

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN ve HİDROJEN DEPOLAMA

Murat GÜVENDİREN

Orta Doğu Teknik Üniv. Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.

Tayfur ÖZTÜRK

Prof. Dr., Orta Doğu Teknik Üniv. Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.

Son yüz - yüzelli yıldır temel enerji kaynağı olarak, kömürden petrole, petrolden doğal gaza tedrici bir geçiş gözlenmektedir. Bu geçişin, takiben hidrojenle devam etmesi beklenmektedir. Bu çalışmada, enerji kaynağı olarak hidrojen kısaca değerlendirilmiş ve ağırlıklı olarak hidrojen depolama üzerinde durulmuştur. Çalışmada, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı gözlenmiştir. Hidrojenin yaygın tarzda kullanımı yakıt pili esaslı olacağından yaygınlığın bu alandaki teknolojik gelişmelere de bağlı bir seyir izlemesi beklenmektedir. Bununla birlikte günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilmiştir. Taşınabilir enerji uygulamaları ve ilave olarak, ulusal şebekeden uzak alanlarda izole, sabit enerji sistemleri oluşturulması hidrojenin geçerli olduğu diğer alanlardır. Tüm bu uygulamalarda hidrojenin etkin, kolay ve güvenilir tarzda depolanması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, yer yer yapılan deneysel çalışmalar da dahil edilerek depolama farklı alternatifleri ile ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar sözcükler : Enerji, hidrojen, metal hidrürler, hidrojen depolama

In the last hundred years, there has been a gradual shift in primary sources of energy from coal to petroleum and then to natural gas. It is expected that hydrogen would be the next phase as a source of primary energy in the future. It appears that with the current cost of hydrogen being triple of that of hydrocarbon energy, the common use of hydrogen will await for the technological developments. Such developments are necessary not only to reduce the cost of hydrogen production but also on the hydrogen based fuel cell technology. For the time being, however, hydrogen appears to be quite attractive as a way of storing excess electrical energy. This stored energy, when needed, may be used as fuel for e.g. portable energy applications or as fuel for automotive applications. Isolated energy systems, i.e. in areas remote from national network, the use of hydrogen, as a way of energy storage also appears to be attractive. In the present work, following a brief overview of the status of hydrogen and its applications, methods of hydrogen storage supplemented by experimental work are reviewed in some detail.

Keywords: Hydrogen, metal hydrides, hydrogen storage

GİRİŞ

Endüstri devriminden günümüze kadar birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim olduğu bilinmektedir. Başlangıçta katı (kömür) ağırlıklı enerji kaynağı, takiben sıvıya (petrole) dönüşmüş ve içinde bulunduğumuz yıllar içerisinde de sıvıdan gaza (doğal gaz, LPG) kısmi bir geçiş gerçekleşmiştir. Nitekim petrol istasyonlarına ek olarak gaz dolmuş istasyonları da şehir yaşamının bir parçası haline gelmiştir.

Bu gelişmede azalan enerji kaynaklarının oluşturduğu dürtü kadar çevre kirliliği de rol oynamıştır. Nitekim üretilecek aynı enerji miktarı için gerekli kömür, petrol, doğal gazın oluşturduğu çevre kirliliği verilen sıra içerisinde azalmaktadır. Enerji kaynağı olarak hidrojenin önemi bu sıra içerisindeki yerinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen, reaksiyon sonucu -diğer yakıtların sebep olduğu CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x vb oluşumların aksine- sadece su oluşturmaktadır.

Enerji kaynağı olarak hidrojen konusunda ilk sistemli program IEA (Uluslararası Enerji Ajansı) tarafından 1977 yılında başlatılmıştır. Ajans, Hidrojen Anlaşması olarak da bilinen Hidrojen Üretim ve Kullanım Programını başlatmış ve bu şekilde hidrojenin üretim, depolanma ve son ürün olarak kullanım teknolojilerinin geliştirilmesini hedeflemiştir (Elam ve diğerleri, 2003). 1974 yılında IAHE (Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği) oluşturulmuş ve bunu takip eden yıllarda ulusal nitelikte NHA, AHA (ABD), HESS (Japonya), CHA (Kanada), vb organizasyonlar oluşturulmuştur.

2002 yılı itibarıyla aradan geçen süre içerisinde araştırmaların vardığı aşamalar da dikkate alınarak enerji kaynağı olarak hidrojenin diğer yakıt kaynaklarına göre ekonomik analizi Momirlan ve Veziroğlu (2002) tarafından verilmektedir.

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN ve UYGULAMALARI

Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir (Guhencin 2002, Momirlan ve Veziroğlu 2002). Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar, gene benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Eroğlu ve diğerleri 1999; Koku ve diğerleri 2002, 2003).

Günümüzde hidrojen konusundaki çalışmaların önemlice bir kısmı otomotiv sektörünü esas almaktadır. Hidrojen içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilir. Ancak hidrojenin gerçek anlamda üstünlüğü yakıt pillerinde ortaya çıkmaktadır. Nitekim hidrojen üretimi ve depolanması konusunda son yıllarda yoğunlaşan araştırmalar paralelinde yakıt pillerinde de benzer geliştirme çalışmalarının yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Ergül ve diğerleri 1997, Han ve diğerleri 2000, Yazaydın ve diğerleri 2003). Otomotiv sektöründe bilinen pek çok firma hidrojen-yakıt pili esaslı kapsamlı araştırma programları başlatmıştır. Bu programlara ilişkin bilgi kaynakçada verilmektedir.

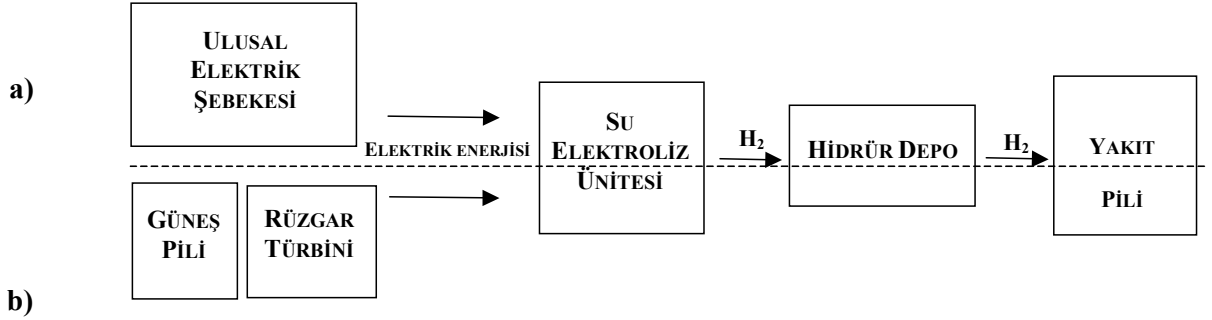
Mormillan ve Veziroğlu'nun analizleri mevcut durumda hidrojenin diğer hidrokarbon enerji kaynaklarına oranla yaklaşık 3 kat kadar pahalı olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile hidrojenin mevcut durumda gerek otomotiv gerekse diğer alanlarda yaygın kullanımı ancak yukarıda değinilen geliştirme çalışmalarının sonucuna bağlı olacaktır.

Bununla birlikte elektrik enerjisinin depolanamaması hidrojeni bir depolama aracı olarak gündemde tutmaktadır. Nitekim hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkeler bu doğrultuda programlar başlatmışlardır (Kruger ve diğerleri, 2003). Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır, Şekil 1(a). Başlatılan uluslararası bir programda (Euro-Quebec) Kanada'da hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerji, sıvı hidrojene dönüştürülmekte ve Avrupa'ya toplu taşıma vb amaçları için ihrac edilmektedir (Drolet ve diğerleri, 1996).

Hidrojenin gündemde olabileceği diğer bir alan ulusal şebekeden uzak bölgelerde izole enerji sistemlerinin oluşturulmasıdır, Şekil 1(b). Burada temel enerji kaynağı güneş, rüzgar vb olmakta,

üretilen elektrik enerjisi yukarıda olduğu gibi hidrojen olarak depolanabilmektedir. Sistem depolanan enerjinin gerektiği hallerde yakıt pili vasıtası ile elektrik enerjisine dönüştürülmesini esas almaktadır.

Mevcut koşullarda hidrojenin en geçerli olduğu alan taşınabilir enerji uygulamalarıdır. Bu kapsamda depolanmış hidrojen-yakıt pili sistemi mevcut pillerin kapasite ve ömür olarak gelişmiş şeklidir. Bu alan gerek depolamada gerekse yakıt pilinde hafifliğin ön plana çıktığı uygulamalardır.



Şekil 1. a) Ulusal şebekeden ihtiyaç fazlası enerjinin depolanması ve yakıt pilinde kullanımı.

b) Ulusal şebekeden uzak -izole- sistemlerde, güneş pili ve/veya rüzgar türbini ile üretilen elektrik enerjisinin depolanması ve kullanımı.

HİDROJEN DEPOLAMA

Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır.

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiminde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir. Depolamada elde edilebilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri farklı depolama yöntemleri için Şekil 2'de verilmektedir. Ayrıca farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri Tablo 1'de verilmektedir. Selvam ve diğerleri 1986 tarafından verilen bu değerlere nanotüpler, alanatlar ve sodyum bor hidrür değerleri ayrıca ilave edilmiştir.

Tablo 1. Değişik Ortamlarda Depolanabilecek Hidrojen Miktarı ve Enerji Yoğunlukları. (Selvam ve diğerleri 1986)

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (ağ. %)	Hacimce Yoğunluk* (H atomu l ⁻¹) (x10 ²⁵)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ kg ⁻¹	MJ l ⁻¹
Gaz halde H ₂ (150 atm)	100.00	0.5	141.90	1.20
Sıvı H ₂ (-253°C)	100.00	4.2	141.90	9.92

MgH ₂	7.65	6.7	9.92	14.32
VH ₂	2.10	11.4	-	-
Mg ₂ NiH ₄	3.60	5.9	4.48	11.49
TiFeH _{1.95}	1.95	5.5	2.47	13.56
LaNi ₅ H _{6.7}	1.50	7.6	1.94	12.77
NaAlH ₄	7.40	-		8.25
NaBH ₄ (katı)	10.60	6.8	-	-
NaBH ₄ -20 Sol.	4.40	-	44	-
NaBH ₄ -35 Sol.	7.70	-	77	-
Nanotüpler	1-10(?)	-	?	?
Benzin	-	-	47.27	6.6-9.9
Metanol	-	-	22.69	5.9-8.9
* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.				

(Verilen bu Tablo'ya alanatlar, sodyum bor hidrür, nanotüplere ilişkin yaklaşık değerler ayrıca ilave edilmiştir.)

Ancak güvenilirlik ve hafiflik, hidrojenin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkartmaktadır. Görüleceği üzere özellikle birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hidrürler gaz veya sıvı depolamada bir hayli üstündür.

Tanklarda Depolama

Hidrojen diğer gazlarda olduğu gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Nitekim otomotiv firmalarının geliştirdiği araçların büyük çoğunluğu hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır.

Tablo 1'de görüleceği üzere ağırlıkça bakıldığında gaz olarak hidrojen depolama caziptir. Ancak Tablo'da tank ağırlığı dikkate alınmamıştır. Etkin depolama 150 atmosfer veya daha yüksek basınç değerlerini gerektirmekte, bir taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımı açısından zorlayıcı olmaktadır.

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253 °C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir, hidrojenin sağlanacak enerjinin yaklaşık $\frac{1}{4}$ 'ü kadar. Tanklarda depolama konusunda son yıllarda yapılan çalışmalar Eward 1998 tarafından ayrıntıları ile verilmektedir.

Nanotüplerde Depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir (Darkrim ve diğerleri, 2002). Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok-duvarlı tüplerde üretilebilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K), nanotüpler de mevcuttur (Hirscher ve diğerleri., 2002).

Hidrojen, natotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf -van der Waals etkileşimi- sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır (Atkinson ve diğerleri, 2001).

Karbon-bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar "fullerene" orijinli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir (Türker 2003, Erkoç ve Türker). Yine bazı çalışmalar karbon nanotüplerde ağırlıkça yüzde 4 ila 14 arasında hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir (Meregalli ve Parrinello, 2001). Meregalli ve Parrinello, anılan bu miktarların ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir.

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu v.b) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Darkrim ve diğerleri, 2002). Son 10 yılda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, birbirinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Chen ve diğerleri (1999), alkali metal-ilaveli çok duvarlı nanotüplerde, 380 °C'de ve atmosferik basınçta, ağırlıkça % 20 hidrojen depoladıklarını belirtmişler, Yang (2000) ise aynı üretim metodu ve koşullar için kuru hidrojen gazında % 2.5'lük, yaş hidrojen için % 12'lik, depolama elde etmiştir. Yang, yaptığı değerlendirme sonucunda Chen ve diğerlerinin (1999) elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerinin altında olduğunu belirtmiştir.

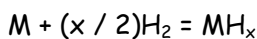
Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacıyla tüm Avrupa genelinde üniversite ve araştırma enstitüleri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır (Atkinson ve diğerleri, 2001). İlk resmi sonuç Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı tüpler için geri dönüşümlü depolama miktarı ağırlıkça yüzde 1 olarak rapor edilmiştir.

Nanotüpler konulu depolama çalışmalarında ağırlık kazanan diğer bir malzeme bor nitrür (BN)dür. Bor nitrürde depolama nanotüp, nanokapsül veya nanokafeslerde yapılabilmektedir. Oku ve Kuno (2003), BN'de ağırlıkça % 3 hidrojen depolamanın mümkün olabileceğini belirtmektedirler.

Wang ve diğerleri (2002), mekanik öğütme ile elde ettikleri nano-BN'ün hidrojen atmosferi altında yapılan öğütme sonucunda ağırlıkça % 2.6 hidrojeni depoladığını belirtmişlerdir. Buna ilaveten, depolanan hidrojenin 300 °C civarında geri bırakıldığını tespit etmişlerdir. Bando ve diğerleri (2002), benzer çalışmada 100 bar hidrojen basıncı altında gerçekleşen depolama miktarını ağırlıkça % 2.9 olarak vermektedirler.

Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve arametallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Reaksiyon basit olarak.



şeklinde. Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamanın bir aracı olarak değerlendirilebileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısısına ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine dayalı ısıtma-soğutma (termodinamik gereç) uygulamalarıdır (Dantzer, 1997). Bu tür uygulamalarda "reaktör"de ısı ve sıcaklık kontrolü önem kazanmaktadır (Kaplan ve Veziroğlu, 2003).

Pratik uygulamalar esas alındığında hidrojen depolamada amaçlanan özellikler belirlidir. Bu özellikler;

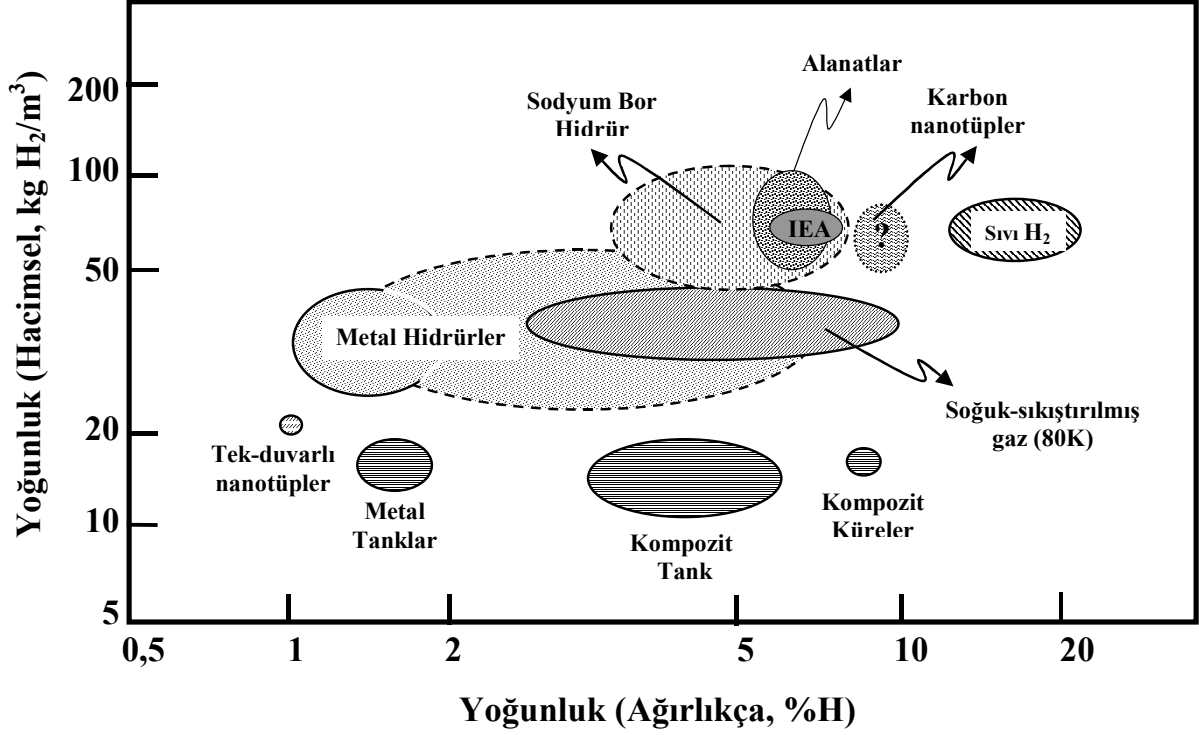
- 1) Olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- 2) Olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı
- 3) Zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolun sayısı

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve A.B.D. Enerji Bakanlığı otomotiv uygulamaları için hedef değerleri kapasite: >% 5-6, geri bırakım sıcaklığı: <150 °C ve kullanım ömrü: >1000 dolun olarak tespit etmişlerdir (Schulz ve diğerleri, 1999).

Hidrojen depolama açısından değişik türdeki hidrürlerin değerlendirilmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir. Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından oluşturulan hidrürün çok kararlı olmaması temel bir özelliktir. Bu tarzda hidrojen depolayabilen farklı sistemler ana olarak AB₅, AB, AB₂, AB₃+A₂B₇ arametalleri ve Mg esaslı alaşımlardır. Yukarıdaki temel parametreler açısından verilen sistemlerin kıyaslamalı bir değerlendirmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir.

AB₅ ve AB arametalleri (örneğin, sırası ile LaNi₅ ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte, özellikle AB₅ zehirlenmeye karşı* iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı % 1-2'yi geçememektedir. Farklı sistemlerde elde edilen hidrojen depolama kapasiteleri Tablo 1'de verilmektedir.

* Hidrojen depolayıcı malzemeler gaz içersinde O₂, H₂O, CO veya CO₂ olması durumunda gaz emici özelliklerini kalıcı olarak yitirmektedirler. Zehirlenme olarak isimlendirilen bu olgu nedeni ile hidrojen depolayıcı malzemelerin bu gazları içeren ortamlardan uzak tutulması gerekmektedir.



Şekil 2. Hidrojen depolama şekilleri ve elde edilebilir hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri (yaklaşık olarak). Şekil Ewald 1998'den Uyarlanmıştır.

Tablo 1'de görüleceği gibi sözkonusu olabilecek metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ.% 7.6) ve düşük yoğunluğu ile (1.74 gr/cm^3 , hidrür halinde 1.45 gr/cm^3) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumunun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun $400-450^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur.** Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağlılık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek basınç ve vakum altında bir kaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

Bu olumsuzluklara rağmen magnezyum yüksek kapasitesi ile son on yıldır yoğun geliştirme çalışmalarının odağı olmuştur. Kinetiği iyileştirme amacıyla başvurulan en yaygın yöntem mekanik öğütmedir (Güvendiren ve diğerleri, 2002). Öğütme saf olarak yapılabileceği gibi (i) metal (V, Ti, Ni, Cu, Fe gibi), (ii) metal oksit (CuO , Al_2O_3 , V_2O_5 gibi), (iii) arametel (LaNi_5 , FeTi gibi) ilaveler ile de yapılabilmekte ve bu şekilde katkılı öğütme daha olumlu sonuç vermektedir (Güvendiren ve diğerleri 2003a).

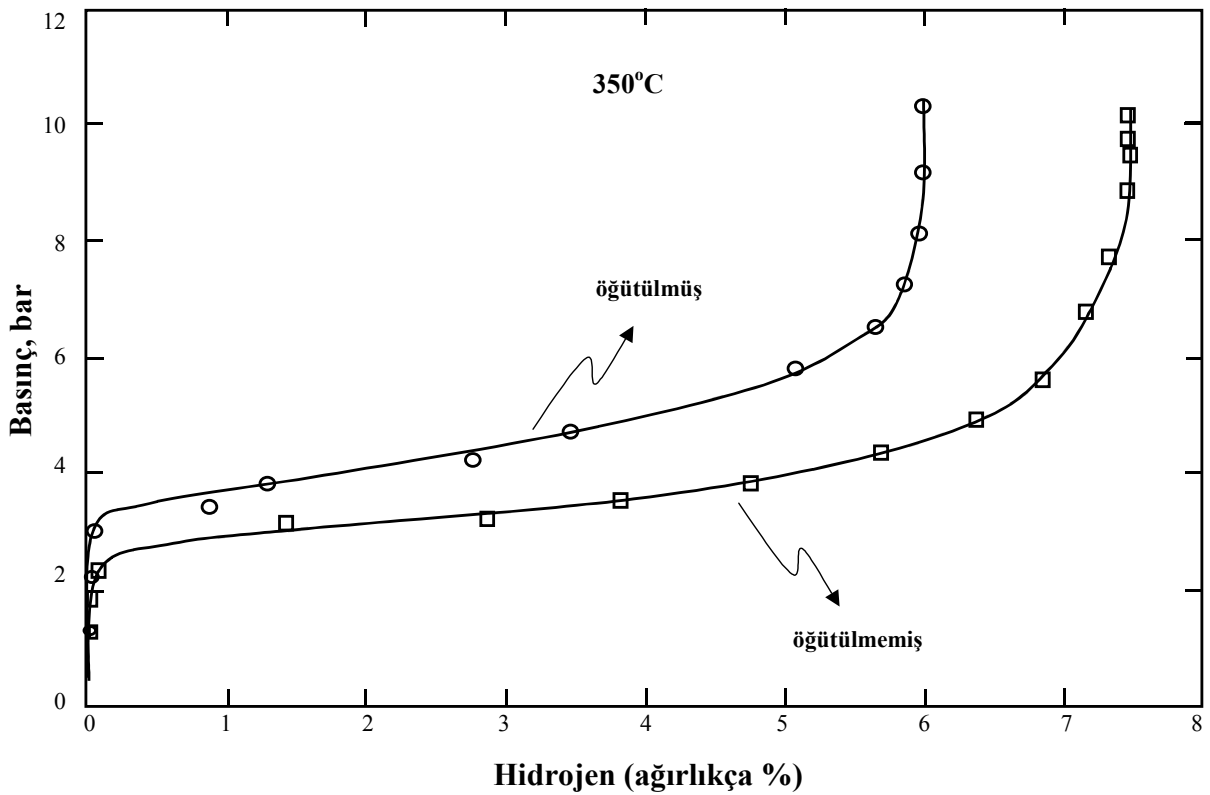
Güvendiren ve diğerleri (2003b) tarafından yapılan çalışmada katkı maddeleri ile yapılan öğütme sonucunda magnezyumda elde edilen basınç-kompozisyon izotermi Şekil 3'te verilmektedir. Yine

** Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağlılık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek basınç ve vakum altında birkaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

aynı sistemde değişik katkı maddelerinin reaksiyon kinetiğinde oluşturduğu iyileşme emilim için Şekil 4'te gösterilmektedir. Görüleceği üzere %5'lik grafit ilavesi ile öğütülen magnezyumda %6 düzeyinde bir geri dönüşümlü depolama ve pratik uygulamalar için yeterli hzlulukta bir kinetik elde edilmiştir. Ancak sıcaklık 350-400°C ile belirlenen hedef değerlerin çok üzerindedir.

Benzer alışmalar magnezyumda bir miktar kapasite düşüklüğü ile 260°C' lik sıcaklıklarda hızlı bir kinetiğin mümkün olabileceğini göstermektedir. Halen magnezyum esaslı sistemlerde %6-7 düzeyinde kapasite ile hedeflenen sıcaklıklara erişme çalışmaları yoğunlukla sürdürülmektedir.

1980'li yıllardan itibaren sürdürülmekte olan ince film esaslı çalışmalar depolayıcı malzemelerin ince film olarak üretilmesi durumunda sıcaklık ve basınc değerlerinin daha düşük olduğunu göstermektedir. İnce filmlerde hidrojen depolama Jain ve diğerleri (1988) tarafından ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3. Magnezyumda Basınc Kompozisyon Eşsıcaklık Diyagramı ve öğütmenin Diyagrama Etkisi. (Güvendiren ve diğerleri, 2003b)

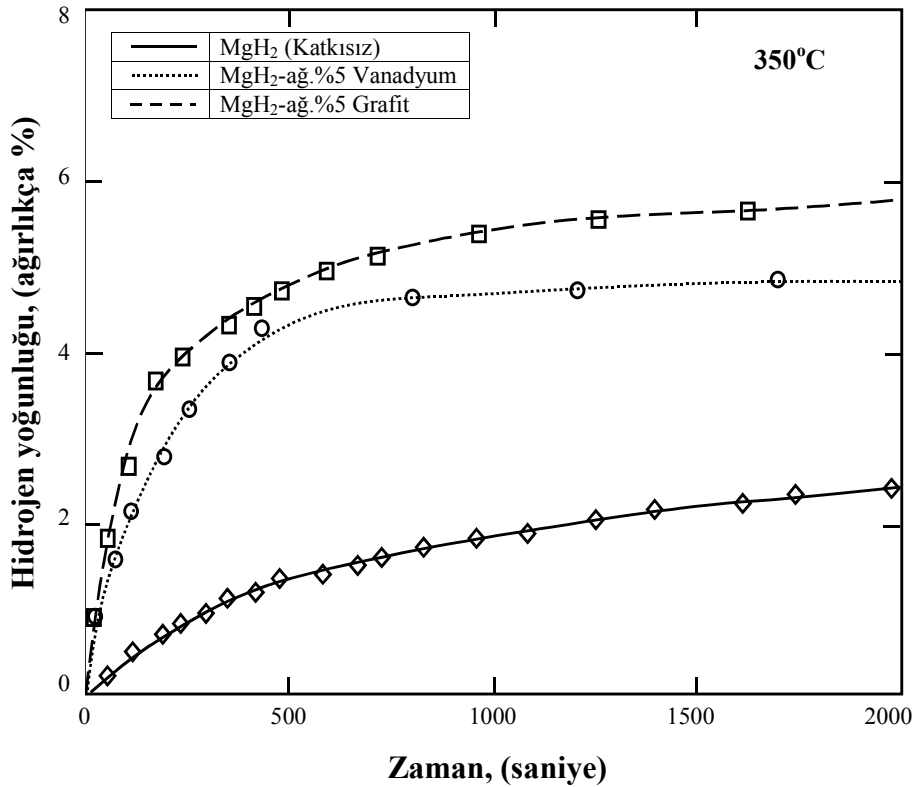
Alanatlarda Depolama

Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile aşağıda ayrıca değerlendirilecektir.

Alanatlarda hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. alışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalarda mevcuttur (Huot ve diğerleri, 1999). Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7.4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan

hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda Tablo 2' de görüleceği gibi birkaç aşamada gerçekleşmektedir (Meisner ve diğerleri, 2002). İlk aşamada serbest kalan hidrojen 185°C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmekte ancak burada geri dönüşüm kapasitesi % 3.7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması esaslı son aşama ise yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite ağırlıkça % 5.55 düzeyinde kalmaktadır.

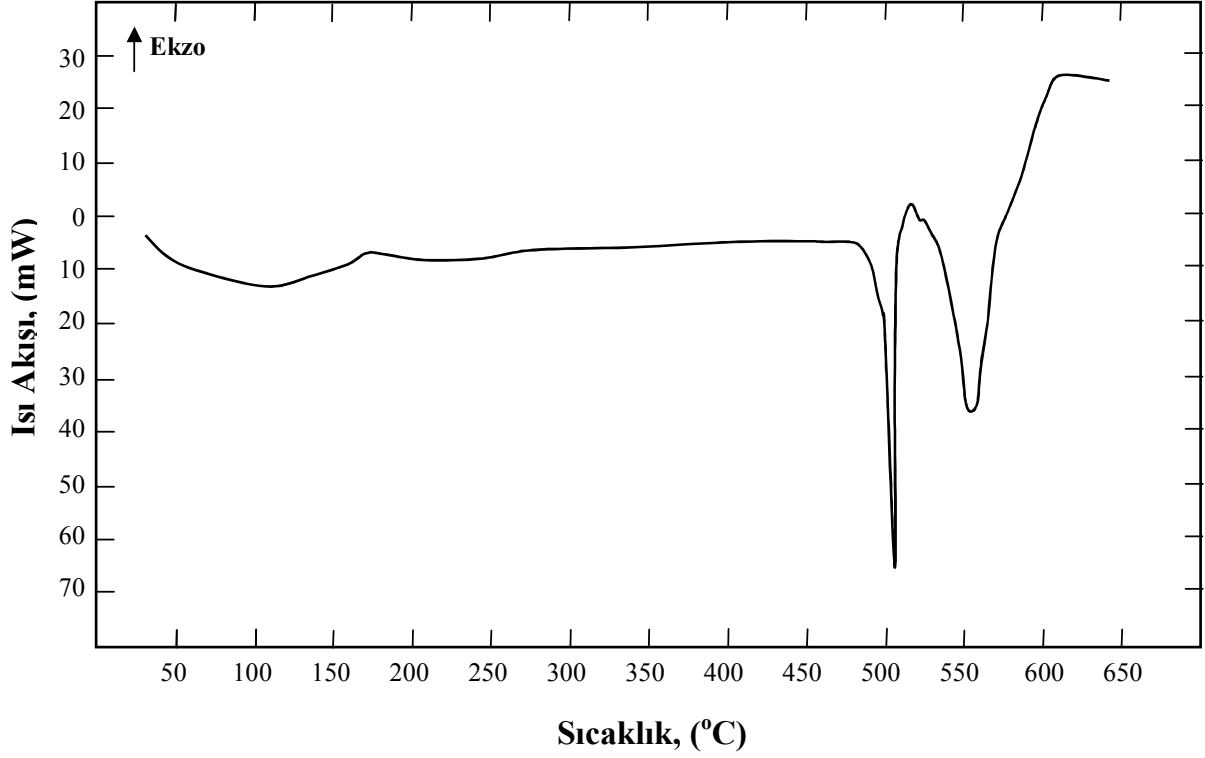
Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, 1. ve 2. reaksiyonlar esas alınarak (Tablo 2) geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, reaksiyon hızlarının artırılması odaklı olarak sürdürülmektedir (Sandrock ve diğerleri, 2002). Özellikle son birkaç yıldır yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın karbon, Ti, TiCl₃ gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir. Örneğin, Zaluska ve diğerleri (2000) sodyum alanatı karbon ile mekanik olarak öğütürerek, 80-140 °C aralığında ağırlıkça % 2.5-3 hidrojeni dönüşümlü olarak depolayabilmişlerdir. 150-180 °C aralığında ise geri dönüşümlü olarak depolanabilecek hidrojen miktarı % 4.5-5 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada sodyum alanat hidrojenin emilimi için 80-90 barlık bir basınç düzeyi gerektirmektedir -Mg için bu değer sadece 3-5 bardan ibarettir. Mekanik öğütme ile reaksiyonun kinetiği iyileşmiş olmakla beraber süreler metal hidrürlere oranla daha uzundur.



Şekil 4. Magnezyum, Magnezyum-Vanadyum ve Magnezyum-Grafit Sisteminde Hidrojen Emilim Hızı. Görüleceği Üzere Hız Grafit İlaveli Sistemde Daha Yükseklerdir. (Güvendiren ve diğerleri, 2003a)

Tablo 2. NaAlH₄'ün Hidrojen Geri Birakım Reaksiyonları.(Meisner ve diğerleri, 2002)

No	Reaksiyon	Kapasite (ağ.%)	Sıcaklık (°C)
1	$3\text{NaAlH}_4 = \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$	3.7	185
2	$\text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$	1.85	260
3	$\text{NaH} = \text{Na} + 1/2 \text{H}_2$	1.85	>425



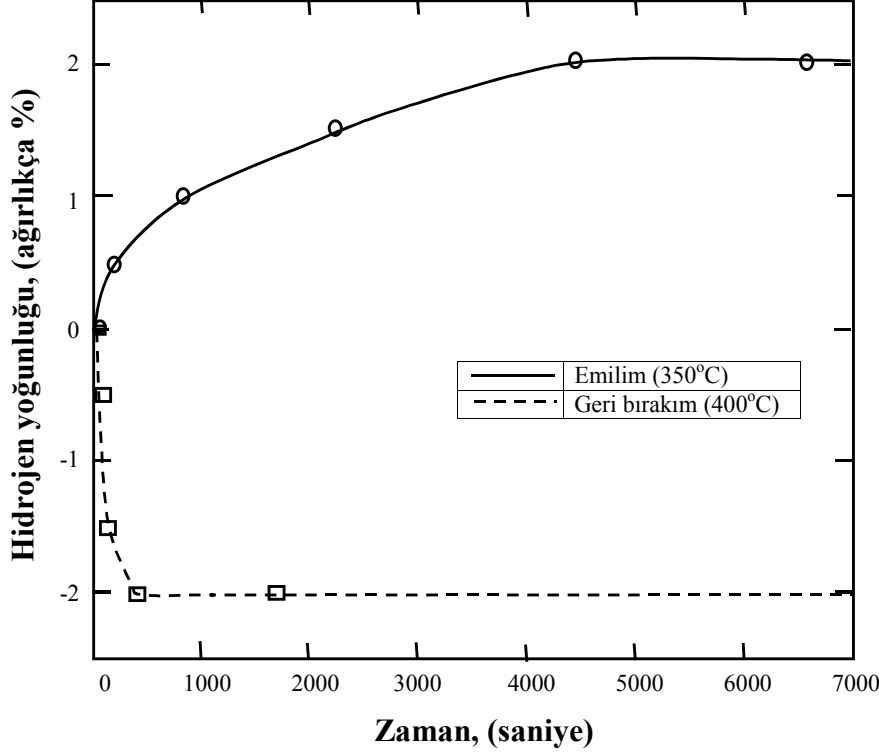
Şekil 5. Sodyum Bor Hidrürün Isıl Analizi. Şekil NaBH₄' de Ayrışmanın 500 °C ve Üstü Sıcaklıklarda Gerçekleştiğini Göstermektedir. (Güvendiren ve diğerleri, 2003c)

Bor

Esaslı

Depolama

Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH₄, katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Sodyum bor hidrürün kalorimetrik analiz eğrisi Şekil 5'de verilmektedir. Görüleceği üzere hidrür yaklaşık 500 °C kadar kararlılığını muhafaza etmektedir. Alanatlarda olduğu gibi sodyum bor hidrür karbon ile öğütülmüş ancak reaksiyon sıcaklığında belirgin bir düşme görülmemiştir. Mg ilavesi ile yapılan öğütmede sadece Mg'nin beklenen sıcaklıklarda hidrojen depoladığı, bor esaslı bileşenin ise reaksiyona girmediği, tespit edilmiştir, Şekil 6 (Güvendiren ve diğerleri, 2003c).



Şekil 6. NaBH_4 - %50 MgH_2 Sisteminde Hidrojen Emilim ve Geri Bırakım Kinetiği. (Güvendiren ve diğerleri 2003c)

Literatürdeki sodyum bor hidrür konulu çalışmalar alanatlar ve yukarıda değinilen katı haldeki çalışmalardan farklı olarak sıvı halde kullanımı esas almaktadır. Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre

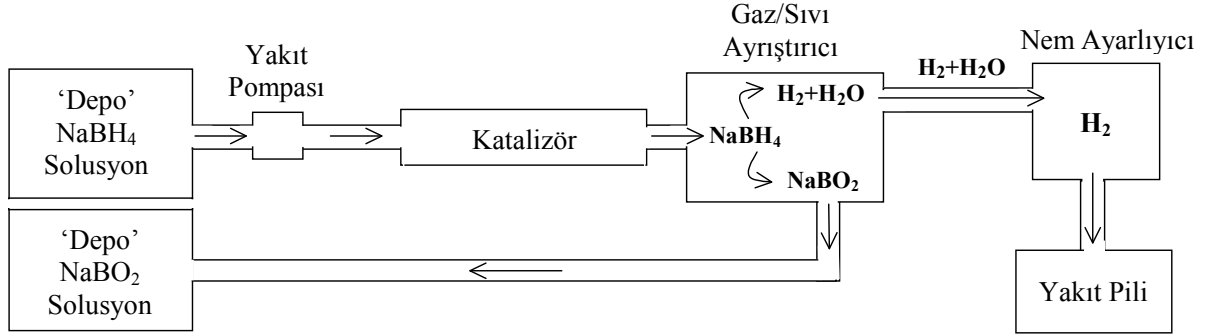


hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Görüleceği üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. NaBH_4 'de mevcuda eşit miktarda hidrojen suyun parçalanması ile açığa çıkmaktadır. [4]'de verilen reaksiyon ekzotermiktir. Bunun bir sonucu sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır.

Amendola ve diğerleri, 2000, tarafından otomotiv uygulamaları için önerilen yakıt pili esaslı sistem şematik olarak Şekil 7'de verilmektedir. Görüleceği üzere [4]'te verilen reaksiyon uygun bir katalizör kullanımı halinde gerçekleşmektedir. Amendola ve diğerleri 2000a, bu reaksiyonunun gerçekleşmesinde solusyonun pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, solusyonun nispeten asidik olması durumunda reaksiyonun çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik solusyonlarda gaz çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle NaBH_4 'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak ve gerekse hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla solusyona bazikleştirici -tipik olarak NaOH ilavesi- cazip olmaktadır.

Amendola ve diğerleri 2000b'ye göre H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı

içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde gene ağırlıkça % 4.4-7.7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir. Burada oluşan bir kısıt, reaksiyon sırasında oluşan sodyum metaboratın çökmesidir. Çökme durumunda NaBO_2 , katalizör aktif yüzeyini kapatabilmekte, ve bu da reaksiyonda kontrolün yitirilmesine neden olmaktadır (Kojima ve diğerleri, 2002).



Şekil 7. Otomotiv ve Benzer Uygulamalar İçin Sıvı Esaslı Sodyum Bor Hidrür Sisteminde Akış Diyagramı. Şekil Amendola ve Diğerleri 2000'den Uyarlanmıştır.

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır (Amendola ve diğerleri, 2000b).

NaBH_4 konusundaki çalışmalar ağırlıklı olarak; hidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesini konu almaktadır.

NaBH_4 'ün üretimi Schlensinger ve diğerleri (1953), Schubert ve diğerleri (1963) tarafınan incelenmiştir. İkinci çalışmada susuz boraks, kuartz ve sodyum hidrojen gazı ile $450-500^\circ\text{C}$ reaksiyona sokulmuştur. Li ve Diğerleri 2002, yaptıkları bir çalışmada susuz boraksı MgH_2 ve değişik sodyum bileşikleri ile oda sıcaklığında mekanik olarak öğütterek NaBH_4 elde etmişlerdir.

Amendola ve diğerleri 2000a, değişik katalizörleri konu alan çalışmalarında mevcut alternatifler içerisinde Ru esaslı tuzların en iyi sonucu verdiğini ve bu tuzların tekrar kullanılmasının mümkün olduğunu belirtmektedirler.

Sodyum bor hidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli darboğaz, oluşan metaboratın tekrar NaBH_4 dönüştürülmesidir. Kojima ve Haga 2003, sodyum metaborattan MgH_2 veya Mg_2Si ile $350-750^\circ\text{C}$ aralığında yüksek hidrojen basıncı (1-70 bar) altında 2-4 saatte NaBH_4 'ün elde edildiğini belirtmektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan MgO ve benzeri diğer ürünlerin ayrıştırılarak saf NaBH_4 'ün elde edilmesi mümkün olabilmektedir.

NaBH_4 'ün hidrojen depolamada yaygın tarzda kullanılabilmesi için geri dönüşümün nispeten basit ve ekonomik -tercihen ayrıştırma gerektirmeyen- yöntemlerle gerçekleştirilmesi büyük önem

taşımaktadır.

SONUÇ

Yukarıda yapılan değerlendirme, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın tarzda kullanılabilmesi -örneğin toplu taşıma amaçları için- yakıt pillerine dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Hidrojenin bugün için geçerli uygulama alanları ulusal şebekeden uzak alanlarda izole enerji sistemlerin oluşturulmasıdır. Bu sistemler güneş/rüzgar kaynaklı enerji üretimi, takiben bu enerjinin hidrojen olarak depolanması ve hidrojenin gerektiğinde yakıt pillerinde "yakılması" ile elektrik enerjisinin üretilmesidir. Diğer geçerli bir alan taşınabilir enerji kaynağı uygulamalarıdır. Bu uygulamalar halen kullanılmakta olan pillerin güç ve ömür olarak geliştirilmiş versiyonu olarak yaygın kullanım potansiyeli göstermektedir.

Tüm bu uygulamalarda hidrojenin etkin, kolay ve güvenilir tarzda depolanması büyük önem taşımaktadır. Hidrojenin mevcut koşullarda pahalı olması, depolanmanın fazla maliyet gerektirmeksizin gerçekleştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Var olan alternatiflerin fiziksel (gaz veya sıvı halde tanklarda veya nanotüplü sistemlerde) veya kimyasal (hidrürler -katı veya sıvı) yöntemlerden hangi çizgide gelişeceği her bir çizgide oluşacak teknolojik gelişmelere bağlı olarak, maliyet temelli, şekillenmesi beklenmektedir.

KAYNAKÇA

1. **Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M.,** "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", *Journal of Power Sources*, 85, 186-189, 2000a.
2. **Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M.,** "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", *Int. J Hydrogen Energy*, 25, 969-975, 2000b.
3. **Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W.,** "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", *Fuel Cells Bulletin*, Vol.4, Issue.38, 9-12, 2001.
4. **Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L.,** *Science*, 1999, 258, 91.
5. **Dantzer P.,** "Metal-Hydride Technology: A Critical Review" *Topics in Applied Physics*, 73, 279-340, 1997.
6. **Darkrim F.L., Malbrunot P., Tartaglia G.P.,** "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", *Int. J Hydrogen Energy*, 27, pp.193-202, 2002.
7. **Douglas G.I., Derek O.N.,** "Storing Energy in Metal Hydrides: a Review of the Physical Metallurgy", *J Materials Science*, 18, pp.321-347, 1983.

8. Drolet B., Gretz J., Kluykens D., Sandmann F., Wurster R., "The Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project [EQHHPP]: Demonstration Phase", *Int. J Hydrogen Energy*, Vol.21, Issue.4,pp.305-316,1996
9. Elam C.C., Padro C.E.G., Sandrock G., Luzzi A., Lindblad P., Hagen E.F., "Releasing Hydrogen Future: the International Energy Agency's Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies", *Int. J Hydrogen Energy*,28, 601-607, 2003.
10. Ergül M.T., Türker L., Eroğlu İ., "An Investigation on the Performance Optimization of an Alkaline Fuel Cell", *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol.22, No.10/11, 1039-1045, 1997.
11. Eroğlu İ., Aslan K., Gündüz U., Yücel M., Türker L., "Substrate Consumption Rates for Hydrogen Production by Rhodobacter Sphaeroides in a Column Photobioreactor", *J. Biotechnology*, 70, 103-113, 1999.
12. Ewald R., "Requirements for Advanced Mobile Storage Systems", *Int. J Hydrogen Energy*, Vol.23, No.9, 803-814, 1998.
13. Guhencin A.F., "Review of Fuel Processing Catalyst for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems", *Current Opinion in Solid State Mat. Science*, Vol.16, Issue.5, 389-399, 2002.
14. Güvendiren M., Baybörü E., Öztürk T., "Taşınabilir Enerji Kaynağı Olarak Hidrojenin Metal Tozlarda Depolanması", *Savunma Teknolojileri Kongresi Bildiriler Kitabı*, ODTU, Ankara, Ed. Yıldırım O. ve diğerleri., Cilt.1,s.115-122, 2002.
15. Güvendiren M., Unalan H.E., Öztürk T., "Hidrojen Depolama Amacıyla Magnezyum Tozlarının Öğütülmesinde Katkı Maddelerinin Etkisi", *Müh. Mak.*, Cilt.44, Sayı:517, s.12-16, 2003a. (4-8 Eylül 2002 Tarihleri Arasında Düzenlenen 3.Toz Metalurjisi Konferansı'nda Bildiri Olarak Sunulmuştur.)
16. Guvendiren M., Bayboru E., Ozturk T., "Effects of Additives on Mechanical Milling and Hydrogenation of Magnesium Powders", *Int. J Hydrogen Energy*, 2003b, Baskıda.
17. Güvendiren M., Akdeniz V., Öztürk T., "A Study on Hydrogen Sorption Kinetics of NaBH₄ Powders Mechanically Milled With Additives", 2003c, Yayınlanmamış Çalışma.
18. Han E., Eroğlu İ., Türker L., "Performance of an Alkaline Fuel Cell With Single or Double Layer Electrodes", *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 157-165, 2000.
19. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.M., ve Diğerleri, "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes", *J Alloys and Compounds*, 330-332, 654-658, 2002.
20. Huot J., Boily S., Grütther V., Schulz R., "Synthesis of Na₃AlH₆ and Na₂LiAlH₆ by Mechanical Milling", *J. Alloys Comp.*, 383, 304-306, 1999.
21. Jain I.P., Vijay Y.K., Malhotra L.K., Uppadhyay K.S., "Hydrogen Storage in Thin Film Metal Hydride-a Review", *Int. J Hydrogen Energy*, Vol.13, No.1,15-23, 1988.
22. Kojima Y., Haga T., "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride",*Int. J Hydrogen Energy*, 28(9), 989-993, 2003.
23. Kaplan Y., Veziroğlu T.N., "Mathematical Modelling of Hydrogen Storage in a LaNi₅ Hydride Bed", *Int. J Hydrogen Energy*, 2003, Baskıda.
24. Kojima Y., Suzuki K, Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., Hayashi H., "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", *Int. J of Hydrogen Energy*, 27,1029-1034, 2002.
25. Koku H., Eroğlu İ, Gündüz U., Yücel M., Türker L., "Kinetics of Biological Hydrogen Production by the Photosynthetic Bacterium Rhodobacter Sphaeroides O.U.001.", *Int.J. Hydrogen Energy*, 28, 381-388, 2003.
26. Koku H., Eroğlu İ, Gündüz U., Yücel M., Türker L., "Aspects of the Metabolism of Hydrogen Production by Rhodobacter Sphaeroides", *Int.J. Hydrogen Energy*, 27, 1315-1329, 2002.
27. Kruger P., Blakeley J., Leaver J., "Potential in New Zealand for Use of Hydrogen as a Transportation Fuel", *Int. J Hydrogen Energy*, 28(8), 795-802, 2003.
28. Li Z.P., Morigazaki N.,Liu B.H., Suda S. *J. Alloys and Compounds*, 2002, Baskıda.

29. Ma RZ., Bando Y., Sato T., Goldberg D., Zhu HW., Xu CL., Wu DH., "Synthesis of Boron Nitride Nanofibers and Measurement of Their Hydrogen Uptake Capacity", *Appl. Phys. Let.*, 81(27), 5225-5227, 2002.
30. Meisner G.P., Tibbetts G.G., Pinkerton F.E., Olk C.H., Balogh M.P., *J. Alloy. Comps.*, 337, 254-263, 2002.
31. Merigalli V., Parrinello M., *Applied Physics*, A72(2), 129-132, 2001.
32. Momirlan M., Veziroğlu T.N., "Current Status of Hydrogen Energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 141-179, 2002.
33. Oku T., Kumo M., "Synthesis, Argon/Hydrogen Storage and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanotubes and Nanocapsules", *Diamond and Related Mat.*, 12, 840-845, 2003.
34. Oku T., Kumo M., Kitahara H., Narita I., *Int. J Inorg. Mater.*, 3, 597, 2001.
35. Sandrock G., Gross K., Thomas G., Jensen C., Meeker D., Takara S., *J. Alloy. Comps.*, 330-332, 696-701, 2002.
36. Schlensinger H.I., Brown H.C., Finhold A.E., *J Am. Chem Soc.* 75, 205-209, 1953.
37. Schubert T., Lang K., Schabacher W. Burger A. Patent U.S. 3077376, 1963
38. Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M.C., Dodelet J.P., "Recent Developments in the Application of Nanocrystalline Materials to Hydrogen Technologies", *Materials Science and Engineering*, A267, 240-245, 1999.
39. Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V., "Magnesium and Magnesium alloy hydrides", *Int. J Hydrogen Energy*, Vol.11, No.3,169-192, 1986.
40. Türker L., Hydrogen Storage Behavior of C116 System-AM1 Treatment , *Int. J. Hydrogen Energy* , 28(10), 1115 - 1119, 2003.
41. Türker L., Erkoç Ş, "AMI Treatment of Endothedrally Hydrogen Doped Fullerene, nH@C60", *Yayına Gönderildi.*2003
44. Wang P., Orimo S., Matsushima T., Fujii H., Majer G., "Hydrogen in Mechanically Prepared Nanostructured h-BN: A Critical Comparison With That in Nanostructured Graphite", *Appl. Phys. Let.*, 80(2), 318-320, 2002.
45. Yang R.T., *Carbon*, 38, 623, 2000.
46. Yazaydın A.Ö., Eroğlu İ., Han E., Türker L., "Scanning Electron Microscopic Studies of Porous Carbon Electrodes Used in Alkaline Fuel Cells", *Chem. Eng. Communications*, Vol.190, 976-985, 2003
47. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O., *J. Alloy. Comps.*, 298, 125-134, 2000.

Ek: Hidrojene ilişkin internet bağlantıları

Hidrojene ilişkin genel internet bağlantıları		
	Kuruluş	Bağlantı
1-	(IAHE) Int.Assoc.Hydrogen Energy	http://www.iahe.org/
2-	(NHA) National Hydrogen Assoc.	http://www.hydrogenus.org/
3-	(AHA) American Hydrogen Assoc.	http://www.clean-air.org/
4-	(CHA) Canadian Hydrogen Assoc.	http://www.h2.ca/
5-	(EHA) European Hydrogen Assoc.	http://www.h2euro.org/intro/intro_00.html
6-	(GHA) German Hydrogen Assoc.	http://www.dwv-info.de/indexe.htm
7-	(WE-NET) World Energy Network (Japan)	http://www.ena.or.jp/WE-NET/index.html
8-	(HEC) Hydrogen Energy Center	http://www.h2eco.org/
9-	(HRI) Hydrogen Res. Inst. (Canada)	http://www.irh.uqtr.ca/
10-	(EERE) Energy Eff. & Ren. Energy (U.S. Dpt. of Energy)	http://www.eere.energy.gov
11-	Liquid Hydrogen Resource	http://www.lh2.com/
12-	Sandia National Lab., California	http://www.ca.sandia.gov/CRF/03_hydrogen.html
13-	NASDAQ: MCEL Millenium Cell, New Jersey	http://www.millenniumcell.com/index_flash.html
Otomotiv Uygulamalarına ilişkin internet bağlantılar		
	Firma	Bağlantı
1-	Mercedes-Benz	http://www.mercedes-benz.com/e/innovation/fmobil/fuelcell/default.htm
2-	DaimlerChrysler	http://www.daimlerchrysler.com/index_e.htm?news/top/t90317_e.htm
3-	H2CARSBIZ	http://www.h2cars.biz/artman/publish/cat_index_11.shtml
4-	Hydrogen Cars	http://www.hydrogen.org.au/hydrogen%20cars.htm