quad (10)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada  $e_a, d_a$  ve  $f$  sırasıyla kütle katsayısı, sönümleme katsayısı ve kaynak terimini ifade etmektedir.

Depolanan hidrojenin miktarı,

$$S_{m_a} = -C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \ln\left(\frac{P_g}{P_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (11)$$

bağıntısıyla hesaplanmaktadır. Benzer şekilde deşarj olan hidrojen miktarı ise,

$$S_{m_d} = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right) \ln\left(\frac{P_g - P_{eq}}{P_{eq}}\right) \rho_s \quad (12)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Burada  $C_a$  ve  $C_d$  malzemeye bağlı sabit,  $\rho_{ss}$  katı fazın doymuş durumdaki yoğunluğu ve  $P_{eq}$  denge basıncı olup, aşağıdaki *van't Hoff* denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P_{eq} = e^{\frac{A-B}{T}} \quad (13)$$

Burada A ve B deneysel verilerden elde edilen malzeme sabitleridir.

### 3.1.2. Isı iletim katsayısının belirlenmesinde kullanılan matematiksel modelleme

ENG toz taneleri, LaNi<sub>5</sub> toz tanelerinden çok daha büyük olduğu için mikro ölçekte modellenmeleri mümkün olmamıştır. Dolayısıyla ENG taneleri ile birlikte, LaNi<sub>5</sub> ve hidrojen ortamının da dahil olduğu matematiksel modelleme geliştirilirken, "porous media" (gözenekli ortam) yaklaşımı benimsenmiştir. Bu yaklaşım, gerçek koşullara daha yakın olması sebebiyle matematiksel modelleme sürecine de katkısı olmuştur. LaNi<sub>5</sub> ve hidrojenin gözenekli ortamdaki etkileşiminin modellenmesi, bu matematiksel modelleme yaklaşımının temelini oluşturmaktadır. Porous media, matematiksel olarak gözenekli bir ortamın karmaşıklığını ve yapısını temsil etmektedir.

ENG katkılı LaNi<sub>5</sub> tozlarının modellenmesinde ENG'nin özgül ısısı 0.03 J/kgK, yoğunluğu 1.897 g/cm<sup>3</sup> ve termal iletkenlik katsayısı 1.34 W/mK olarak alınmıştır. Matematiksel modelleme kapsamında  $(\rho C_p)_{eff}$ ;

$$(\rho C_p)_{eff} = (\varepsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps}) \quad (14)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada  $\varepsilon$  gözeneklilik oranıdır. Efektif termal iletkenlik ise,

$$k_{eff} = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon) k_s \quad (15)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada  $k_g$  gaz fazın,  $k_s$  ise katı fazın termal iletkenlik katsayısıdır.

## BÖLÜM IV

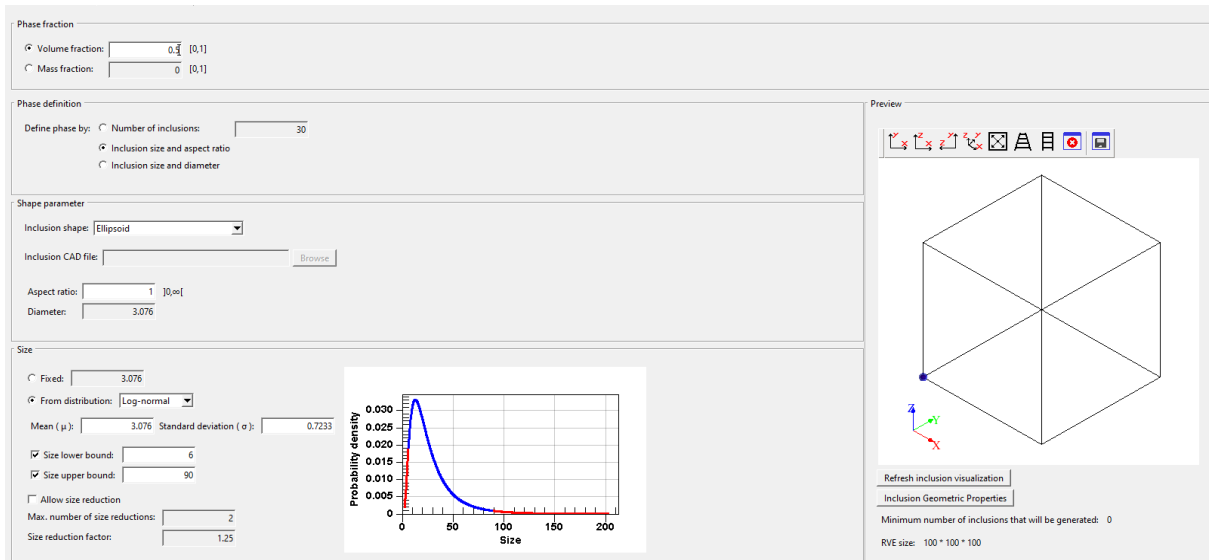
### SAYISAL ÇÖZÜM, SONUÇLAR VE DENEYSEL DOĞRULAMA

#### 4.1. Mikro Modelleme Çalışmaları

Tez çalışmaları kapsamında, ticari olarak satın alınan  $\text{LaNi}_5$  tozlarına bakır kaplama ve ENG ile katkılanma işlemleri gerçekleştirilmiştir.  $\text{LaNi}_5$  tozları Cu ile kaplanmış, ENG ile katkılanmış ve yalın durumlarının  $\text{H}_2$  depolama özelliklerini ortaya koyabilmek için sentetik olarak üretilen  $\text{LaNi}_5$  toz tanelerinin analizleri yapılmıştır. İzlenen yöntemler ve elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

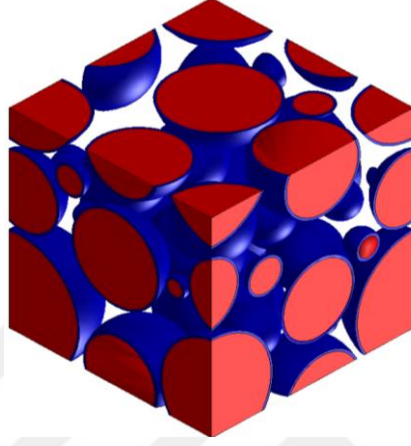
##### 4.1.1. $\text{LaNi}_5$ tozlarının sentetik olarak üretilmesi

Çalışmalarda kullanılan  $\text{LaNi}_5$  tozlarının özellikleri genel karakteristikleri (toz boyutları ve dağılımları) deneysel olarak belirlendikten sonra bu değerler Digimat yazılımında girdi olarak tanımlanmış ve sentetik olarak taneler üretilmiştir. Deneysel incelemelerde, tozların genellikle küresel formda oldukları belirlenmiştir. Bu doğrultuda, ilgili yazılım için tozların küresel formda üretilmesi için tanımlamalar yapılmıştır. Ayrıca, toz dağılımları ile ilgili yapılan ölçümlerde toz boyutlarının ve miktarlarının dağılımını gösteren deney verileri, Log-Normal fonksiyonu ile karakterize edilerek sentetik mikro yapılar üretilmiştir.

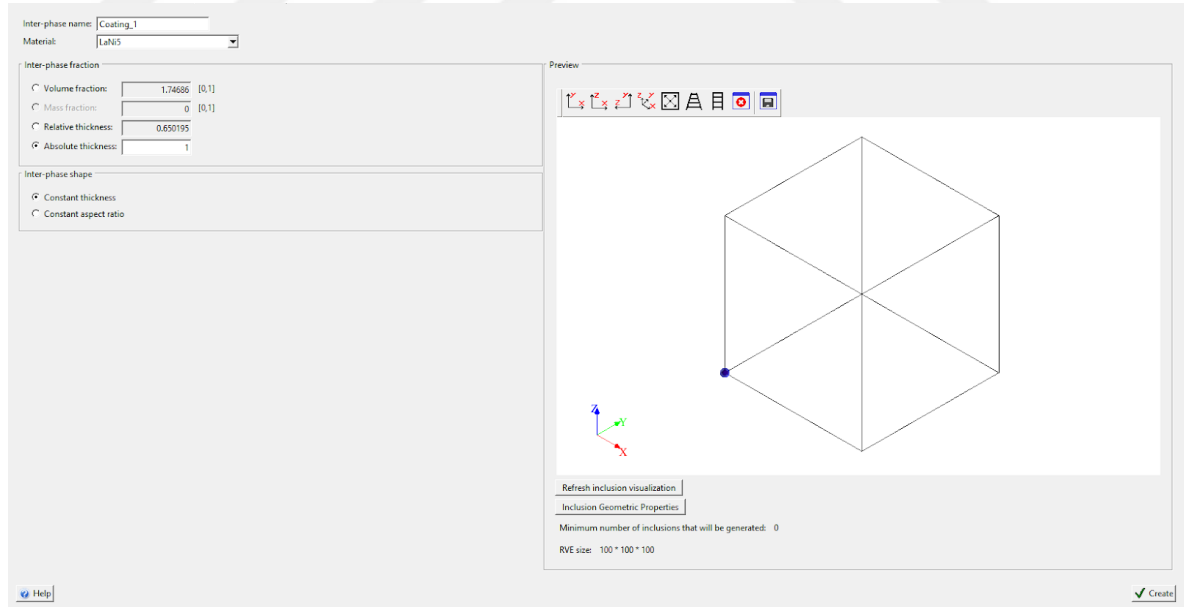


Şekil 4.1. Digimat ile  $\text{LaNi}_5$  tozlarının tanımlanması

Şekil 4.1' de yazılımın arayüzü ve malzeme özellikleri tanımlama süreçleri gösterilmektedir. Sentetik olarak üretilen bakır kaplı  $\text{LaNi}_5$  tozlarına ait örnek bir mikro yapı Şekil 4.2'de verilmiştir. Kırmızı renkte olan tanecikler  $\text{LaNi}_5$  tozlarını temsil ederken, mavi renkte olanlar ise kaplamaları temsil etmektedir. Burada kaplama kalınlığı ayarlanabilir olup bu özelliğin tanımlandığı program arayüzü ise Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



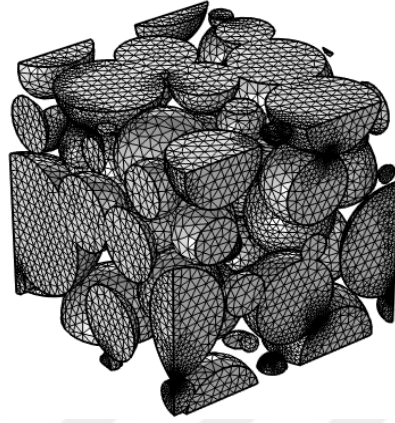
Şekil 4.2. Sentetik olarak üretilen mikroyapı



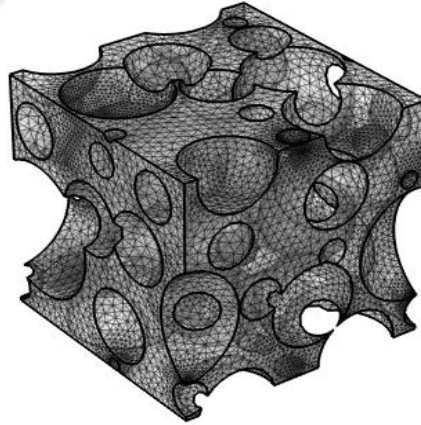
Şekil 4.3. Kaplama yüzeylerinin tanımlandığı Digimat arayüzü.

İstenilen mikro yapılar üretildikten sonra gerekli analizlerin yapılabilmesi için geometriler farklı formatlarda dışa aktarılmış olup COMSOL yazılımına aktarılmıştır. Fakat COMSOL'da ağ yapısı oluşturma adımlarında önemli problemlerle karşılaşmıştır.

Kaplama geometriler ile  $\text{LaNi}_5$  toz geometrilerinin ara birleşme yüzeylerinde uyumsuzluklar ortaya çıkmış ve bu durum ağ yapısı oluşturamama problemine yol açmıştır. Bu problemin önüne geçmek adına kaplamasız  $\text{LaNi}_5$  tozlarını içeren mikro yapılar üretilmiştir. Bakır katmanı ise COMSOL yazılımının ilgili fizikleri içerisinde yer alan birtakım özellikler kullanılarak mevcut tozlar üzerinde bir bariyerler olarak tanımlanmıştır.



**Şekil 4.4.**  $\text{LaNi}_5$  toz tanelerinin ağ yapısı



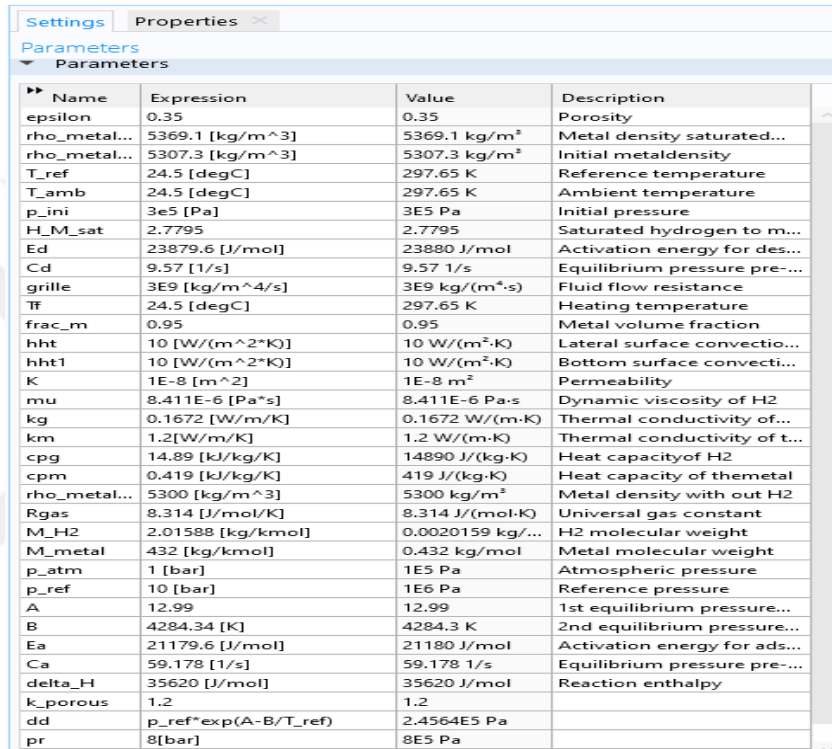
**Şekil 4.5.**  $\text{H}_2$ 'nin ağ yapısı

Toz tanelerinin tek başına modellenmesi ile istenilen ağ yapıları başarıyla oluşturulmuştur.  $\text{LaNi}_5$  toz tanelerinin ve hidrojenin ağ yapısı sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Bu modellenmiş toz taneleri, COMSOL yazılımı aracılığıyla  $\text{H}_2$  moleküllerinin bağlanma analizleri için kullanılmıştır. COMSOL yazılımı,  $\text{H}_2$  moleküllerinin  $\text{LaNi}_5$  toz yüzeyindeki etkileşimlerini ve bağlanma süreçlerini detaylı olarak analiz etmek için kullanılan çoklu fiziksel modelleme ve simülasyon yazılımıdır. Bu analizler,  $\text{H}_2$ 'nin  $\text{LaNi}_5$  tozlarına difüzyonu, bağlanma süreleri gibi proses parametrelerinin etkilerini anlamak için önemli bir olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda,

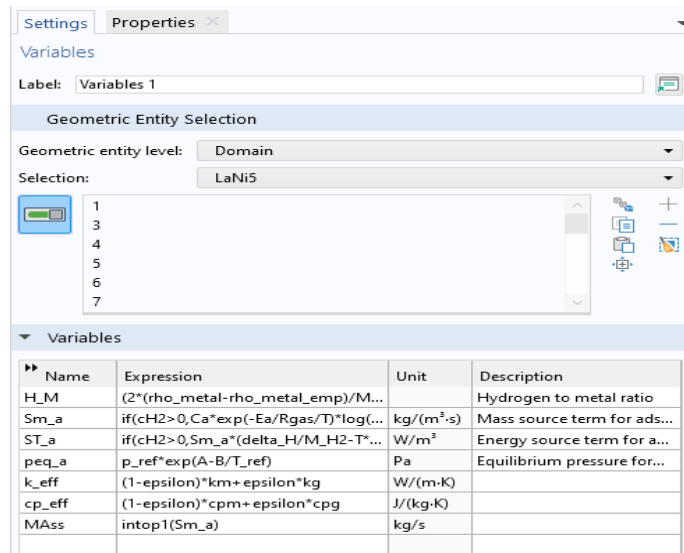
modelleme çalışmaları, LaNi<sub>5</sub> tozlarının hidrojen depolama kapasitesi ve bağlanma özellikleri üzerine derinlemesine bir anlayış sağlamaktadır.

#### 4.1.2. Sayısal çözüm

Makro modelleme kapsamında H<sub>2</sub> reaktör analizlerinde de kullanılan denklemler bu çalışma kapsamındaki analizlerde de kullanılmış ve zamana bağlı olarak LaNi<sub>5</sub> tozlarında meydana gelen bağlanmalar incelenmiştir.



Name	Expression	Value	Description
epsilon	0.35	0.35	Porosity
rho_metal...	5369.1 [kg/m^3]	5369.1 kg/m^3	Metal density saturated...
rho_metal...	5307.3 [kg/m^3]	5307.3 kg/m^3	Initial metaldensity
T_ref	24.5 [degC]	297.65 K	Reference temperature
T_amb	24.5 [degC]	297.65 K	Ambient temperature
p_ini	3e5 [Pa]	3E5 Pa	Initial pressure
H_M_sat	2.7795	2.7795	Saturated hydrogen to m...
Ed	23879.6 [J/mol]	23880 J/mol	Activation energy for des...
Cd	9.57 [1/s]	9.57 1/s	Equilibrium pressure pre...
grille	3E9 [kg/m^4/s]	3E9 kg/(m^4.s)	Fluid flow resistance
Tf	24.5 [degC]	297.65 K	Heating temperature
frac_m	0.95	0.95	Metal volume fraction
hht	10 [W/(m^2*K)]	10 W/(m^2.K)	Lateral surface convectio...
hht1	10 [W/(m^2*K)]	10 W/(m^2.K)	Bottom surface convecti...
K	1E-8 [m^2]	1E-8 m^2	Permeability
mu	8.411E-6 [Pa*s]	8.411E-6 Pa.s	Dynamic viscosity of H2
kg	0.1672 [W/m/K]	0.1672 W/(m.K)	Thermal conductivity of...
km	1.2[W/m/K]	1.2 W/(m.K)	Thermal conductivity of t...
cpg	14.89 [kJ/kg/K]	14890 J/(kg.K)	Heat capacityof H2
cpm	0.419 [kJ/kg/K]	419 J/(kg.K)	Heat capacity of themetal
rho_metal...	5300 [kg/m^3]	5300 kg/m^3	Metal density with out H2
Rgas	8.314 [J/mol/K]	8.314 J/(mol.K)	Universal gas constant
M_H2	2.01588 [kg/kmol]	0.0020159 kg/...	H2 molecular weight
M_metal	432 [kg/kmol]	0.432 kg/mol	Metal molecular weight
p_atm	1 [bar]	1E5 Pa	Atmospheric pressure
p_ref	10 [bar]	1E6 Pa	Reference pressure
A	12.99	12.99	1st equilibrium pressure...
B	4284.34 [K]	4284.3 K	2nd equilibrium pressure...
Ea	21179.6 [J/mol]	21180 J/mol	Activation energy for ads...
Ca	59.178 [1/s]	59.178 1/s	Equilibrium pressure pre...
delta_H	35620 [J/mol]	35620 J/mol	Reaction enthalpy
k_porous	1.2	1.2	
dd	p_ref*exp(A-B/T_ref)	2.4564E5 Pa	
pr	8[bar]	8E5 Pa	



Name	Expression	Unit	Description
H_M	(2*(rho_metal-rho_metal_emp))/M...		Hydrogen to metal ratio
Sm_a	if(cH2>0,Ca*exp(-Ea/Rgas/T)*log(...	kg/(m^3.s)	Mass source term for ads...
ST_a	if(cH2>0,Sm_a*(delta_H/M_H2-T*...	W/m^3	Energy source term for a...
peq_a	p_ref*exp(A-B/T_ref)	Pa	Equilibrium pressure for...
k_eff	(1-epsilon)*km+epsilon*kg	W/(m.K)	
cp_eff	(1-epsilon)*cpm+epsilon*cpg	J/(kg.K)	
MAss	intop1(Sm_a)	kg/s	

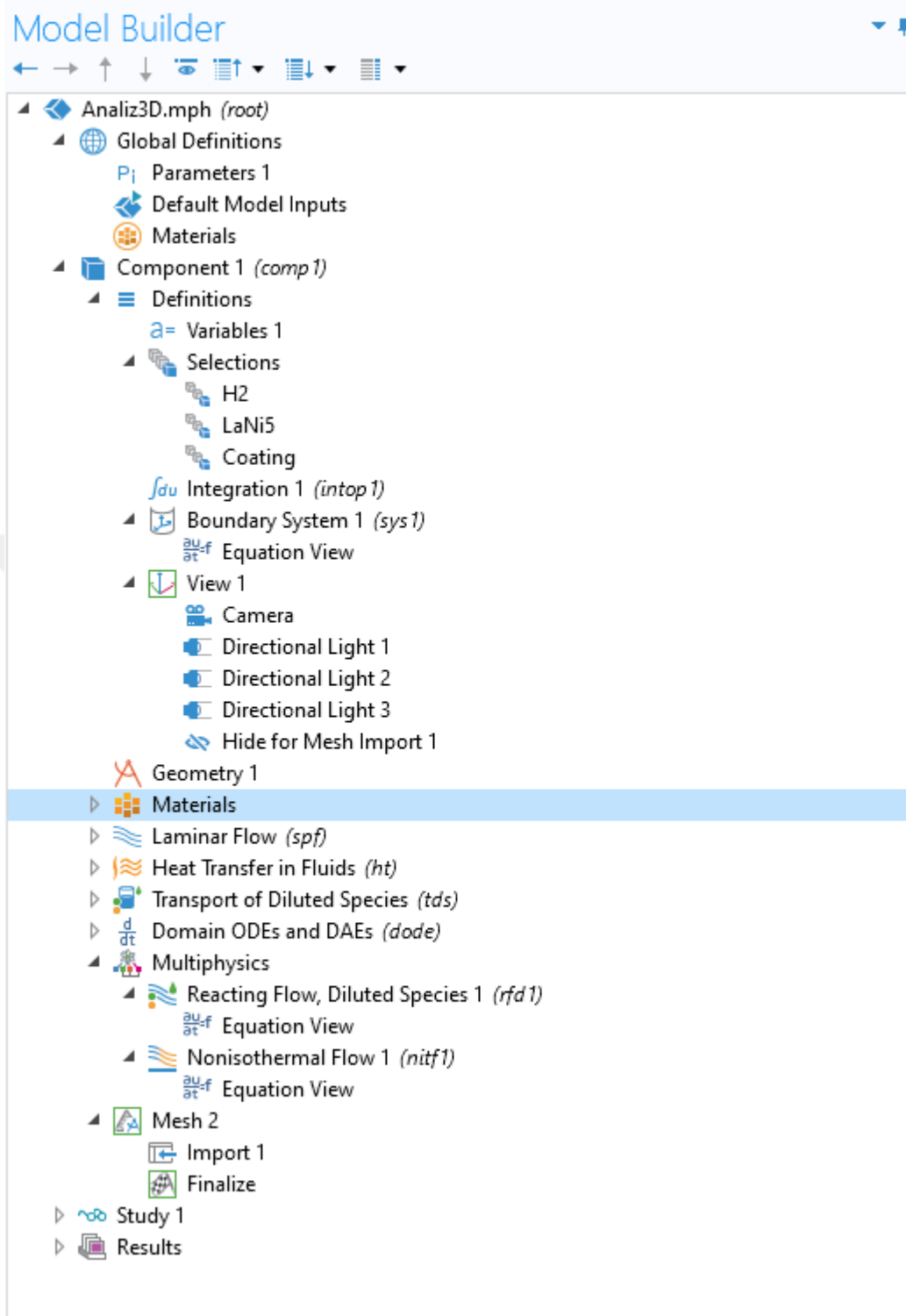
Şekil 4.6. Analizlerde kullanılan Parametreler ve Denklemler

Sistemde meydana gelen reaksiyonlar dahilinde kullanılan ifadelerdeki sabitler ve fonksiyon tanımlamalarının COMSOL arayüzü Şekil 4.6’da model gösterilmiş olup model parametreleri Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

**Çizelge 4.1.** Model parametreleri

Parametre	Tanım	Değer
$A$	Malzeme sabiti	12.99
$B$	Malzeme sabiti	4284.34 K
$C_a$	Malzemeye bağlı sabit (absorpsiyon)	59.178 1/s
$C_d$	Malzemeye bağlı sabit (desorpsiyon)	9.57 1/s
$c_{pg}$	Hidrojen gazının özgül ısısı	14890 J/kg K
$c_{pm}$	LaNi <sub>5</sub> 'in özgül ısısı	419J/kg K
$\rho_m$	Metalin yoğunluğu (Hidrojeniz)	5300 kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{m1}$	Metalin yoğunluğu (Doymuş)	5369.1 kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{m2}$	Metalin yoğunluğu (giriş şartları)	5307.3 kg/m <sup>3</sup>
$R_g$	Universal gaz sabiti	8.314 J/mol K
$M_g$	Hidrojen gazının moleküler ağırlığı	0.0020159 kg/mol
$M_m$	Metalin moleküler ağırlığı	0.432 kg/mol
$P_{atm}$	Atmosferik basınç	10 <sup>5</sup> Pa
$P_{ref}$	Referans basıncı	10 <sup>6</sup> Pa
$P_g$	Giriş basıncı	3x10 <sup>5</sup> Pa
$P_r$	Reaktör basıncı	8x10 <sup>5</sup> Pa
$E_a$	Aktivasyon Enerjisi	21180, J/mol
$k_m$	LaNi <sub>5</sub> 'in ısı iletim katsayısı	1.2 W/mK
$k_g$	Hidrojenin ısı iletim katsayısı	0.1672 W/mK
$\kappa$	Geçirgenlik	10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup>
$\varepsilon$	Gözeneklilik	0.35
$\mu$	Dinamik vizkozite	8.411x10 <sup>-6</sup> Pa.s
$\Delta H$	Reaksiyon entalpisi	35620 J/mol
$H/M$	Doymuş hidrojen metal oranı	2.7795
$T_f$	Çevre sıcaklığı	297.65 K
$T_{fef}$	Referans sıcaklığı	297.65 K

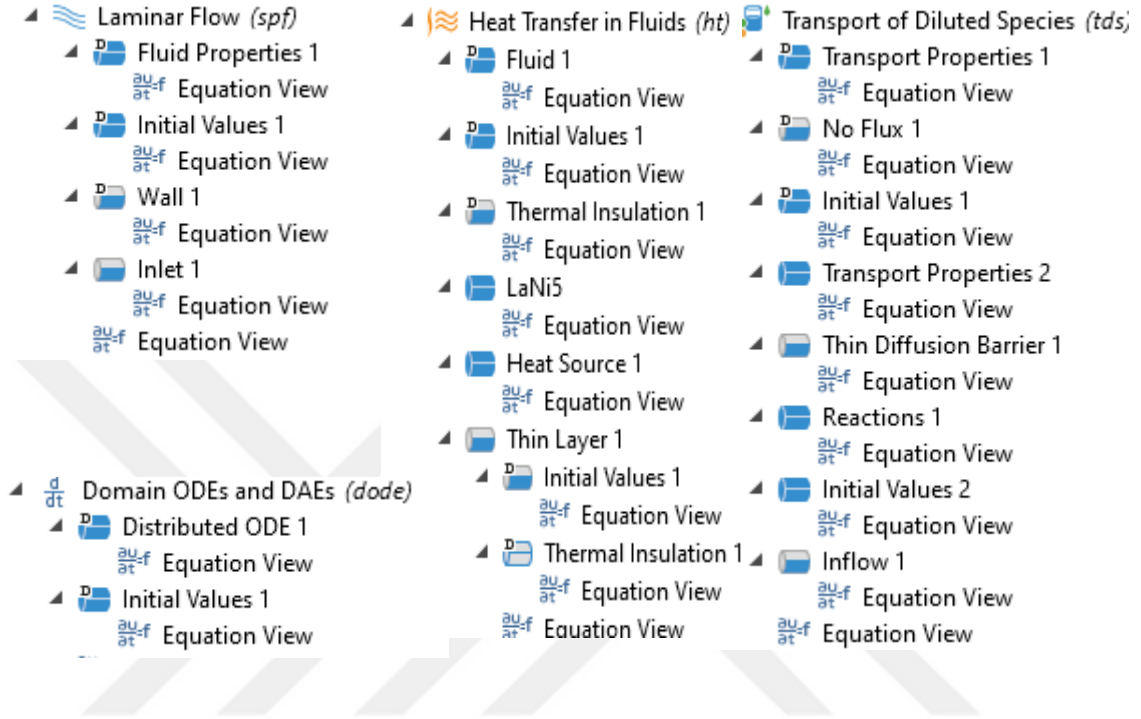
Hidrojen depolama simülasyonları tam anlamı ile bir çoklu fizik analizi olup birçok alt fiziği içerisinde barındırmaktadır. Bununla birlikte yapılan çalışmada Akış (Laminer Flow), Isı transferi (Heat Transfer in Fluids), Difüzyon (Transport of Diluted Species), İmplicit denklemler (Domain ODEs and DAEs) gibi fizikler birlikte kullanılarak hidrojen depolanması çözümlenmeleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan fiziklere ait COMSOL arayüzü Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Analizlerde kullanılan fiziklerin yer aldığı model penceresi

Yapılan analizlerde Laminer Flow fiziği sistem içerisinde  $H_2$  akışının modellenmesi amacı ile kullanılmış ve sistem basıncının tanımlanması ve çözdürülmesi işlemleri için kullanılmıştır. Heat Transfer in Fluids fiziğinde ise depolama esnasında oluşan ısıнын transferinin hesaplatılması amacı ile kullanılmıştır. Bununla birlikte  $H_2$ 'nin LaNi5

içerisine bağlanmasının modellenmesi amacı ile de Transport of Diluted Species fiziği kullanılmıştır. Ayrıca ilgili fizik içerisinde  $\text{LaNi}_5$  tozlarında meydana gelen reaksiyonlar da tanımlanmıştır. Böylelikle sistem içerisinde bağlanan  $\text{H}_2$ 'nin zamana bağlı değişimi ve miktarı belirlenmiştir.



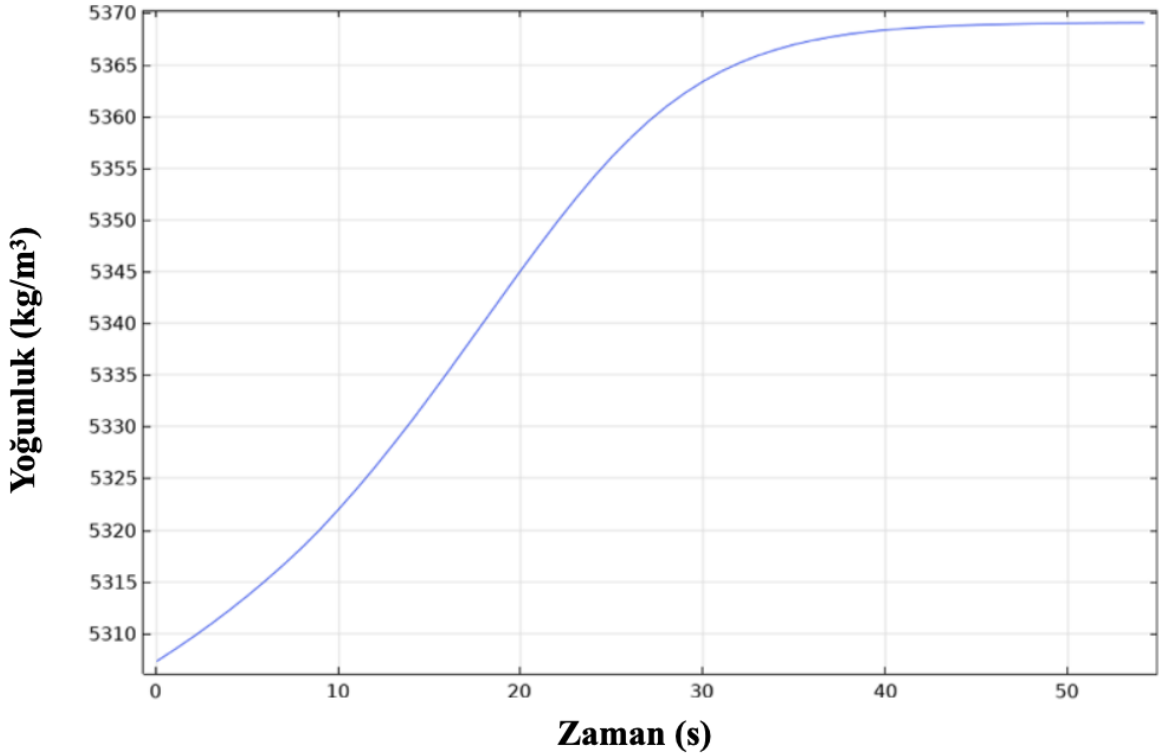
Şekil 4.8. Analizlerde kullanılan fiziklerin detay görünüşü

Yapılan analizlerde bir diğer önemli durum ise uygun sınır koşullarının oluşturulmasıdır. Sınır koşulları bu sistemlerde birçok parametre içermekte olup geometrik anlamda periyodik olarak kendini tekrarlayan bir geometri üretildiğinden ilgili sistem 3 eksen etrafında simetrik olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte bu yaklaşım bu mikro yapı çalışmalarında daha çok katı mekaniği analizleri gibi uygulamalarda gereklilik arz etmekte iken buradaki akış simülasyonlarında gerek duyulmayabilmektedir. Bir diğer sınır koşul ise sistemin başlangıç sıcaklığı ve basıncı gibi fiziksel büyüklüklere. Öyle ki depolamayı çözdürmek amacı ile tanımlanmış eşitliklerde bu sınır koşulları gerekmektedir ve ilgili büyüklükler Parametreler penceresinde tanımlanmıştır. Analizlerde kullanılan fiziklerin COMSOL'daki detaylı arayüz görünüşleri Şekil 4.8'de verilmiştir.

## 4.2 Sayısal Sonuçlar

### 4.2.1. Bakır kaplama analiz sonuçları

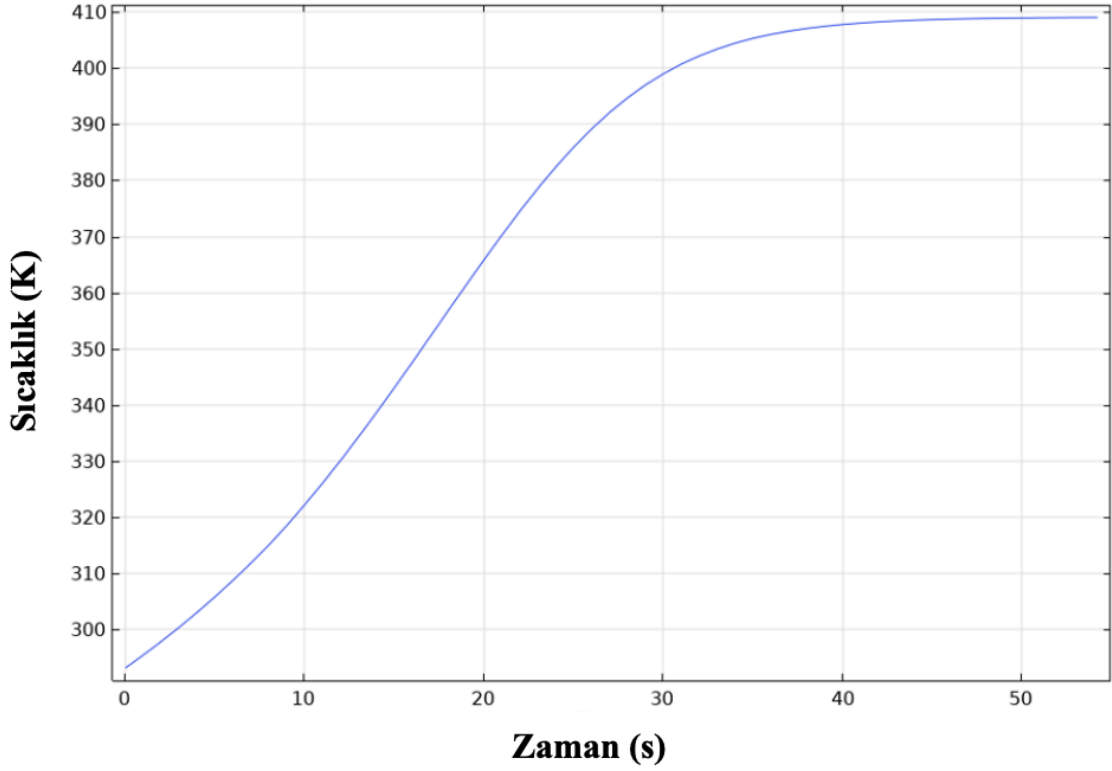
Analizler ilk olarak kısa süre periyotları için oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalarda depolama işleminin kontrolü ise ilgili  $\text{LaNi}_5$  malzemesinin yoğunluğunun kontrol edilmesi ile hesaplatılmıştır. Şekil 4.9’da sentetik olarak üretilmiş olan  $\text{LaNi}_5$  malzemesinin depoladığı  $\text{H}_2$  miktarının zamana bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Analizler 8 barlık bir basınç altında gerçekleştirilmiş olup  $1 \mu\text{m}$  Cu kaplı  $\text{LaNi}_5$  tozları için elde edilen sonuç örnek olarak sunulmuştur.



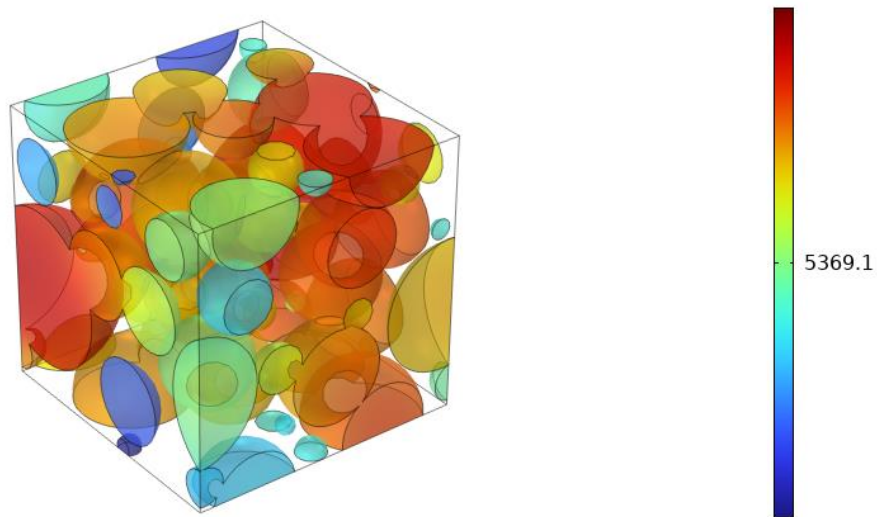
Şekil 4.9.  $\text{LaNi}_5$  tozlarının depoladığı  $\text{H}_2$ 'nin zamanla değişimi

Burada ilgili malzemenin doyma yoğunluğu sisteme  $5370 \text{ kg/m}^3$  olarak tanımlanmış olup tozların zamanla bu değere ulaştığı zaman grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir. Burada daha önce de bahsedildiği üzere tozlar üzerindeki kaplamaların  $1 \mu\text{m}$  kalınlığı için analizler yapılmıştır. Şekil 4.10’da ise oluşan reaksiyona bağlı olarak tozlarda meydana gelen sıcaklık artışı gösterilmektedir. Hidrojen depolama işleminin sorunsuz olarak gerçekleşmesi için sıcaklık kontrolü çok önemli olmaktadır. Bu çalışma mikro ölçekte

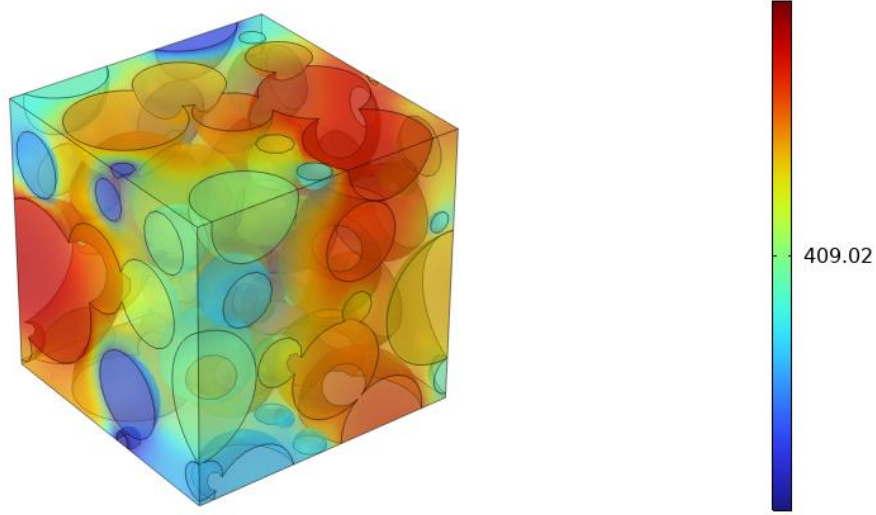
gerçekleştirildiği için sistemden herhangi bir ısı transferi olmaksızın analizler gerçekleştirilmiş olup depolama sırasında üretilen ısı nedeni ile toz sıcaklığının 409 K'e kadar çıktığı bulunmuştur. Bakır kaplı  $\text{LaNi}_5$  tozlarının yoğunluk değişimi Şekil 4.11'de ve sıcaklık değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Oluşturulan mikroyapıdaki  $\text{LaNi}_5$  tozlarındaki ortalama sıcaklığı

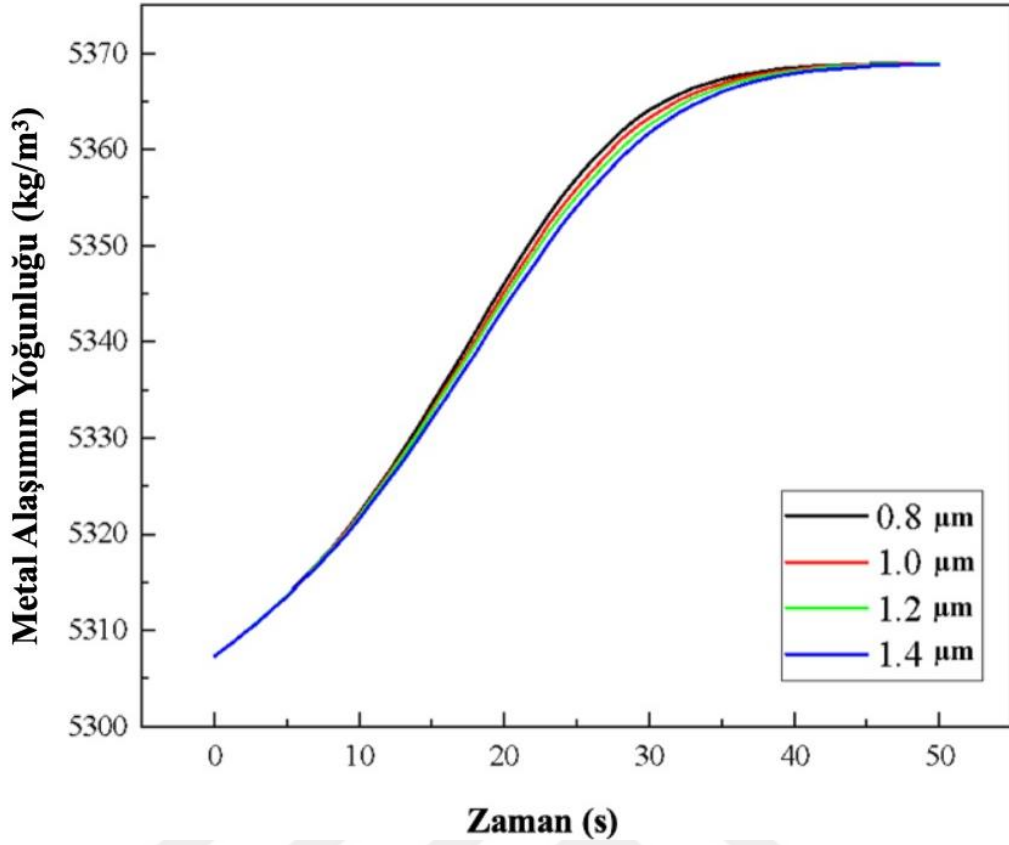


Şekil 4.11.  $\text{LaNi}_5$  tozlarının yoğunluğunun değişimi



**Şekil 4.12.** LaNi<sub>5</sub> tozlarının sıcaklığının değişimi

Çalışma kapsamında, farklı kaplama kalınlıklarının depolama süreçlerine olan etkileri sayısal olarak incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen 0,8, 1, 1,2 ve 1,4 µm'lik bakır kalınlıkları için H<sub>2</sub> depolama miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere 50 s sonunda seçili hacim için LaNi<sub>5</sub> tozları tamamen H<sub>2</sub> ile bağlanmış durumdadır. Söz konusu zaman kısa görünmekle birlikte incelenen küçük mikro yapı dikkate alındığında makul bulunmuştur. Ancak depolama hızları bakır kaplama kalınlığına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça sınırlanan difüzyona bağlı olarak depolama hızı yavaşlamakta ve depolama miktarı azalmaktadır. Bu kapsamda kaplama kalınlığının hidrojen depolama hızı üzerine etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir. Bu durum kaplama kalınlığının hidrojen moleküllerinin toz yüzeyine ulaşma sürecini dolayısıyla difüzyon hızını azaltmasıyla açıklanabilir. Ayrıca kaplama kalınlığının artmasıyla aynı hacim içerisindeki LaNi<sub>5</sub> miktarı azaldığı için depolama alanının ve dolayısı ile depolama miktarının azaldığı da görülmüştür. Fakat yine incelenen hacim küçük bir mikro yapı olduğu için çok büyük farklar oluşmamıştır.



Şekil 4.13. H<sub>2</sub>'nin kaplama kalınlığına bağlı olarak depolanma miktarının zamanla değişimi

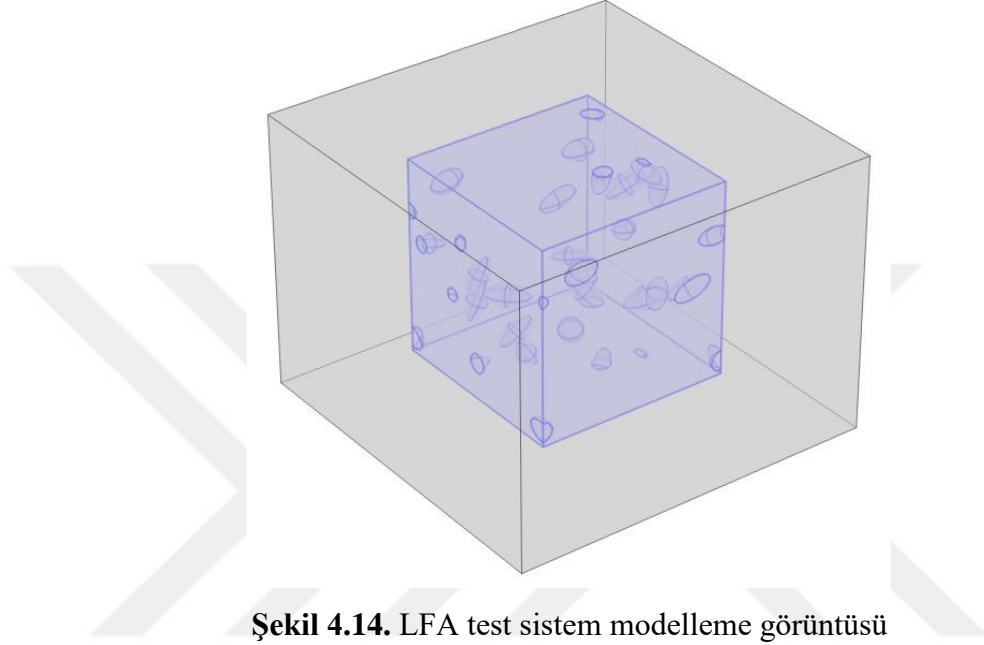
#### 4.2.2. ENG katkıli LaNi<sub>5</sub>

Bu çalışma kapsamında farklı ENG oranlarına sahip LaNi<sub>5</sub> toz alaşımının ısı iletim katsayısının belirlenmesi amacı ile LFA (Linear Frequency Analysis) test sisteminin bilgisayar ortamında modellenmesi ile oluşturulan mesoscale modelleme (200x200x200 μm<sup>3</sup>) çalışmasının sonuçları verilmiştir. Çalışmada deneysel çalışmalara paralel olarak kütlece %1, %5, %10 ve %20 ENG katkı oranlarına sahip mikro yapıların termal iletkenlik katsayıları belirlenmiş ve deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Bu sayede mikro ölçekte yapılan analizlerin doğrulaması yapılmıştır.

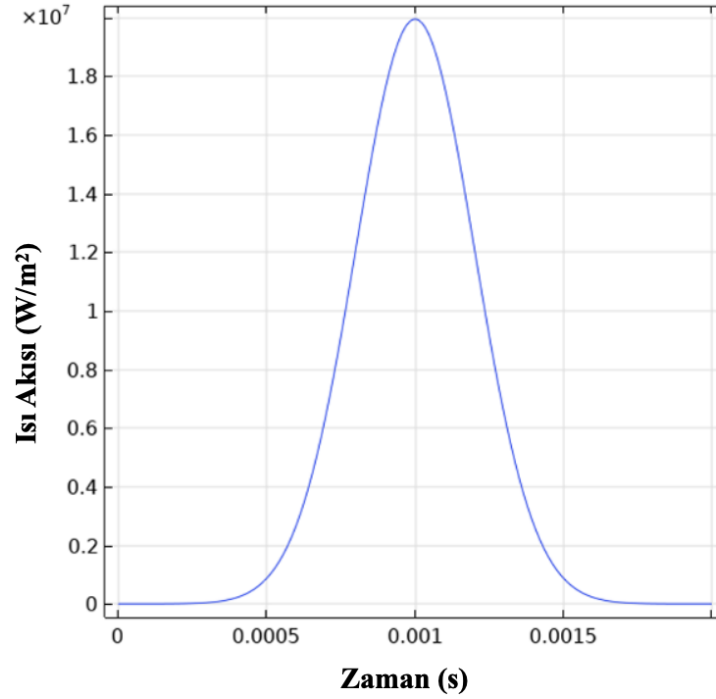
##### 4.2.2.1. Modelleme Aşamaları

LFA test düzeneğinde termal karakteristikleri belirlenmek istenen malzemeler bir hacim içerisine yerleştirilerek alt yüzeyinden bir enerji girdisi sağlanmaktadır. Yan taraflardan yalıtımlı olan bu sistemde malzemenin üst yüzeyindeki sıcaklık değişimi lazer sensörlerle

ölçülerek zamana bağlı bir şekilde sıcaklık değişim verisi kaydedilmektedir. İlgili sistem ENG katkılu  $\text{LaNi}_5$  için uyarlanmış olup kütlece %1 katkı oranı oluşturulan model geometrisi Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Karmaşıklık oluşturmaması adına  $\text{LaNi}_5$  tozları bu şekilde gösterilmemiştir. Deneysel ölçümlere dayalı olarak belirlenen ENG parçacıkları ise şekilde açıkça görülmektedir. Analizler sırasında uygulanan ısı miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir.

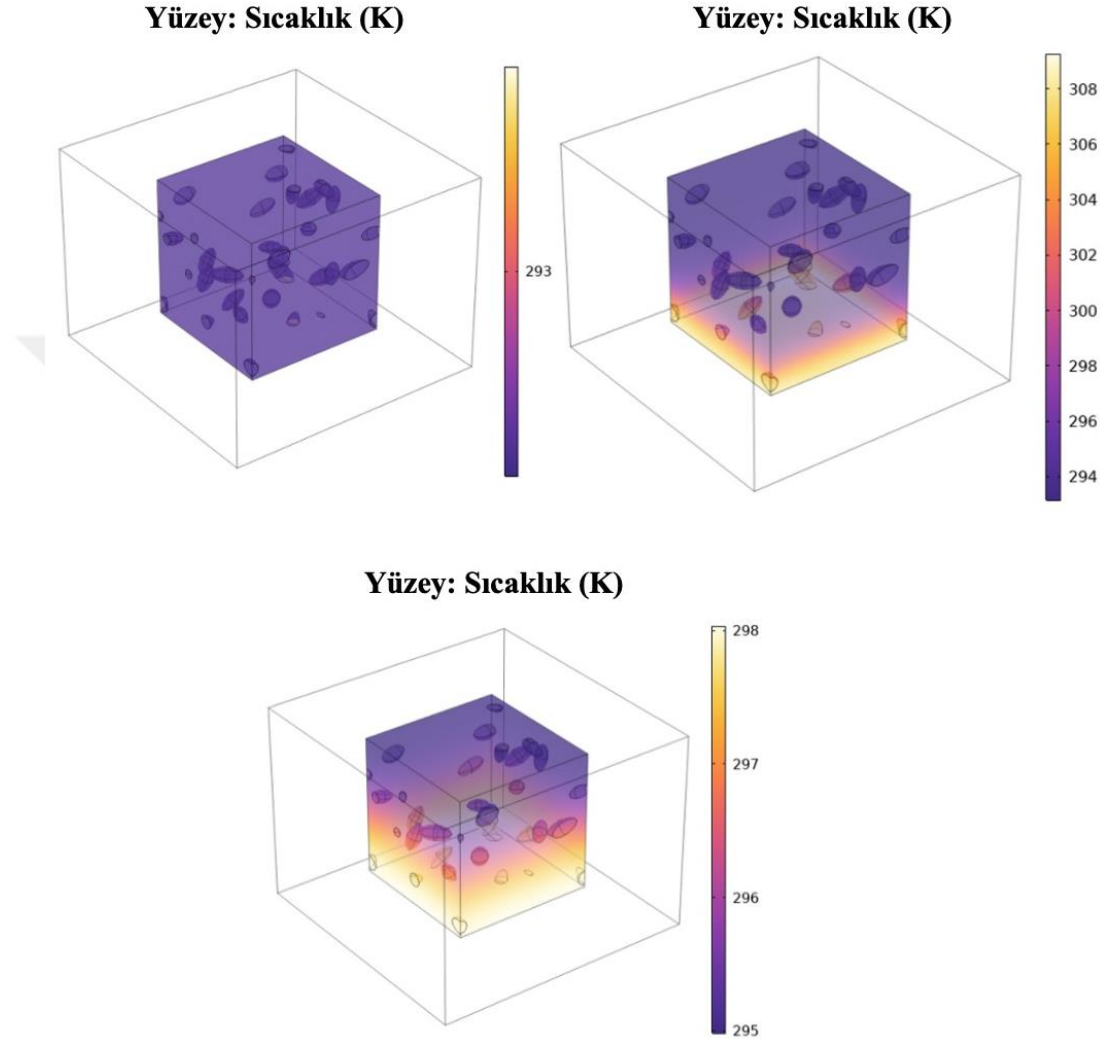


Şekil 4.14. LFA test sistem modelleme görüntüsü

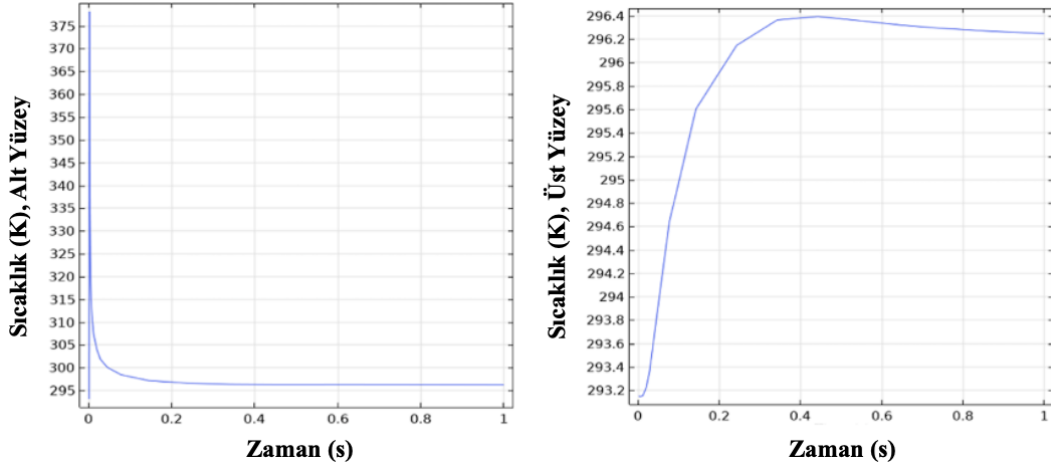


Şekil 4.15. Parçaya uygulanan ısı girdisi

Yapılan analizlerde elde edilen malzemede farklı zamanlardaki sıcaklık ilerleyişi incelenmiştir. Parçanın alt ve üst yüzeylerine birer adet yüzey probu eklenerek sıcaklık değerlerinin değişimi zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Sıcaklık değişim sonuçları ise Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı zamanlardaki sıcaklık dağılımları



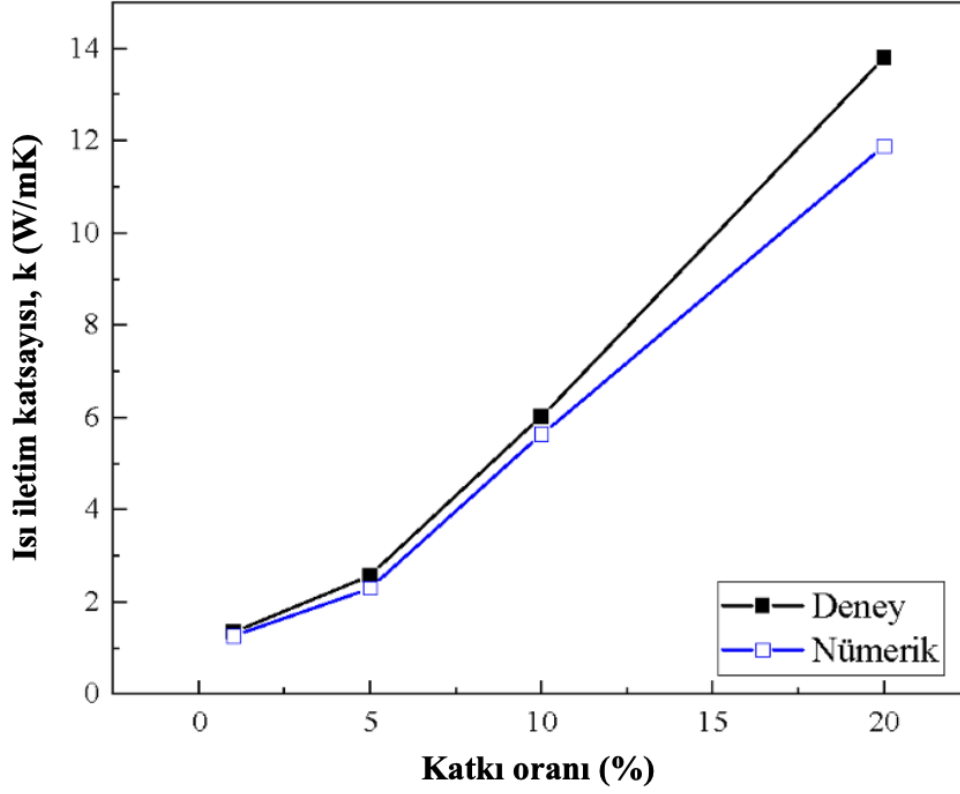
Şekil 4.17. Sıcaklık dağılımlarının zamanla değişimi

Yukarıda elde edilen veriler ışığında malzemeye ait etkin ısı iletim katsayıları ( $k_{eff}$ ) aşağıda verilen bağıntı ile belirlenmiştir.

$$k_{eff} = 1.36976 * ro_{mix} * Cp_{mix} * Thickness^2 / (\pi^2 * \frac{t_1}{2}) \quad (16)$$

Eşitlikte verilen  $ro_{mix}$  ve  $Cp_{mix}$  değerleri hacim oranlarına göre ilgili malzemelerin karışım değerlerinden hesaplanan yoğunluk ve özgül ısı değerlerine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte thickness ilgili malzemenin ısı uygulanan yüzeyinden itibaren sahip olduğu kalınlık değerini göstermektedir. Eşitlikte  $\frac{t_1}{2}$  değeri ise üst yüzeyde ulaşılan maksimum sıcaklık değerinin yarı sıcaklık seviyesine ulaşıldığı zamanı göstermektedir. İlgili sistemde k değerinin karışım yöntemi dışında bu şekilde belirlenmesindeki temel amaç, ENG'lerin sahip olduğu geometrilerin de ısı iletim sürecinde etkin olmasındandır. Çalışmada bu durum dikkate alınmış olup deneysel verilerle, hesaplatılan ısı iletim katsayıları da Şekil 4.19'da verilmiştir. Deneysel kapsamında depolama malzemesi olan LaNi<sub>5</sub>, %1, %5, %10 ve %20 oranlarında ENG ile fiziksel olarak karıştırılıp 5 saat öğütülmüştür. Pelet haline getirilen numunelerin ısı iletim katsayıları daha sonra Hot Disk (TPS 500S, İsviçre) Termal İletkenlik Analizör cihazı ile belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere gerek deneysel gerekse de sayısal analizlerde ENG miktarı arttıkça ısı iletim katsayısı iyileşmektedir. Fakat deneysel bulgularla da doğrulandığı üzere ENG katkısının artması; aynı zamanda hidrojen depolama malzemesinin azalacağı anlamına geldiği için bakır kaplamaya benzer şekilde depolama hızının artması fakat depolama miktarının azalması ile sonuçlanmaktadır. Öte yandan özellikle düşük katkı oranlarında sayısal sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu

tez kapsamında gerçekleştirilen mikro ölçekli analizler gerçekçi olarak değerlendirilmiştir.



şekil 4.18. Farklı ENG katkı oranlarına bağlı olarak ısı iletim katsayısının değişimi

## BÖLÜM V

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hidrojen depolama malzemelerinin termal iletkenliklerinin iyileştirilmesi ve depolama hızlarının geliştirilmesi için DIGIMAT yazılımı kullanılarak oluşturulan sentetik mikro yapılar üzerinde Cu kaplama kalınlıkları ve ENG katkı oranları çalışılmış ve COMSOL yazılımıyla hidrojen depolama performansları mikro ölçekte sayısal olarak çözülmüştür. Elde edilen önemli bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Çalışma kapsamında ilk olarak farklı bakır kaplama kalınlıklarının hidrojen depolama süreçlerine olan etkileri sayısal olarak incelenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen 0,8  $\mu\text{m}$ 'lik kaplama kalınlığı ve 50 s süresince yapılan depolama işlemi sonucunda  $\text{LaNi}_5$  tozlarının tamamen  $\text{H}_2$  ile bağlandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kaplama kalınlığı arttıkça depolama hızının ve depolama miktarının azaldığı belirlenmiştir.
- Farklı ENG katkı oranlarına sahip  $\text{LaNi}_5$  toz alaşımının ısı iletim katsayısının belirlenmesi ve modelleme çalışmalarının doğrulanması amacıyla, bilgisayar ortamında LFA (Linear Frequency Analysis) test sisteminin modellenmesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ENG katkı oranı arttıkça termal iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Sayısal olarak ifade edildiğinde, %1, %5, %10 ve %20 ENG katkı oranında ısı iletim katsayıları sırasıyla 1,3, 2,3, 5,7 ve 11,8 W/mK olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ölçülen değerler ise %1, %5, %10 ve %20 ENG katkı oranında ise sırasıyla 1,3, 2,4, 5,7 ve 13,9 W/mK olarak belirlenmiştir.
- Özellikle düşük ENG katkı oranlarında sayısal sonuçların deneysel verilerle örtüştüğü görülmüş olup bu durum sentetik mikro yapıların mikro ölçekte sayısal analizi yaklaşımını doğrulamıştır.

Öte yandan  $\text{LaNi}_5$  parçacık ve/veya gözenek boyutu ve dağılımının yanı sıra farklı depolama koşullarının da etkisinin incelenmesi ve parametrik optimizasyon çalışmaları ile hidrojen depolama performansının iyileştirilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

Afzal, M., Gupta, N., Mallik, A., Vishnual, K.S. ve Pratibha, S., “Experimental analysis of a metal hydride hydrogen storage system with hexagonal honeycomb-based heat transfer enhancements-part B”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 13131-13141, 2021.

Ahmed, S. S. ve Murthy, S. S., “Analysis of a novel metal hydride cycle for simultaneous heating and cooling”, *Renewable Energy*, 29, 615–631, 2003.

Aldas, K., Mat, M.D., Kaplan, Y., “A three-dimensional mathematical model for absorption a metal hydride bed”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1049-1056, 2002.

Andreasen, G., Melnichuk, M., Ramos, S., Corso, H.L., Visintin, A., Triaca, W.E. ve Peretti, H.A., “Hydrogen desorption from a hydride container under different heat exchange conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13352e13359, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.115>.

Anonim, Hydrogen-Council-Vision-Document.pdf ([hydrogencouncil.com](http://hydrogencouncil.com)), 7 Mayıs 2023.

Anonim, HydrogenThermophysicalProperties, <http://www.engineeringtoolbox.com>, 31 Mayıs 2023.

Bao, Z., “Performance investigation and optimization of metal hydride reactors for high temperature thermochemical heat storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(16), 5664-5676, 2015.

Bao, Z., Yang, F., Wu, Z., Nyamsi, S.N. ve Zhang, Z., “Optimal design of metal hydride reactors based on CFD–Taguchi combined method”, *Energy Conversion and Management*, 65, 322-330, 2013.

Bhuiya, H. Md. M., “Design and Analysis of Hydrogen Powered Actuator Integrating Metal Hydride Storage System”, Doctor of Philosophy in Engineering-Mechanical Engineering, *University of Nevada*, Las Vegas, 2014.

Boukhari, A. ve Bessaïh, R., “Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 13708-13717, 2015.

Brandes, E.A., ve Brook, G.B., *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992.

Brestovič, T., , Natália Jasminská, N. ve Lázár M., “Heat Pump Application at Hydrogen Compression While using Metal Hydride Materials”, *Acta Mechanica Slovaca*, 22 (2): 24-29, 2018.

Bossel, U., “Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle”, *European Fuel Cell Forum*, 29.10. 2003.

Brück, S., Schippl, V., Schwarz, M., Christ, H.J., Claus-Peter Fritzen, C.P. ve Weihe, S., “Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue Behavior of Austenitic and Martensitic Stainless Steels”, *Metals*, 8, 339, 2018.

Busque, R., Torres, R., Grau, J., Roda, V. ve Husar, A., “Mathematical modeling, numerical simulation and experimental comparison of the desorption process in a metal hydride hydrogen storage system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35),16929-16940, 2018.

Busque, R. , Torres, R., Grau, J., Roda, V., Husar, A., “Effect of metal hydride properties in hydrogen absorption through 2D-axisymmetric modeling and experimental testing in storage canisters”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 19114–19125, 2017.

Capurso, G., Schiavo, B., Jepsen, J., Lozano, G. A., Metz, O., Klassen, T. ve Dornheim, M., “Metal Hydride-Based Hydrogen Storage Tank Coupled with an Urban Concept Fuel Cell Vehicle: Off Board Tests”, *Adv. Sustainable Syst.*, 2, 1800004, Wiley-2018.

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

Chanchetti, L.F., Leiva, D.R., Lopes de Faria, L.L. ve Ishikawa, T.T., “A scientometric review of research in hydrogen storage materials”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 5356–5366, 2020.

Chandra, S., Sharma P., Muthukum, P., Tatiparti S.S.V., “Modeling and numerical simulation of a 5 kg LaNi<sub>5</sub>- based hydrogen storage reactor with internal conical fins”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 8794-8809, 2020.

Chippar, P., Lewis, S.D., Rai, S., Sircar, A., “Numerical investigation of hydrogen absorption in a stackable metal hydride reactor utilizing compartmentalization”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 8007–8017, 2018.

Cho, E.S., Ruminski, A.M., Aloni, S.,Y. Liu, S., Guo, J. ve Urban, J.J., “Graphene oxide/metal nanocrystal multilaminates as the atomic limit for safe and selective hydrogen storage”, *Nature Communications*, 7, 10804, 2016.

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

David, E., “An overview of advanced materials for hydrogen storage” *J. Mater. Process. Tech.*, 162-163, 169, 2005.

Deng, C., Shi, P., Zhang, S., “Effect of surface modification on the electrochemical performances of LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries ”, *Materials Chemistry and Physics*, 98 , 514–518, 2006.

Dhaou, H., Souahlia, A., Mellouli, S., Askri, F., Jemni, A., 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.

Dong, Z., Wang, Y., Wu, H., Zhang, X., Sun, Y., Li, Y., Chang, J., He, Z., Hong, J., “A design methodology of large-scale metal hydride reactor based on schematization for hydrogen storage”, *Journal of Energy Storage*, 49, 104047, 2022.

El Mghari, H., Huot, J., ve Xiao, J., “Analysis of hydrogen storage performance of metal hydride reactor with phase change materials”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28893-8908, 2019.

Fujisawa, A., Shinichi Miura, S., Mitsutake, Y. ve Monde, M., “Simulation study of hydrogen purification using metal hydride”, *Journal of Alloys and Compounds*, 580, S423–S426, 2013.

Garrison, S.L., Hardy, B.J., Gorbounov, M.B., Tamburello, D.A., Corgnale, C., B. A. vanHassel, B.A, Mosher D.A., Anton., D. L., “Optimization of internal heat exchangers for hydrogen storage tanks utilizing metal hydrides”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2850–2861, 2012.

Gkanas, E.I., Grant, D.M., Khzouz, M., Stuart, A.D., Manickam, K. ve Walker, G.S., “Efficient hydrogen storage in up-scale metal hydride tanks as possible metal hydride compression agents equipped with aluminium extended surfaces”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 10795-10810, 2016.

Han, G., Kwon, Y.K., Kim, J.B., Lee, S., Bae, J., Cho, E.A., Lee, B.J., Cho, S. ve Park, J., “Development of a high-energy-density portable/mobile hydrogen energy storage system incorporating an electrolyzer, a metal hydride and a fuel cell”, *Appl. Energy* 259, 114175, 2020.

Hapçı, G., “Hidrojen depolayıcı malzemelerin üretimi ve elektrokimyasal karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 8-9, 2015.

Hardy, B. J. ve Anton, D. L., “Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part II: Detailed models”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2992–3004, 2009.

Hopkins RR, Kim KJ., “Hydrogen compression characteristics of a dual stage thermal compressor system utilizing LaNi<sub>5</sub> and Ca<sub>0.6</sub>Mm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub> as the working metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5693-5702, 2010.

Jemni, A., Ben Nasrallah, S., “Study of two dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal- hydrogen reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 43–52, 1995.

Johnson, T.A., Jorgensen, S.W., ve Dedrick, D.E., “Performance of a full-scale hydrogen-storage tank based on complex hydrides”, *Faraday Discuss*, 151, 327-352, 2011.

Kaplan Y. Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4, 2288-94, 2009.

Karmakar, A., Mallik, A., Gupta, N. ve Sharma, P., “Studies on 10 kg alloy mass metal hydride based reactor for hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, (Basım aşamasında), 2023.

Karmakar, A., Mallik, A., Gupta, N ve Pratibha, S., “Studies on 10kg alloy mass metal hydride based reactor for hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 4687), 5495-5506, 2020.

Kazakov, A.N., Bodikov, V.Y., Blinov, D.V. ve Volodin, A.A., “Hydrogen diffusion in AB<sub>5</sub> type metal hydride anodes by potentiostatic intermittent titration technique”, *Journal of Physics: Conference Series*, 1675, 012090, 2020.

Kim, T., “Fully-integrated micro PEM fuel cell system with NaBH<sub>4</sub> hydrogen generator”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2440-2446, 2012.

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

Kim K.J., Park I.S., Kim K.J., Gawlik K., “A hydrogen-compression system using porous metal hydride pellets of  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 870-877, 2008.

Kim S. and Kim K-J. “ Hydrogen Storage with Annular  $\text{LaNi}_5$  Metal Hydride Pellets”, *Advanced Materials Research*, 875-877, 1671-1675, 2014.

Kim KJ, Feldman Jr KT, Lloyd GM, Razani A, Shanahan KL. “Performance of high power metal hydride reactors.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(5):355–62, 1998.

Kumar, A., N.N. Raju, N.N., Muthukumar, P. e 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.

Lee M., Kim K. J., Hopkins R. R., Gawl K., “Thermal conductivity measurements of copper-coated metal hydrides ( $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Ca}_{0.6}\text{Mm}_{0.4}\text{Ni}_5$ , and  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ ) for use in metal hydride hydrogen compression systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3185 – 3190, 2009.

Li, H., Wang, X., Dong, Z., Xua, L. ve Chena, C., “A study on 70 MPa metal hydride hydrogen compressor”, *Journal of Alloys and Compounds*, 502, 503–507, 2010.

Lin, X., Zhu, Q., Leng, H., Yang, H., Lyu, T., Li, Q., “Numerical analysis of the effects of particle radius and porosity on hydrogen absorption performances in metal hydride tank”, *Appl. Energy*, 250, 1065–1072, 2019.

Liu, J., Xue, Y., Zhang, M., ve Dai, L., “Graphene-based materials for energy applications”, *MRS Bulletin*, 37, 1265–1272, 2012.

Lototskyy, M.V., Yartys, V.A., Pollet, B.G ve Bowman Jr. R.C., “Metal hydride hydrogen compressors: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(11), 5818-5851, 2014.

Lototskyy, M., Tolj, I., Klochko, Y., Davids, M.W., Swanepoel, D., ve Linkov, V., “Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45,7958-7967, 2020.

Mandal, T. K. ve Gregory, D. H., “Hydrogen: a future energy vector for sustainable development”, Proc. IMechE, Vol. 224, Part C: *J. Mechanical Engineering Science*, 2009.

Muthukumar, P., Singhal, A. ve Bansal, G.K., “Thermal modeling and performance analysis of industrial-scale metal hydride based hydrogen storage container”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19), 14351-14364, 2012.

Nashchekin, M. D., Minko K. B. ve Artemov, V. I., “Numerical analysis of constructive and regime parameter effects on the efficiency of metal hydride systems for hydrogen purification”, *Case Studies in Thermal Engineering*, 14,100485, 2019.

Mazzucco, A., Dornheim, M., Sloth, M., Jensen, T. R., Jens Oluf Jensen, J. O ve Rokni, M., “Bed geometries, fueling strategies and optimization of heat exchanger designs in metal hydride storage systems for automotive applications: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(30), 17054-17074, 2014.

Mench, M.M., “Fuel Cell Engines”, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 2008.

Mohan, V.B., Lau, K.T. ve Hui, D., “Bhattacharyya, Graphene-based materials and their composites: a review on production, applications and product limitations”, *Composites B*142, 200–220, 2018.

Park, C.S., Jung, K., Jeong, S.U., Kang, K.S., Lee, Y.H., Park, Y.S. ve Park, B. H., “Development of hydrogen storage reactor using composite of metal hydride materials with ENG”, *Dimensions*, 45(51), 27434-27442, 2020.

Pasini, J. M., Corgnole, C., van Hassel, B. A., Motyka, T., Kumar, S. ve Simmons, K. L., “Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(23),9755-9765, 2013.

Ron M, Bershadsky E, Josephy Y., “The thermal conductivity of porous metal matrix hydride compacts”, *Journal of the Less-Common Metals*, 172-174, 1138-1146, 1991.

Jiao, K., Li, X., Yin, Y., Zhou, Y., Yu, S., Du, Q., “ Effects of various operating conditions on the hydrogen absorption processes in a metal hydride tank”, *Appl. Energy* 94, 257–269, 2021.

Sanchez AR, Klein HP, Groll M., “Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds”, *Int J Hydrogen Energy*, 28, 515-527, 2003.

Schlapbach, L. ve Züttel, A., “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, *Nature*, Vol 414, 15 November 2001 ([www.nature.com](http://www.nature.com)).

Sekhar, B.S., Lototsky, M., Kolesnikov, A., Moropeng, M.L., Tarasov, B.P., Pollet, G., “Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options”, *J. Alloy Compd*, 645, S89–S95, 2015.

Shiraz, H.G. ve Tavakoli, O., “Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 104–109, 2017.

Shlapbach, L., “Surface properties and activation, In: Hydrogen in intermetallic compounds II”, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1992.

Singh, A., Maiya, M.P. ve Murthy, S.S., “Experiments on solid state hydrogen storage device with a finned tube heat exchanger”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15226e15235, 2017.

Tliha, M., Khaldi, C., Boussami, S., Fenineche, N., El-Kedim, O., Mathlouthi, H., Lamloumi, j., “Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review”, *J Solid State Electrochem*, 18,577–593, 2014.

Yang, F. S., Wang, G. X., Zhang, Z. X., Meng, X. Y. ve , Rudolph, V., “Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues”, *International Journal of Hydrogen Energy*,35, 3832–3840, 2010.

Varma, G., Thakare, R., Thakare, P. ve Pawar, M. A., “Metal hydride based cooling systems”*International Journal of Advance Research in Science and Engineering*, 5(02), 2016.

Wang, L., Fu, X., Chang, E., Wu, H., Zhang, K., Lei, X., Zhang, R., Qi, X., Yulin, Y. “Preparation and Its Adsorptive Property of Modified Expanded Graphite Nanomaterials”, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 3, 1-5, 2014.

Zhang, J., Fisher, T. S., Ramachandran, P.V., Gore, J. P. ve Mudawar, I., “A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies”, *Journal of Heat Transfer*, 127, 1399, 2005.

## ÖZGEÇMİŞ

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



## TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Kaplan R.N., Atalmis G., Timurkutluk B., Toros S., Kaplan Y., Metal Hidrür Reaktörlerde Hidrojen Depolamasının Mikro Ölçekte Analizi, 4 International Science Innovation Congress, Tokat, 27- 30.07.2023



