

**KATALİZÖR VE ENG KATKILI MgH₂ PELETLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE HİDROJEN KİNETİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES AND
HYDROGEN KINETICS OF THE CATALYST AND ENG
DOPED MgH₂ PELLETS**

GÖKHAN GİZER

PROF. DR. ŞADAN ÖZCAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır

2014

GÖKHAN GİZER' in hazırladığı “**Katalizör ve ENG Katkılı MgH₂ Peletlerin Yapısal Özelliklerinin ve Hidrojen Kinetiğinin Araştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aynur ERAY

Başkan

Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Danışman

Prof. Dr. Mustafa POLAT

Üye

Doç. Dr. Abdullah CEYLAN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ferdi KARADAŞ

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/10/2014

GÖKHAN GİZER

ÖZET

KATALİZÖR VE ENG KATKILI MgH₂ PELETLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE HİDROJEN KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Gökhan GİZER

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Ekim 2014, 83 sayfa

Metal hidrürler arasında MgH₂'nin yüksek sıcaklıkta (300-450°C) ve düşük H₂ basınçlarında (0-20 bar) çalışması, bol bulunur olması ve özelliklerinin iyi bilinmesi nedeniyle yoğunlaştırılmış güneş enerji santrallerinde ısı depolama malzemesi olarak uygulama potansiyeli oldukça yüksektir. Magnezyumun hidrojen soğurması egzotermik bir reaksiyondur, 75kJ/molH₂ ısı açığa çıkar. Açığa çıkan ısı enerjisi kullanılarak santralin çalışması devam ettirebilir. İyi bir ısı depolama malzemesinin yüksek reaksiyon hızına ve ısı iletkenliğe sahip olması gereklidir. Fakat MgH₂'nin reaksiyon hızı yavaş ve ısı iletkenliği düşüktür. Bu nedenlerle çalışma kapsamında, MgH₂'nin reaksiyon hızını iyileştirmek için metal oksit katalizörler ile birlikte mekanik öğütme işlemi kullanılmıştır. Yüksek ısı iletkenliğe ulaşmak için ise yapıya yüksek ısı iletkenliğe sahip genişletilmiş grafit (ENG) katılmıştır. Hacimsel depolama kapasitesini artırmak ve oksijene karşı reaktifliği azaltmak için MgH₂-katalizör-ENG karışımı hidrolik pres ile basınçlandırılmıştır. Mekanik öğütme işleminin, presleme basıncının, ENG miktarının, katalizör miktarının ve cinsinin

malzemenin yapısal özellikleri ve hidrojen kinetiği üzerindeki etkisi de ayrıca incelenmiştir. Oluşturulan peletlerin hidrojen kinetiği Sievert hacimsel metot ile belirlenirken, yapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu ile irdelenmiştir. Isıl iletkenlik ölçümleri ise çalışma kapsamında tasarlanmış olan ölçüm düzeneği ile yapılmıştır. %90 MgH₂, %5 TiO₂ ve %5 ENG'den oluşan peletin hidrojen depolama kapasitesi 350°C'ta ağırlıkça %5,6'dır. %5 TiO₂ katkısıyla peletlerin hidrojen salınım özellikleri 2 kat geliştirilmiş ve 350°C'ta 15 dakikada tüm hidrojeni salabilmektedir. %5 ENG katılmasıyla ise peletin radyal ısıl iletkenliği 5 kat artarak 4,6 W/mK değerine ulaşmıştır. Pelet, fiziksel özelliklerinde bir değişim olmadan 20 döngü boyunca çalışabilmektedir. Presleme basıncı arttığında fiziksel özelliklerin iyileştiği ve 50 döngüye kadar pelet formunun korunduğu görülmüştür. Bu sonuçlar saf MgH₂ peletin hidrojen depolama ve ısıl özelliklerinin, katalizör ve ENG kullanımıyla belirgin olarak iyileştirildiğini göstermektedir. Hazırlanan pelet, 300-450°C sıcaklık aralığında ve 0-20 bar H₂ basıncında ısı depolama özelliğiyle yüksek sıcaklık ısı depolama malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen depolama, CSP santralleri, termokimyasal enerji depolama, MgH₂, metal hidrürler.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES AND HYDROGEN KINETICS OF ENG DOPED AND CATALYZED MgH₂ PELLETS

Gökhan GİZER

**Master of Science, Nanotechnology and Nanomedicine
Department**

Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

October 2014, 83 pages

Among metal hydrides, MgH₂ operates at high temperatures (300-450°C) and low H₂ pressures (0-20 bar). It is an abundant and well-studied material. These properties show that MgH₂ can be used as a thermal energy storage material for concentrating solar power plants. H₂ absorption of magnesium is exothermic, 75kJ/molH₂ heat energy is released. This released energy can be used to carry on power plant's operation. Suitable thermochemical energy storage material should have high thermal conductivity and fast hydrogen kinetics. However reaction kinetics of MgH₂ is slow and it has low thermal conductivity. In this work, mechanical milling process and metal oxide catalysts are used to improve reaction kinetics. Expanded natural graphite (ENG) is added to increase thermal conductivity of samples. MgH₂-catalyst-ENG mixture is compacted with uniaxial press to reduce oxidation rate and increase volumetric hydrogen capacity. Effect

of mechanical milling, pellet pressure, ENG concentration, catalyst type and concentration on material is investigated. Hydrogen kinetics of prepared samples are measured with Seivert's volumetric method. SEM and TEM analysis are done for structural analysis. Thermal conductivity measurement system, designed by SNTG members is used to measure thermal conductivities of pellets. Pellet consist of %90 MgH₂, %5 TiO₂ and ENG can store 5,6 wt. % hydrogen at 350°C. With %5 TiO₂ addition, reaction kinetics are two times faster respect to sample without catalyst. Pellet can fully desorb hydrogen in 15 minutes. With %5 ENG addition, radial thermal conductivity of pellet is reached to 4,6 W/mK. This result is 5 times higher than MgH₂ itself. There is not any physical distortion on pellet surfaces up to 20 hydrogen absorption-desorption cycle. Increasing pellet pressure improves the physical properties and pellet pressed under 600 MPa can keep pellet form until 50 cycle. These results show that catalyst and ENG addition clearly improves properties of pure MgH₂ pellet. Prepared pellet can operate at 300-450°C temperature range and 0-20 bar H₂. It has the potential to be used as a high temperature thermal energy storage material.

Keywords: hydrogen storage, CSP plants, thermochemical energy storage, MgH₂, metal hydrides.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşan ve bana her zaman destek olan hocam Prof. Dr. Şadan Özcan'a,

Çalışmanın bir bölümünün COST aksiyonuyla ENEA Casaccia araştırma merkezinde yapılmasına olanak sağlayan Dr. Amelia Montone ve deneylerde her zaman yardımcı olan Daniele Mirabile Gattia'ya,

Çalışmaya değer veren ve "Öncelikli Alanlar" kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a,

Çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan ve tavsiyelerde bulunan, değerli hocalarım M. Burak Kaynar ve Telem Şimek'e,

Isıl iletkenlik ölçüm düzeneğini ve yazılımını oluşturan, ölçümlerde bana yardımcı olan arkadaşlarım Gökhan Mehmetoğlu ve Ali Emre Gümgükçü'ye,

SNTG laboratuvarındaki hocam Doç. Dr. Abdullah Ceylan ve yüksek lisans boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım Janan M.Ali, Çağkan Pıyan, Mustafa Deveci, Senem Çitoğlu, Duygu Serin, Ayşe Küçükkuş ve beraber çalıştığım diğer tüm arkadaşlarıma,

Çalışma için ücret talep etmeden kimyasal gönderen SGL grubu ve Roland Mittelhammer'e,

İyi ve kötü günde hep yanımda olan sözlüme,

Hayatım boyunca beni destekleyen, her zaman yanımda olduklarını gösteren, tüm olanaklarını daha iyi yerlerde olabilmem için kullanan çok sevdiğim anneme, babama ve abime,

çok teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER	x
ŞEKİLLER	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Enerjinin Önemi	4
2.2. Enerji Kaynakları	5
2.3. Hidrojen	9
2.3.1. Hidrojenin Depolanması	12
2.4. Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi	15
2.4.1. Parabolik Oluk Sistemi	15
2.4.2. Heliostat Kule Sistemi	16
2.4.3. Parabolik Çanak Sistemleri	18
2.5. Nanobilim ve Nanoteknoloji	19
2.5.1. Nano Yapıların Önemi	20
2.5.2. Nanomalzeme Hazırlama Teknikleri	20
2.6. YGE için Termal Enerji Depolama	21
2.6.1. Metal Hidrür Isı Enerjisi Depolama Sistemi	24
2.6.2. Metal Hidrürün Pratik Uygulamalar için Kullanımını Etkileyen Parametreler	26
2.6.3. Magnezyum Hidrür Isı Depolama Sistemi	27
2.6.4. MgH ₂ 'nin Özelliklerinin Geliştirilmesi	30
2.6.4.1. Katalizörün Reaksiyon Hızına Etkisi	30
2.6.4.2. Genişletilmiş Grafitin(ENG) ve Pelet Oluşturmanın Katkısı	32
3. DENEYSEL KESİM	34
3.1. Malzeme Sentezleme	34
3.1.1. Mekanik Öğütme	34

3.2. Karakterizasyon Teknikleri	38
3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı.....	38
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	40
3.2.3. Hacimsel Sievert Metodu.....	43
3.2.3.1. Sievert Sisteminde Bir Ölçümün Yapılması	44
3.2.3.2. Metal Hidrürlerin PCI özellikleri	47
3.2.4. Isıl İletkenlik.....	48
3.3. Örnek Hazırlanması	51
3.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	53
3.4.1. Öğütme süresinin Etkisi.....	53
3.4.2. Katalizörün Etkisi.....	56
3.4.3. ENG Miktarının Etkisi	61
3.4.4. Presleme Basıncının Etkisi.....	63
4. TARTIŞMA	71
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1: Yakıtların güvenlik değerlerinin karşılaştırılması.....	11
Çizelge 2.2: MgH ₂ ve Ergimiş Tuzun Termokimyasal Enerji Depolama Kapasitelerinin Karşılaştırılması.	24
Çizelge 2.3 : Metal oksitlerin termodinamik özellikleri ve H ₂ salma hızları.....	32
Çizelge 3.1: Örnek hazırlamak için kullanılan parametreler	52
Çizelge 3.2: ENG miktarına bağlı olarak ısı iletkenliğinin değişimi	62
Çizelge 3.3: Peletlerin genleşme miktarları.	65

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1: a) Metal hidrürlerin enerji yoğunlukları (DOE hedefi 25kWh/m ³). b) Metal hidrürlerin malzeme ve tank maliyetleri.	3
Şekil 2.1: Yıllara bağlı olarak karbon salınımı.....	5
Şekil 2.2: Hidrojenin ve hidrokarbonların yanması	10
Şekil 2.3: Hidrojen (sol) ve benzin (sağ) tankı bulunan arabalarda yanma.....	11
Şekil 2.4: Farklı şekillerde depolanan hidrojenin enerji kapasitesi ve DOE hedefi.13	
Şekil 2.5: Metallerde hidrojenin depolanması: a) Metal yüzeyine H ₂ molekülleri yaklaşır. b) H ₂ molekülleri yüzeye tutunur. c) H ₂ molekülü ayrışarak metal ile bağ yapar. d) H atomlarının katı yapı içerisine difüzyonu gerçekleşir.....	13
Şekil 2.6: Dünyanın ilk katı hidrojen depolama malzemesi ile çalışan mobileti	14
Şekil 2.7: Güneş enerjisinin uygulama alanları.....	15
Şekil 2.8: Parabolik oluk sistemi, Nevada Solar 1 santrali.....	16
Şekil 2.9: Heliostat kule sistemi, Gemasolar santrali.....	17
Şekil 2.10: Heliostatların üretimi ve konuşlandırılmasındaki maliyet payları.....	18
Şekil 2.11: Parabolik çanak sistemi	19
Şekil 2.12: Isı depolama termodinamiği.....	26
Şekil 2.13: Mg-H ikili faz diyagramı.	28
Şekil 2.14: β-MgH ₂ 'nin kristal yapısı	28
Şekil 2.15: MgH ₂ 'nin ayrışma basıncı-sıcaklık eğrisi	29
Şekil 2.16: Farklı metal oksitlerin hidrojen salma hızına etkisi.....	31
Şekil 2.17: Katalizör ve ENG katkılı MgH ₂ peletin görüntüsü (Çap: 8mm).....	33
Şekil 3.1: Mekanik öğütmede örnek ve bilyelerin şematik hareketi.....	35
Şekil 3.2: Başlangıç malzemesine Bilye-Toz-Bilye çarpışması ile enerji aktarılması.	36
Şekil 3.3: Fritsch PM100 gezegensel öğütücü, öğütme havanı ve bilyeleri.	38
Şekil 3.4: Bragg kırınımının şematik gösterimi.	39
Şekil 3.5: Rikagu D-max/B X-Işını toz kırınım metresi.....	40
Şekil 3.6: Örnek ile elektron demeti etkileşmesiyle elde edilebilecek sinyaller ve bölgeleri.....	41
Şekil 3.7: Taramalı elektron mikroskopunun yapısı.	41
Şekil 3.8: SEM analizi için epoksiye batırılmış örnek.....	42

Şekil 3.9: Sievert sisteminin şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.10: Sievert PCT Pro2000 sisteminin görüntüsü	44
Şekil 3.11: Sievert yazılımının görüntüsü.	45
Şekil 3.12: Metal hidrürlerin basınç-konsantrasyon eş sıcaklık eğrisi.....	47
Şekil 3.13: Radyal ısı iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi.	49
Şekil 3.14: Isıtıcı tel, termoçiftler ve işlenmiş ENG peletin görüntüsü.....	50
Şekil 3.15: Keithley Kaynakmetre, HP veri okuma ve örnek haznesi	50
Şekil 3.16: LabVIEW yazılımıyla oluşturulmuş ısı iletkenlik ölçüm programının ekran görüntüsü.	51
Şekil 3.17: Öğütme süresine bağlı kristal yapının değişimi.....	54
Şekil 3.18: Öğütme süresine bağlı kristalit boyutlarının hesaplanması.....	54
Şekil 3.19: Öğütme süresinin hidrojen kinetiğine etkisi.....	56
Şekil 3.20: Katalizör miktarının hidrojen kinetiğine etkisi.	57
Şekil 3.21: Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ ve MgO katalizörlerinin hidrojen kinetiğinin araştırılması. 58	
Şekil 3.22: 40 döngü boyunca H ₂ depolama kapasitesindeki değişim.	59
Şekil 3.23: Peletin PCT ölçümü.	60
Şekil 3.24: Van't Hoff Doğrusu.	60
Şekil 3.25: Farklı ENG konsantrasyonlarında preslenip işlenen örnekler	62
Şekil 3.26: ENG miktarına bağlı olarak ısı iletkenliğinin değişimi	63
Şekil 3.27: Pelet basıncının hidrojen kinetiğine etkisi.	64
Şekil 3.28: Hazırlanan peletlerin optik mikroskop görüntüleri. a) 200MPa 20 döngü, b) 400MPa 20 döngü, c) 600MPa 20 döngü, d) 600MPa 50 döngü. ..	65
Şekil 3.29: Basınç miktarına bağlı olarak malzeme yoğunluğu ve boşlukların değişimi. Mavi: Yapıdaki boşluk, Turuncu: Yoğunluk	66
Şekil 3.30: Tersinir reaksiyonlar sonunda kristal yapının değişimi. as) öğütülmüş örnek, 1)200MPa 20 döngü, 2)400MPa 20 döngü, 3) 600MPa 20 döngü, 4) 600 MPa 50 döngü.	67
Şekil 3.31: Döngü sayısı ile kristalite boyutunun değişimi.	67
Şekil 3.32: Farklı pres basıncında hazırlanan peletlerin SEM-BSE görüntüleri. a) 100Mpa, b) 600Mpa. 1: Radyal yönde dağılmış ENG levhaları, 2: MgH ₂ parçacıkları.....	69
Şekil 3.33: 20 döngü sonunda peletlerin SEM-BSE görüntüsü. 1:Yüzeyi kaplayan oksit yapısı, 2: ENG levhaları.	70

Şekil 3.34: Nanoyapılı tozlarda parçacık ve kristalit boyutları. Siyah noktalar hidrojen moleküllerini gösterir. Hidrojenin kristalit bölge kenarlarından parçacık içerisine nüfuz etmesi gösterilmiştir. Üçgen bölgeler hidrojenin birikmesi beklenen bölgeleri gösterir..... 72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Kısaltmalar

YGE	Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi
DOE	Amerikan Enerji Bakanlığı
ENG	Genişletilmiş Doğal Grafit
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
XRD	X-Işını Toz Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TED	Termal Enerji Depolama
BSE	Geri Saçılan Elektronlar

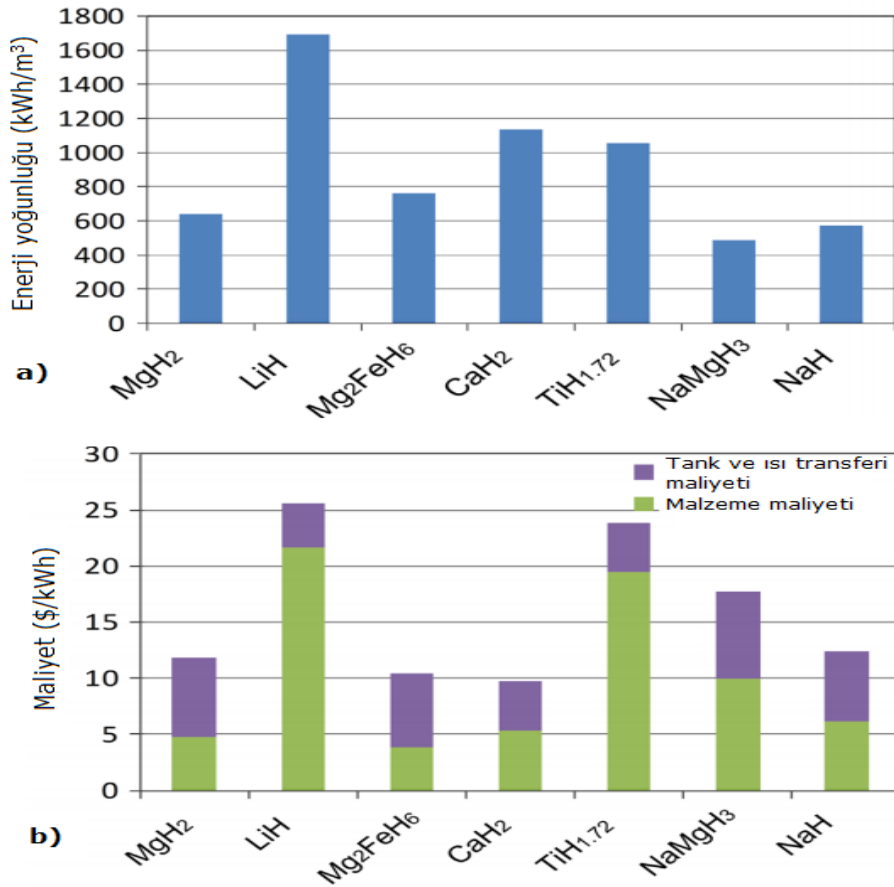
1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması ve teknolojinin hızla gelişimi nedeniyle günümüzde enerji ihtiyacımızı artırmıştır. Enerji ihtiyacının büyük bir bölümü hala fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Türkiye’de 1983’te enerji ihtiyacını karşılamak için kişi başına yıllık 758 kg petrol kullanılırken, 2012’te bu rakam 1564 kilograma çıkmıştır [1]. 1973’te yaşanan Arap-İsrail Savaşı’nın ardından Arap ülkelerinin batıya petrol ihracatını durdurmasıyla petrol fiyatlarının üç katına çıkması, enerji ihtiyacında alternatif enerji kaynaklarına yönelme fikrinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Günümüzde fosil yakıt kullanımının çevresel etkileri de belirgin olarak görülmektedir. Atmosfere salınan gazların sera etkisi oluşturmasıyla son 50 yılda dünya yüzeyinin sıcaklığı 20. yüzyılda $0.6 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ artmıştır [2]. 2007 Birleşmiş Milletler raporu, küresel sıcaklık artışının olası etkilerini özetlemektedir. Bu rapora göre +2 derecelik artışta su sıkıntısı başlayacak, +5 derecede denizler 5 m yükselecek ve yiyecek stokları tükenecek, +6 derecelik artışta insanoğlu uygun iklim koşullarını aramak için göç edecektir [3]. Artan çevresel sorunlar ve gelecekte fosil yakıtların tükenecek olmasının anlaşılmasının sonucunda sürdürülebilir kalkınma ve daha iyi yaşam şartları arayışının devam etmesiyle yenilenebilir enerji üretimi, dünya çapında bir öncelik haline gelmeye başlamaktadır. Temiz, tükenmez ve sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok öneme sahip olan enerji kaynağıdır. Fakat dünya yüzeyine gelen güneş enerjisi miktarının gün içerisinde değişim göstermesi ve güneş pillerinden elde edilen enerjinin depolanamaması, güneş enerjisinin depolanması gerekliliğini ortaya koymuştur. Güneş enerjisinden elektrik üretiminin bir yolu da yoğunlaştırılmış güneş enerji (YGE) santralleridir. Bu santrallerden elde edilen gücün yüksek olması nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında daha yüksek potansiyele sahiptir [4]. Heliostat tipi santrallerde güneş ışınlarını yansıtıcı aynalar

yardımıyla bir kuleye odaklanır ve burada 500-1200°C sıcaklık aralığındaki su buharı, buhar türbini vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Fakat elektrik üretimi sadece gündüz ve hava açıkken gerçekleşir. Sonuç olarak bu tip santrallerde de enerjinin depolanması gereği ortaya çıkmaktadır. Bu probleme çözüm enerji verimliliğini artırmak yani termal enerji depolama üniteleri kurmaktır. Böylece gün içerisinde güneş enerjisi, termal enerji depolama malzemesinde depolanacak, güneşin etkisi azaldığında depolanan enerji santrale aktarılarak santralin çalışması devam ettirilecektir. Bu da sistemin verimini artıracaktır. Amerikan Enerji Bakanlığı "Sunshot" programında YGE santralleri için belirlediği 0.06\$/kWh hedefine ancak enerji depolama üniteleriyle ulaşılabilir [5]. İspanya'da kurulan Andasol YGE santralinde termal enerji depolamak için ergimiş tuz kullanılmaktadır. 14 m yüksekliğinde ve 36 m çapında tanklarda bulunan bu malzeme 1010 MW ısı enerjisi depolayabilmekte, bu da santralin gün batımından sonra 7,5 saat daha çalışabilmesini sağlamaktadır [6]. Fakat ergimiş tuzun aşındırıcı özelliği, düşük ısı depolama kapasitesi ve kapladığı yüksek hacimden dolayı alternatif malzemeler araştırılmaktadır. Metal hidrürler yüksek ağırlıkça ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olmalarının yanında tamamen tersinir reaksiyonlar oluşturmaları nedeniyle diğer ısı depolama malzemelerine göre avantajlıdır [7]. Şekil 1.1, termokimyasal ısı depolama uygulamalarında potansiyeli olan metal hidrürlerin enerji yoğunluklarını ve maliyetlerini göstermektedir [4]. MgH₂, metal hidrürler arasında düşük maliyet ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip potansiyeli yüksek bir malzemedir. Metal hidrürler içerisinde hidrojen depolama özellikleri nedeniyle en çok çalışılmış malzemelerden biri olan MgH₂, ısı depolama malzemesi olarak kullanıldığında ergimiş tuza göre ağırlıkça 18 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir [8]. Yalnız MgH₂ yavaş hidrojen depolama hızına sahiptir ve literatürde hidrojen depolama hızını artırmak için metal oksit katalizörler kullanılmaktadır [9, 10]. Metal oksit katalizörler, Pt gibi katalizörlere göre çok daha ucuzdurlar. MgH₂'nin bir diğer dezavantajı

da düşük ısı iletkenliğe sahip olmasıdır. MgH_2 'nin ısı iletkenliğini artırmak için yüksek ısı iletkenliğe sahip genişletilmiş grafit (ENG) kullanılmaktadır [11]. Metal hidrürlerin termokimyasal enerji depolama uygulamalarında kullanımı için çalışmalar hala yoğun şekilde devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında, yüksek ısı iletkenliğe ve hızlı hidrojen depolama özelliklerine sahip termokimyasal enerji depolama malzemeleri ve özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. MgH_2 örneklerde Nb_2O_5 , TiO_2 ve MgO katalizörlerinin hidrojen kinematiğine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca ENGnin katkı oranlarının ısı iletkenliğe etkileri de irdelenmiştir. Katalizör ve ENG yapıya katıldığında peletin hidrojen soğurma ve salma kapasitesi ağırlıkça %5,6'dır. %5 ENG katkısıyla peletin ısı iletkenliği 5 kat artarak 4,6 W/mK olmuştur.



Şekil 1.1: a) Metal hidrürlerin enerji yoğunlukları (DOE hedefi $25kWh/m^3$). b) Metal hidrürlerin malzeme ve tank maliyetleri.

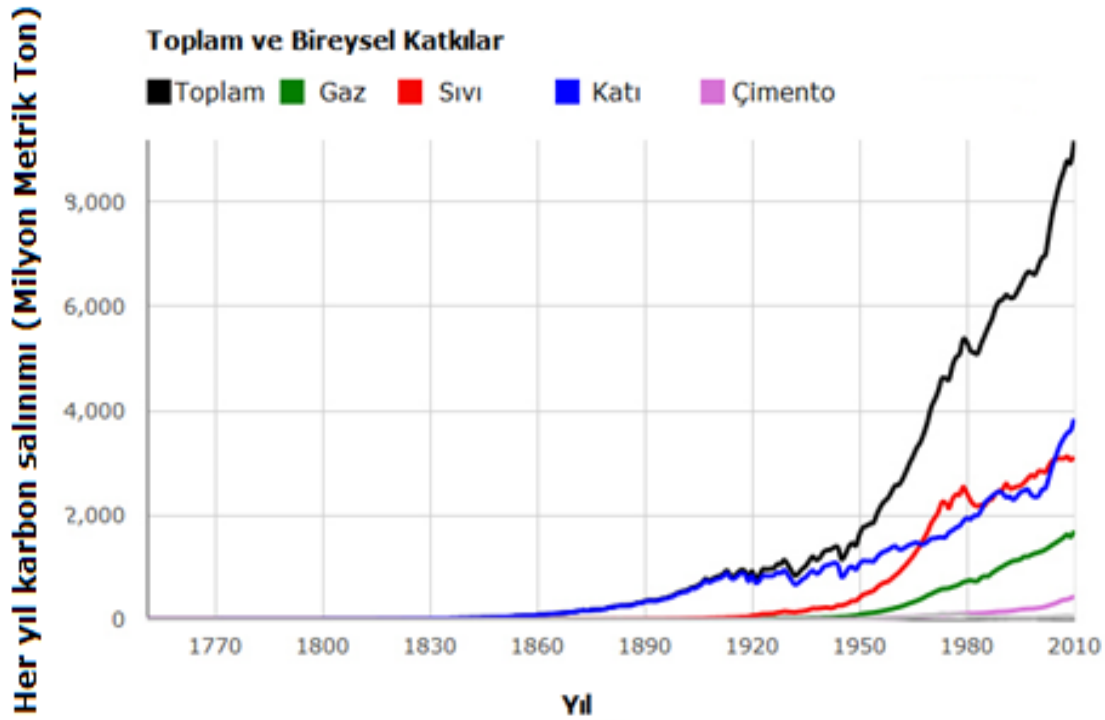
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Enerjinin Önemi

Enerji, yaşam için gerekli olan temel ihtiyaçların en önemlilerindedir. 17.yy'da enerji üretmenin en verimli yolu, buhar makineleri kullanmaktı. Buhar makinelerinin 17. ve 18. yüzyıllardaki popülerliği, 1700'lerin ortasında kömürden buhar makineleri ile enerji elde edilmesiyle giderek arttı. 1800'lerin sonunda yeni bir yakıt türü olarak petrol ön plana çıktı. O zamana dek sadece su kaynaklarını kirleten bir sorun olarak görülen petrol, işlenerek benzin formuna dönüştürüldü ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanıldı. Arabaların kullanılmaya başlanması ve teknolojinin giderek gelişmesiyle de enerji ihtiyacı her 10 yılda iki katına çıkacak şekilde arttı. Enerji üretmenin maliyeti düşük, elde edilen enerjinin verimi ve CO₂ salınımı ise önemsizdi. II. Dünya Savaşı nükleer enerjinin ortaya çıkmasına neden oldu ve bu enerjinin barışçıl yollarla kullanılma çalışmaları sonucunda yüzlerce nükleer santral kuruldu. 1986 ve 2011'de gerçekleşen Çernobil ve Fukuşima faciaları, hükümetlerin nükleer santrallere bakış açısını önemli ölçüde değiştirdi. 1973'te Arap-İsrail Savaşı'ndan sonra Arap ülkelerinin batı ülkelerine petrol akışını durdurmasıyla benzin fiyatları üç katına çıktı. Ülkelerin enerji konusunda bağımsız olma savaşları başladı. Teknolojide ileri seviyede olan ülkelerin enerji ihtiyaçları da orantılı olarak artmaktadır. Artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların kullanımını artırmıştır ve doğaya ciddi zararlar verilmektedir. Şekil 2.1, her yıl atmosfere salınan karbon miktarını göstermektedir [12]. Petrol, kömür ve doğal gazın etkisiyle karbon salınımı 2010 yılında 9 milyon metrik tonu aşmıştır.

Ülkelerin ekonomik olarak güçlü olmasının en önemli yolu, enerji ihtiyacının dışa bağımlılığını azaltmaktır. Günümüzde ülkelerin enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlardan elde edilen enerjiyle oluşan sera gazı salınımında Amerika Birleşik Devletleri ve Çin, 2010 yılındaki verilerde ilk iki sırada, Türkiye

ise 21. sırada yer almaktadır [13]. 2013 verilerine göre dünya petrol rezervi 1645 milyar varil civarındadır [14]. Günümüzde her gün 100 milyon varil petrol tüketildiği düşünülduğünde iyimser bir yaklaşımla var olan rezervler 45 yıl daha insanlığın enerji ihtiyacını karşılayabilecektir. Bu tablonun farkında olan ülkeler hızla yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretimine geçiş yapmaktadır. Temiz ve tükenmez bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, gelecekte en çok kullanılan enerji taşıyıcısı olmaya adaydır.



Şekil 2.1: Yıllara bağlı olarak karbon salınımı.

2.2. Enerji Kaynakları

Enerji, ekonomik gücün ve insanların yaşam kalitesinin temel kaynağıdır. Son 20 yılda teknoloji, ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişimlerinde önemli rol oynadı. Bu gelişmelerin başında ise internet gelmektedir. İnternet sayesinde insanların yaşam biçimleri de değişti. Önemli olan ise bütün bu teknolojilerin elektrik enerjisiyle bağımlı olmasıdır. Teknolojinin yaygınlaşmasıyla kişi başına düşen elektrik ihtiyacı da artmıştır ve kişi başına elektrik üretimindeki artış 1993 ve 2011 yılları arasında %52 iken dünya genelinde toplam CO₂

salınımındaki artış %44'tür [15]. Başlıca enerji kaynaklarımız arasında kömür, petrol, doğal gaz, nükleer enerji, hidroelektrik, biyokütle, rüzgâr, güneş, jeotermal ve dalga enerjisi yer almaktadır. Bu enerji kaynakları arasında tüm kötü referanslarına rağmen kömür, en önemli enerji kaynağı olarak görülmektedir. Dünya çapında en yaygın olan enerji kaynağı kömürdür. 75'ten fazla ülkede kömür kaynakları bulunmaktadır. Karbon, hidrojen, oksijen, azottan oluşan ve bazı mineraller içeren kömür, bitkilerin zamanla sıcaklık ve basınç altında, değişim geçirmesinden oluşur. Her ne kadar Avrupa Ülkeleri kömüre alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye çalışsalar da, Çin tek başına dünyanın geri kalanının çıkardığı kadar kömür çıkarmaktadır. Asya'daki yaygın kömür rezervleri ve kömürün ucuz ve tüm coğrafyaya yayılmış bir kaynak olması, bir süre daha kömürün liderliğinin süreceğini işaret etmektedir. Diğer bir önemli yakıt da petroldür. Latince "Petro"(Taş) ve "Oleum"(yağ) sözcüklerinin birleşiminden "Taşyağı" anlamına gelmektedir. Başlıca hidrojen ve karbondan oluşur, içerisinde az miktarda oksijen, azot ve kükürt bulunmaktadır. Normal şartlarda sıvı, gaz veya katı formda bulunabilen bir bileşimdir. 1970 ve 1980'lerdeki petrol krizlerinde fiyatların artması, petrolün biteceğinin habercisi olarak görülmekteydi. Günümüzde bu önemli bir sorun olarak görülmesi de petrol tükenmez bir enerji olmadığından gelecekte bu sorunla tekrar karşılaşmamız kaçınılmazdır. Ulaşım için vazgeçilmez bir yakıttır, fakat jeopolitik gerilimler, fiyatında dalgalanmalara yol açmaktadır. Doğal gaz ise son yıllarda gelişmekte olan bir yakıttır. Organik maddelerin yeryüzünün derinliklerinde kimyasal olarak ayrışması sonucu oluşur. Fosil kaynaklı ve havadan hafif olan Metan (CH₄), Etan (C₂H₆), Bütan (C₄H₁₀), Propan (C₃H₈), Karbondioksit (CO₂), Azot (N₂), Helyum (He) ve Hidrojen sülfür (H₂S) gibi çeşitli hidrokarbonlardan oluşan renksiz, kokusuz ve yanıcı bir gaz karışımıdır. Dünya ekonomisine önemli bir katkı yapan doğal gaz, fosil kaynaklı yakıtlar arasında en çevreci olanıdır. Son 20 yılda doğal gaz rezervleri %36, üretimi ise %61 artmıştır [15]. Fakat dağıtımı ise yüksek maliyetlidir. İkinci dünya

savaşından sonra nükleer yakıtların barışçıl amaçlarla kullanılmaya başlanmasıyla nükleer enerji de 1954 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Uranyum, nükleer enerjinin ana kaynağıdır. Nükleer enerji, üç nükleer reaksiyondan biri ile oluşur:

1. Füzyon: Atomik parçacıkların birleşme reaksiyonudur.
2. Filyon: Atom çekirdeğinin zorlanmış olarak parçalanmasıdır.
3. Yarılanma: Çekirdeğin parçalanarak daha kararlı hale geçmesidir [16].

Özellikle Fukuşima kazasından sonra enerji ihtiyacının %30'unu nükleer enerjiden karşılayan Japonya'da günümüzde 54 reaktörden sadece 2'si çalışır durumdadır. Radyoaktif bir ışımaya olması nedeniyle nükleer santrallerde çalışanların ve çevrenin bu ışımadan korunması için çok iyi bir yalıtım gereklidir. İlk kurulum maliyeti ve uzun süren inşaat aşaması, nükleer endüstrisine olumsuz bir etki yapsa da gelişmekte olan ülkelerin ihtiyacı nükleer enerjiyi ayakta tutmaktadır. Türkiye'de ise Akkuyu, Sinop ve İğneada Nükleer santralleri kurulum aşamasındadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan rüzgâr enerjisi, binlerce yıl önce tahıl öğütmek, su pompalamak ve diğer mekanik aletleri harekete geçirmek için kullanılmaktaydı. Günümüzde tarlalara rüzgâr türbinleri yerleştirilerek elektrik üretimi sağlanmaktadır. Bir rüzgâr türbini, rüzgârın kinetik enerjisini dönel harekete çevirir ve elektrik jeneratörünün çalışmasını sağlar. Almanya, Danimarka ve İspanya rüzgâr enerjisinde önde gelen ülkelerdir. Özellikle Danimarka, elektrik ihtiyacının %15'ini rüzgâr türbinlerinden elde etmektedir [17]. Ucuz bir enerji kaynağı olmasına rağmen sadece rüzgârın yoğun bulunduğu kesimlerde verimli olarak üretilebilir. Yenilenebilir yakıtlardan bir diğeri de biyokütle enerjisidir. Yaşayan veya geçmişte yaşamış organizmalardan elde edilen enerji olarak bilinen biyokütle; hidrojen içeren organik moleküller ve sıklıkla oksijen ve azot içerir. Biyokütle enerjisini fosil yakıtlardan ayıran temel özellik, bitkilerin büyürken karbonu alarak yakıldığında atmosfere salmasıdır. Net CO₂ salınımı

yoktur. Biyokütle sınıfına tarımsal ve yiyecek atıkları girer. Hidroelektrik de temiz enerji sınıfındadır. Barajlarda biriken su, potansiyel enerjisi ile belli bir yükseklikten düşerken, kinetik enerjiye dönüşerek türbin çarkını döndürür. Enerji üretiminin ana kaynağı su olduğundan üretim maliyeti düşüktür. Fakat hidroelektrik santralin kurulduğu bölgede yaşayan canlılara zararı söz konusudur. Tarımsal faaliyetlere etki etmesi ve çevresel tahribata yol açması kaçınılmazdır. Bunların dışında kullanılan bir diğer enerji kaynağı da temiz tükenmez bir enerji olan güneştir. Güneş fırınlarından güneş panellerine, insanlığın var oluşundan beri güneş enerjisi kullanılmaktadır. Hayatın devamında önemli bir yere sahip olan güneş, bitkilerin büyümesinde ve insanoğluna besin kaynağı olmasında rol alır. Bu bitkiler daha sonra yer altında milyonlarca yıl kalırsa fosil yakıtları oluşturabilirler. Ayrıca rüzgâr enerjisinin kaynağı da güneş ışınlarının oluşturduğu sıcaklık farkıdır. Güneş enerjisinden elektrik elde edilmesi güneş panelleri ve yoğunlaştırılmış güneş enerjisiyle sağlanmaktadır. Dünyada her yerde bol bulunmaması ve enerji üretimi için geniş alanlar gerekmesi, bu enerji türünün kullanımı için bir dezavantaj olarak görülebilir.

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve çevreye verdiği zararlı etkiler, günümüzde alternatif enerji kaynaklarının önemli hale gelmesini sağlamıştır. 2035 yılı öngörülerine göre fosil yakıtların enerji üretiminde payı %81'den %75'e düşecektir. Yenilenebilir enerjilerin payı ise 2012 yılındaki %20 seviyesinden %31 seviyesine çıkacaktır [18]. Temiz enerjilerin daha verimli ve yaygın olarak kullanılması için, üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Hidrojenin iyi bir enerji taşıyıcısı olması, yenilenebilir enerji kaynaklarına entegre edilmesine ve enerjinin depolanmasına olanak sağlar. Bölüm 2.3'te hidrojen detaylı bir şekilde incelenecektir.

2.3. Hidrojen

Hidrojenin ilk keşfi, İsviçreli simyacı Aureolus Paracelcus' un 1520'de sülfürik asidin içerisine demir parçaları atmasıyla sonuçlandı. Açığa çıkan gazın kolayca yanması sonrasında bu gaz "Yanabilen bir hava türü" olarak adlandırıldı. Bu gazın aslında bir element olduğunu İngiliz kimyacı ve fizikçi Henry Cavendish, 1766 yılında Londra'da bulmuştur. Yunan sözcükleri "hydro"(su) ve "genes"(üretim) birleşiminden gelir. 1783'te Jacques Charles, ilk hidrojen balonunu ve 1839'da Sir William Grove, ilk yakıt hücresini icat etmiştir. Periyodik tablonun en hafif elementi olmasının yanında tüm atomların %90'ını oluşturmaktadır. Bu da uzayın toplam ağırlığının %75'ini oluşturur. Hidrojen gazı yerçekiminin etkisine girmez. Bu da hidrojen gazının atmosferdeki çok düşük yoğunluğunu açıklar. Hidrojen, oksijen ile yanma reaksiyonuna girerek aşağıdaki reaksiyonda verildiği gibi su ve ısı açığa çıkarır.



Hidrojenin en büyük dezavantajı, atmosferde serbest halde bulunmamasıdır. Bu da üretilmesi için birincil enerji kaynaklarının kullanılmasını gerektirir. Yani hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır bu nedenle enerji taşıyıcı olarak adlandırılır.

Uzay araştırmalarında ve endüstriyel kimyasal olarak 40 yıldır çok miktarda hidrojen kullanılmaktadır. Bu süreçte hidrojenin güvenli bir şekilde üretilmesi, taşınması ve depolanmasıyla ilgili altyapı hazırlanmıştır. Hidrojen aslında diğer fosil yakıtlardan daha yanıcı değildir. Hatta hidrojenin bazı özellikleri onu petrol ve doğal gazdan daha güvenli bir yakıt haline getirmiştir. Belli koşullarda hidrojen de son derece tehlikeli bir yakıttır fakat basit güvenlik talimatlarıyla güvenli bir şekilde kullanılabilir ve kullanıcının hidrojen gazının davranışını anlaması gerekmektedir. Hidrojen havadan hafiftir ve yayılma hızı doğal gazdan 3,8 kat daha fazladır. Bu da yayıldığı zaman patlama yoğunluğunun kısa sürede seyreltilmesi anlamına gelir. Bir patlama tehlikesi olması için hidrojenin bir bölge içerisinde sıkışması gerekir. Dünyanın en hafif

elementi için bu durum çok zordur. Hidrojenin kullanıldığı yerlerde binalar hidrojenin kolayca ortamı terk edebileceği şekilde düzenlenmiştir, böylece olası bir sızıntıda patlama ihtimali çok düşüktür. Hidrojen kokusuz tatsız ve renksiz bir gazdır. Bu özelliği birçok insan duyusunun bir gaz sızıntısını anlamasını engeller. Endüstride hidrojenin kullanıldığı yerlerde mutlaka sızıntıyı tespit edebilecek gaz sensörü bulundurulmalıdır. Hidrojenin yanması sonucu su ve ısı oluşur. Yapısında karbon bulunmaması ve yanma esnasındaki ısıyı soğurabilecek su buharı açığa çıkması, hidrokarbon yanmasına kıyasla daha küçük saçılma alanı oluşmasına neden olur. Alevin kendisinin çok yanıcı olmasına karşın alev alanının küçük olması, kurtarma ekipleri ve halk için önemli bir etkidir.



Şekil 2.2: Hidrojenin ve hidrokarbonların yanması

Diğer tüm yanıcı yakıtlar gibi hidrojen de yanabilir. Fakat hızla dağılması ve küçük molekül büyüklüğü, yanma ihtimalini düşürür. Bir hidrojen alevinin oluşması için yeterli hidrojen yoğunluğunun, tutuşma kaynağının ve yeterli miktarda oksijenin aynı anda bulunması gerekir.

Hidrojenin alevlenme hacmi yüksek (havada 4-74%), ve tutuşma enerjisi düşüktür (0,02mJ). Fakat düşük yoğunluklarda(%10'un altında) hidrojenin alevlenmesi için gerekli enerji doğal gaz ve benzine göre yüksektir. Yoğunluk %29'a çıktığında alevlenme enerjisi doğal gazın 1/15'ine, benzinin 1/10'una düşer (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1: Yakıtların güvenlik değerlerinin karşılaştırılması.			
Özellik	Hidrojen	Benzin	Doğal Gaz
Havadaki Alevlenme Limiti (%)	4-7	1,4-7,6	5,3-16
Havadaki Patlama Limiti (%)	18,3-59	1,1-3,3	5,7-14
Tutuşma Enerjisi (mJ)	0,02	0,20	0,29
Alev Sıcaklığı (°C)	2045	2197	1875
Havadaki Difüzyon Katsayısı(cm ² /sn)	0,61	0,05	0,16
Sitokiyometrik Oran (Hava en kolay yanabilecek oran, %)	29	2	9



Şekil 2.3: Hidrojen (sol) ve benzin (sağ) tankı bulunan arabalarda yanma.

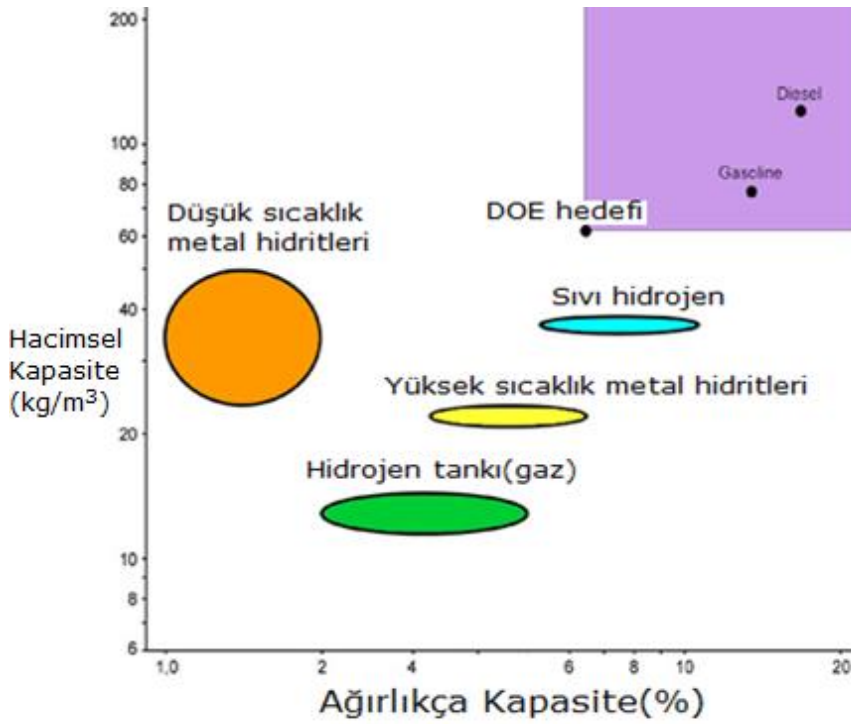
Şekil 2.3, hidrojen tankı ve benzin tankı bulunan iki araçtaki yanmayı göstermektedir. Bu fotoğraf yanma başladığından 60 saniye sonra çekilmiştir. Hidrojenin yanması yatışırken benzinli araçtaki yanma daha

da şiddetlenmektedir. 100 saniye sonrasında hidrojenli araçta iç hasar oluşmazken benzinli araç tamamen tahrip olmuştur. Hidrojenli aracın arka camında ölçülen sıcaklık en fazla 42°C'a ulaşmıştır [19].

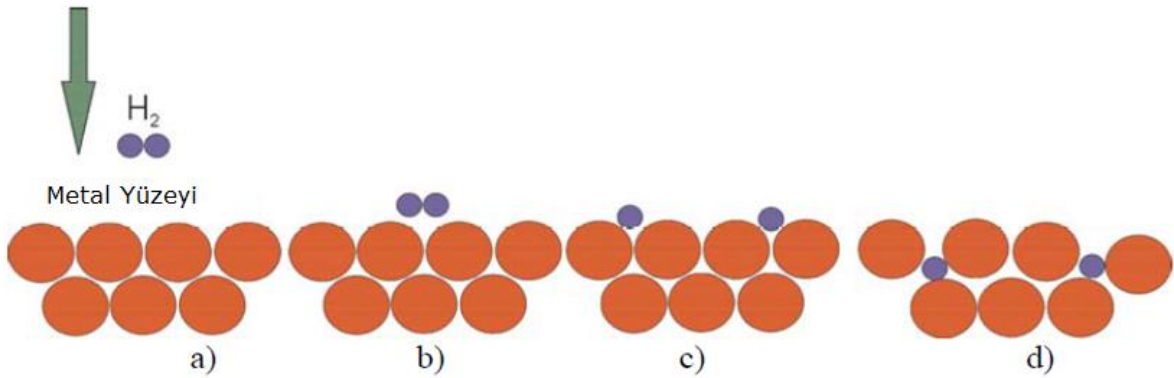
Hindenburg adındaki Zeplin 1937 yılında yandığında hidrojen üzerinde kötü bir itibar bırakmıştır. Yapılmış en büyük zeplin olma özelliğini taşıyan Hindenburg, iniş yapacağı sırada alev almış ve 35 yolcusu ve 61 mürettebatı bulunan zeplinde 35 kişi yaşamını yitirmiştir. Addison Bain tarafından 1990'larda yapılan araştırma zeplinin dış kılıfının roket yakıtında bulunan reaktif kimyasallarla kaplandığını, alevin küçük bir elektrik boşalmasıyla bile oluşabileceğini ortaya koymuştur [20].

2.3.1. Hidrojenin Depolanması

Enerji mekanik olarak (barajlardaki su), elektriksel alanda (kapasitörler), kimyasal enerji olarak (petrol, batarya, hidrojen) ya da nükleer olarak (uranyum) depolanabilir. Kimyasal ve elektriksel enerji, her ikisinde de Coulomb etkileşimleri olması nedeniyle kolay iletilebilir. Hidrojen atomunun bir proton ve elektrondan oluşması nedeniyle elektron başına enerji kazanımı en fazla olan elementtir. Dünyadaki en çok bulunan element olan hidrojenin sadece %1'i gaz formunda bulunur. Sahip olduğu enerji, hidrojeni otomotiv uygulamalarında önemli hale getirmiştir. Hidrojenden elde edilen enerji yoğunluğu, benzine göre ağırlıkça 3 kat fazladır. Hacimsel olarak ise enerji yoğunluğu 6 kat daha azdır. Pratik olarak düşünüldüğünde 5 kg hidrojenin enerjisi, 17,6 kg benzininkine eşdeğerdir. Fakat hidrojeni istenen koşullarda saklamak için 5 metre çaplı bir tank gerekir. Bu da bir otomobil uygulaması için kullanılmasını engeller. Tank çapını 0,5 metreye düşürmek için -253°C'ta sıvı halde depolanabilir. Bu şekilde depolamada yalıtım problemleri ve buharlaşma büyük bir problemdir. Gaz halinde depolamak için ise 400 bar basınca dayanabilecek kalın çeperli ve ağır tanklar gereklidir. Her iki depolama şeklinde de güvenlik problemleri bulunur. Hidrojen ayrıca kimyasal olarak MgH_2 , $NaAlH_4$, $LiAlH_4$ gibi metal hidrür oluşturarak katılarda depolanabilir.



Şekil 2.4: Farklı şekillerde depolanan hidrojenin enerji kapasitesi ve DOE hedefi.



Şekil 2.5: Metallerde hidrojenin depolanması: a) Metal yüzeyine H_2 molekülleri yaklaşır. b) H_2 molekülleri yüzeye tutunur. c) H_2 molekülü ayrışarak metal ile bağ yapar. d) H atomlarının katı yapı içerisine difüzyonu gerçekleşir.

Katı, sıvı ve gaz halinde depolanan hidrojenin ağırlıkça ve hacimsel kapasitesi Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Metal hidrürlerin hidrojen depolama kapasiteleri, gaz formuna göre yüksektir. Ayrıca hem sıvı, hem de gaz formunda depolamaya göre hidrojenin katılarda depolanması daha güvenlidir. Fakat hidrojen, metallerle kuvvetli bağlar

oluşturduğundan metal hidrürlerin hidrojeni salması için yüksek sıcaklıklar gereklidir [21]. Hidrojenin bir metalde depolanması Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Hidrojen molekülü metal yüzeyine yaklaşır ve zayıf bağ olan Van der Waals kuvvetiyle metale tutunur. Daha sonra uygun koşullarda hidrojen molekülü hidrojen atomlarına ayrılarak kimyasal olarak metalle bağ yaparlar. Bu şekilde hidrojen atomlarının katı yapının içine difüzyonu gerçekleşir ve metal hidrür yapısı oluşur. Günümüzde hidrojenin kimyasal olarak depolanmasıyla ilgili gelişmeler artık uygulama aşamasına gelmiştir. Alman ZOZ firması, dünyanın ilk katı hidrojen depolama ile çalışan mobiletini üretmeyi başarmıştır (Şekil 2.6). 2014 yılı sonunda satışa sunulması planlanan mobiletin maksimum hızı 35 km/saat olacaktır. 10 saniyede değiştirilebilen tank ile 120 km yol alınabilecektir [22].



Şekil 2.3: Dünyanın ilk katı hidrojen depolama malzemesi ile çalışan mobileti

Güneş enerjisi dünyada en çok bulunan enerji kaynağıdır. Güneşten yayılan enerjinin %60'ı dünya yüzeyine ulaşmaktadır. Eğer bu enerjinin sadece %0,1'inden %10 verimle elektrik elde edilebilseydi, dünyanın toplam elektrik üretim kapasitesinin (5000 GW) 4 katı elektrik elde edilmiş olurdu. Günümüzde güneş enerjisi birçok alanda kullanılmaya

başlandı. Şekil 2.7, güneş enerjili yollardan kendi elektriğini kendi üreten stadyumlara, güneş paneli kurulmuş köprülere, hatta güneş enerjili gemilere kadar uygulama alanlarının ne kadar geniş olduğunu göstermektedir [23].



Şekil 2.5: Güneş enerjisinin uygulama alanları.

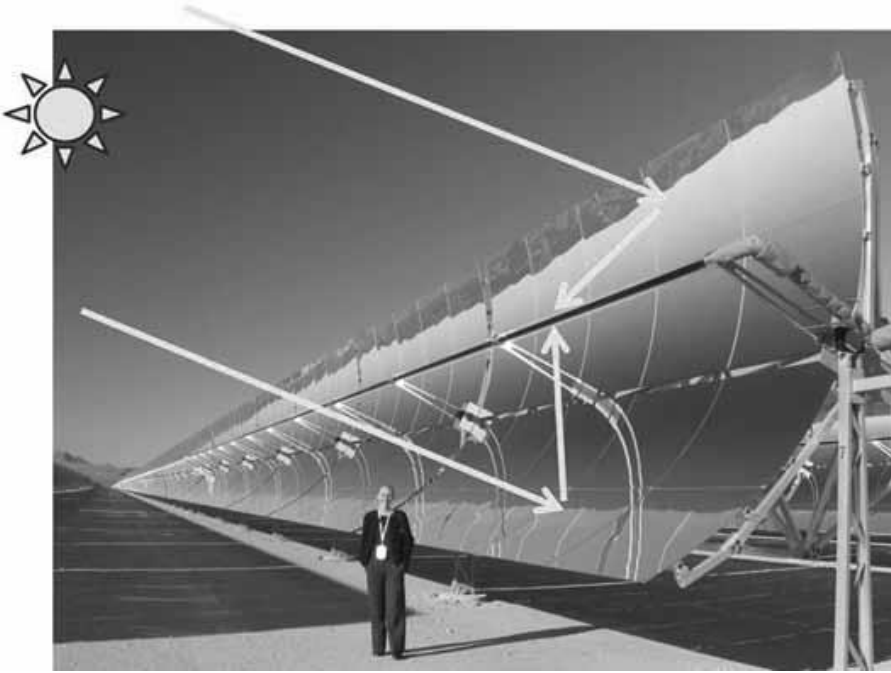
Enerji Ajansı'nın (IEA) hedefine göre 2050 yılında toplan üretilen enerjinin %22'si güneş enerjisinden; bunun yarısı güneş panelleri, diğer yarısı yoğunlaştırılmış güneş enerjisinden (YGE) sağlanacaktır [24]. Peki YGE nedir? YGE, aynaların ve lenslerin birleşimi ile güneş ışınlarını doğrudan yoğunlaştırarak elektrik veya ısı gibi faydalı enerji türlerine dönüştürmesini sağlayan santrallerdir. YGE, 1984 ile 1995 yılları arasında ticari gelişim sürecindeydi. 2005 yılına kadar Ar-Ge faaliyetleri nedeniyle ticari yayılma gösterilemedi. 2005'ten sonra YGE teknolojisi ivme kazandı. Toplam kurulum kapasitesi halen güneş panellerinden bir mertebe daha az olmasına rağmen henüz bu teknoloji gelişim sürecinin başındadır. YGE sistemi güneş ışığının dik bileşenini kullanır. Güneş panelleri aksine bulutlardan geçen ışığı kullanamaz. YGE santralleri için havanın açık olduğu, sis ve tozun bulunmadığı ortamlar idealdir. Bu teknolojinin ticari olarak kullanıldığı sistemler;

- Parabolik oluk sistemi
- Heliostat kule sistemi
- Lineer Fresnel sistem,
- Güneş toplayıcı çanaklardır.

2.4.1. Parabolik Oluk Sistemi

Parabolik oluk şeklindeki aynalar, parabolün odak noktası üzerinde lineer bir odak noktası oluştururlar. Odak noktasında bulunan alıcı tüp, güneş ışınlarını soğurur. Parabolik aynanın gün boyunca güneşi takip

etmesi için bir elektronik kontrol bulunur. Alıcı tüp içerisinde dolaşan akışkan ısıtılır, böylece güneş radyasyonu ısı enerjisine dönüştürülmüş olur. Daha sonra bu ısı enerjisi, yiyecek ve petro-kimya endüstrilerinde veya Rankine çevirimi ile buhar türbininden elektrik üretiminde kullanılabilir. Bugünün teknolojisiyle parabolik oluk sistemindeki akışkanın sıcaklığı 400°C'a ulaşabilir. Maksimum sıcaklıktaki limit, kullanılan akışkan yağın 400°C'tan sonra bozulmasıdır [25].

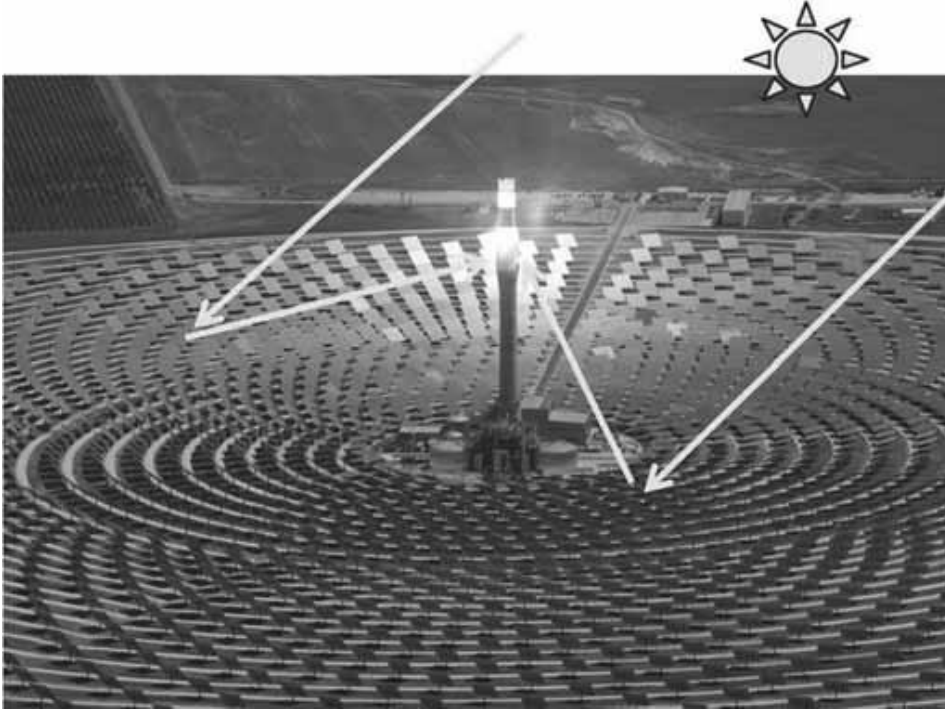


Şekil 2.8: Parabolik oluk sistemi, Nevada Solar 1 santrali.

2.4.2. Heliostat Kule Sistemi

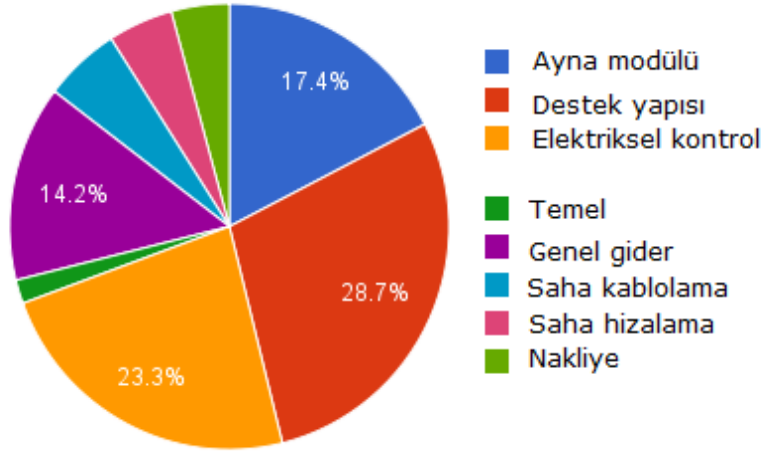
Heliostat kule sistemi, güneşi takip eden birçok aynanın ışınları bir kuledeki alıcıya odaklanmasıyla açıklanabilir. Güneş ışınlarını kuleye odaklayan ve elektronik olarak kontrol edilebilen aynalar heliostat olarak adlandırılır. Mekanik olarak ve optik olarak aynaların birbirlerini engellememesi için aralarında uygun boşluklar bırakılır. Oldukça karışık bir sistem olmasına rağmen verimli ve yüksek yoğunlukta ışığın odaklanması, odaklanan bölgedeki sıcaklığın çok yüksek olması bu sistemi birçok uygulama için ilgi çekici kılmıştır. Bu sistemde kuledeki alıcıda sıcaklık 600 ile 1200°C arasındadır. Kulenin sabit olması, enerji dönüşümünün belli bir bölgede gerçekleşmesinden dolayı avantajlıdır.

Enerjinin iletimine gerek yoktur, enerji dönüşümünün daha verimli ve basitleşmesini sağlar. Kulenin sabit olmasının tek bir dezavantajı vardır. Heliostat aynaların güneşi kuleye odaklamaları gerektiğinden direkt olarak güneşe bakmazlar. Aynada belli bir alanda soğurulan güneş radyasyonu miktarı azalır. Buna "kosinüs etkisi" denir. Kosinüs etkisi öğlen saatlerinde az, sabah ve akşam saatlerinde yüksektir [25].



Şekil 2.9: Heliostat kule sistemi, Gemasolar santrali.

Bu sistemin en önemli parçası, heliostatlardır. Binlerce metrekarelik alanda bulunan heliostatlar güneş ışınlarını kulede bulunan alıcıya odaklar. Heliostatlar, santralin maliyetinde en büyük payı alırlar [26].



Şekil 2.10: Heliostatların üretimi ve konuşlandırılmasındaki maliyet payları.

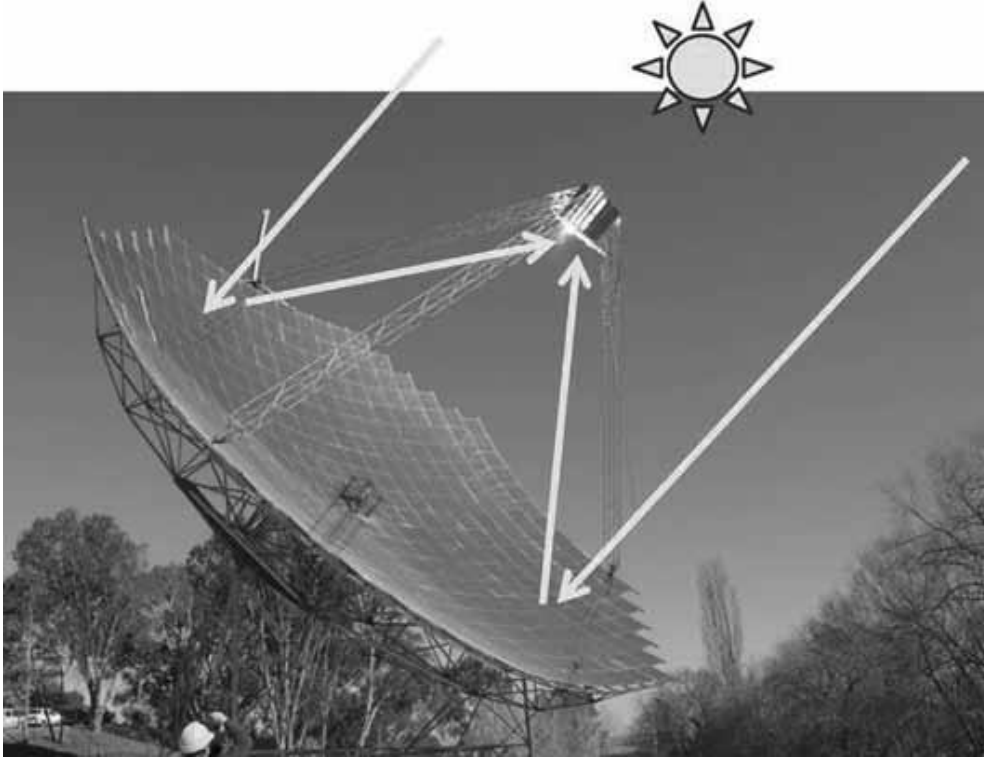
Heliostat kule tipi santraller Google şirketinin de ilgisini çekmiştir. Kömür ve petrolle yarışabilecek kule tipi santrallerin maliyetini azaltmak için yeni nesil heliostatların prototipleri üretilmiştir. Büyük (100m^2) heliostatların destek yapısında daha fazla malzeme kullanılmaktadır. Bu nedenle $1\text{-}10\text{m}^2$ büyüklüğündeki heliostatların kolay kontrol edilebilir olmaları ve destek yapısının daha basit olması, toplam sistem maliyetini azaltmaktadır [26].

Ticari olarak kullanılan bu sistemlerin yatırım maliyetleri yüksektir. Türkiye’de ilk defa Mersin’de kurulan 5 MW kapasiteye sahip YGE santralının maliyeti 50 milyon dolardır. Bu santrallerin en büyük dezavantajı, üretilen enerjinin depolanamamasıdır. Santraller sadece güneşin etkili olduğu saatlerde enerji üretir. Santralin 24 saat boyunca enerji üretmesi için termal enerji depolama malzemelerinin kullanılması şarttır. Bu da gün boyunca depolanan ısı enerjisinin, güneşin etkisini kaybettiği dönemde depolama malzemesinden santrale aktarılmasıyla gerçekleşir.

2.4.3. Parabolik Çanak Sistemleri

Çanak sistemleri, kanal sistemleri gibi parabolün geometrik özelliklerinden faydalanılarak düşünülmüştür. Yansıyan ışınlar nokta

odaklı alıcıda yoğunlaştırılır ve yoğunlaştırılmış güneş-ısı sistemlerinde sıcaklık 1000°C'a kadar çıkarılabilir. Güneş-ısı teknolojisinde çanak sistemi, optik verimi en yüksek olan sistemdir çünkü her zaman güneşe direkt olarak bakar ve kosinüs etkisini ortadan kaldırır. Çanak, doğu-batı ve yükseklik-alçaklık doğrultusunda hareket ederek güneşi takip eder. Bu sistem ticari olarak henüz gelişme aşamasındadır.



Şekil 2.12: Parabolik çanak sistemi

2.5. Nanobilim ve Nanoteknoloji

İnsanoğlunun araştırma ve öğrenme merakı, kendisini sürekli yenilemesini ve geliştirmesine olanak sağlamıştır. 1800'lerde sanayi devrimi, 1900'lerde otomotivdeki gelişim ve 1950'lerde kuantum mekaniğinin temellerinin ortaya atılmasıyla teknolojiye gelişimler, önemli bir devrimin gerçekleştiğini gösterir. Malzemeleri atomik boyutta anlama çabası, malzeme biliminde devrim olarak kabul edilen nanobilim ve nanoteknolojinin ortaya çıkmasına vesile olmuştur. Nanoteknolojinin temellerini atan Amerikalı fizikçi Richard Feynman, 1959 yılında bir konferansta "There is plenty of room at the bottom"(Aşağıda daha çok

yer var) başlıklı konuşmasında atomların nano boyutta kontrol edilmesiyle birçok yeni keşfin ortaya çıkacağını söylemiştir. Nanobilim, nano boyutta malzemelerin elektronik, optik, manyetik ve mekanik özelliklerinin incelendiği bilim dalıdır. Nano boyutta gerçekleştirilen teknoloji ise nanoteknoloji olarak adlandırılır. Nano milyarda bir ölçekle çalışmak demektir. Bir ipek böceğinin ipeği hassas bir şekilde nasıl dokuduğu, örümcek ağının gizemli yönleri, insan vücudunun kendini yabancı maddelere karşı antikorlarla nasıl koruduğu nano boyutta yapılan araştırmalarla ortaya çıkmıştır.

2.5.1. Nano Yapıların Önemi

Malzemenin boyutu nanometre mertebesine kadar azaldığında fiziksel, kimyasal, optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinde değişimler meydana gelir. $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ lük bir parçacığı düşünelim. Bu parçacık kabaca $4^3=64$ atom içerir. Atomların %87'si yüzeydeyken sadece 8 tanesi iç bölümde kalır. Böylece nanoyapıların elektrik, optik, manyetik vb. özellikleri yüzey atomları tarafından belirlenir. Bu sonuç makro yapıları küçültürken malzemelere yeni özellikler kazandırılabilmesinin bir göstergesidir. Örneğin nanoboyutta kararlı malzemeler katalizör gibi davranabilir veya elektriksel yalıtkan olan bir malzeme iletken özellik gösterebilir. Örneğin yığın altın kimyasal olarak kararlıdır, fakat nano boyuttaki altın oldukça verimli bir katalizör olarak kullanılabilir.

2.5.2. Nanomalzeme Hazırlama Teknikleri

Feynman ünlü sözlerini söylediğinde henüz nanoteknoloji kavramı gerçek görülüyordu. Fakat 1984 yılında R.E. Smalley ve arkadaşlarının grafit kristalini lazerle buharlaştırırken tesadüfen C_{60} fullerenini bulmaları ve ardından deney yoluyla karbon nanotüplerin elde edilmesi çığır açtı. Daha önce simülasyonlarla tasarlanan yapıların artık üretimi için teknikler düşünölmeye başlandı. Bu konuda iki temel yaklaşım bulunmaktadır.

1. Yukarıdan aşağıya doğru (top down)

2. Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)

Bu iki sistemde isimlerinden de anlaşılacağı gibi yukarıdan aşağıya yöntemi katı bir malzemeyi mekanik ve kimyasal yöntemler kullanarak parçalayıp nano boyuta indirme esasına dayanmaktadır. Aşağıdan yukarıya yöntemi ise atomları atomik ve moleküler düzeyde fiziğin doğasına göre veya dışardan uygulanacak bir kuvvetle daha büyük yapılar ve organize sistemler oluşturmaya denir [27], [28]. Yukarıdan aşağı üretim yöntemine en iyi örnek olarak yarıiletken teknolojisi gösterilebilir [29]. Mikro elektronikte çok önemli bir yere sahip olan fotolitografi yönteminde silisyumun kristal düzlemlerinin aşındırılmasıyla üç boyutlu yapılar elde edilebilir. 1947'de nokta temaslı transistörlerin keşfiyle başlayan gelişim, günümüzde daha küçük alana daha çok sayıda devre elemanının yerleştirilebilmesi ile önemini artırmaktadır [30]. Nanoteknolojideki en önemli gelişim kuşkusuz bu alanda sağlanmaktadır. Bunun yanında lazer buharlaştırma ve mekanik öğütme de yukarıdan aşağıya üretim tekniklerinden bazılarıdır. Aşağıdan yukarıya doğru olan yöntemlere örnek olarak ise kimyasal çöktürme, sol-jel ve mikroemülsiyon reaksiyonları verilebilir. Kimyasal yöntemler genellikle karışık süreçlerdir ve elde edilen ürün miktarı azdır. Litografi ise pahalı bir yöntemdir. Mekanik öğütme, diğer nanomalzeme sentezleme teknikleri arasında basit ve ucuz bir şekilde yüksek miktarda malzeme sentezine olanak sağlamaktadır. Bu tez kapsamında malzeme sentezi için kullanılan mekanik öğütme yöntemi, yukarıdan aşağıya doğru yaklaşım olup bölüm 3.1.1'de detaylı olarak anlatılacaktır.

2.6. YGE için Termal Enerji Depolama

YGE teknolojisi, son yıllarda yenilenebilir enerji alanında kendine önemli bir yer bulmuştur. Bu teknoloji için araştırmalar genellikle toplam maliyeti azaltma konusunda olmuştur. Bu teknolojiyi maliyet etkin hale getirmek için yansıtıcı ve toplayıcı tasarımları ve malzemeleri, güç üretimi ve termal depolama konularında araştırmalar yoğunlaşmıştır. Böylece güneşin var olduğu saatlerde termal enerji depolanacak, güneş

batmaya başladığında termal enerji depolama tankları ile gece boyunca elektrik üretimi devam edecektir. TED ünitesi, ısının depolanması ile daha sonra ısı makinesi üzerinde kullanımına olanak sağlar. Diğer depolama yöntemlerine göre sermaye maliyetinin düşük olması ve daha yüksek verimle çalışmaları termal enerji depolamanın avantajlarıdır. Kaliforniya'da kurulan bir TED sistemiyle %97 verime ulaşılmıştır, [31-33]. 565 °C ve 288 °C sıcaklıktaki iki ergimiş tuz (%40 NaNO₃; %60 KNO₃) tankı arasındaki sıcaklık farkından yararlanılarak bir buhar jeneratörü 3 saat boyunca çalıştırılabilmektedir. Buradaki tek ısı kaybı, tanklardaki yalıtım malzemelerinden kaynaklanan ısı kaybıdır. Bir termal enerji depolama ünitesi üç ana kısımdan oluşur; depolama bölümü, enerji transferi mekanizması ve ısı yalıtımı. Enerji transferi mekanizmasının amacı, depolama malzemesine ısı enerjisini aktarmak ve aktarılmış enerjiyi geri alabilmektir. Isı transfer mekanizması ve depolama malzemesi bir yalıtım malzemesiyle kaplanır ve ısı kaçakları en aza indirilir. Depolama şekline bağlı olarak, en uygun depolama koşullarını sağlamak için bazı gereklilikler düşünülmelidir. Bu gereklilikler [33];

- Yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama malzemesi,
- Depolama malzemesi ile ısı transferi akışkanı arasındaki ısı aktarımının iyi olması,
- Depolama malzemesinin kimyasal ve fiziksel olarak istikrarlı olması,
- Depolama malzemesinin tamamen tersinir süreçlerle uzun süre çalışabilmesi,
- Düşük termal kayıplar,
- Düşük maliyet,
- Düşük çevresel etkidir.

Amerikan Enerji Bakanlığı'nın termal depolama malzemeleri için koyduğu hedefler aşağıda sıralanmıştır [34]:

- Yüksek ısı iletkenliğe sahip,

- 600 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda çalışabilecek,
- Hacimsel enerji yoğunluğu yüksek(>25kWh/m³)
- Depolama maliyeti düşük (<\$15/kWh_{th}),
- Verimi yüksek (>95%),
- Korozyon kaynaklı malzeme kaybı az (<15 µm/yıl) olan sistemlere uygun malzemelerin üretilmesi gerekmektedir.

Depolama bölümü ısı enerjisini direkt olarak bir akışkanı ısıtarak su, kaya, seramik malzemeler üzerinde, faz değiştiren malzemeler kullanarak inorganik tuzlar, inorganik ve organik bileşikler veya kimyasal olarak metal hidritler üzerinde depolayabilir. Günümüzde en çok kullanılan yöntem ergimiş tuzların kullanıldığı yöntemdir, diğer depolama yöntemleri henüz gelişme aşamasındadır. Şekil 2.9'da gösterilen Gemasolar santralinde kullanılan ergimiş tuz, 15 saatlik depolama kapasitesine sahiptir [35]. Fakat bu yöntemin bazı dezavantajları ve limitleri bulunmaktadır. Ergimiş tuz karışımları aşındırıcıdır ve 200 °C'in altında donar. Bu sistemde 200 °C ve 500 °C sıcaklıklarda tutulan iki ergimiş tuz tankı bulunur. Ergimiş tuzlar ile ilgili temel problem, değişken sıcaklıklara sahip ısı kaynağından elde edilen ısı transferinin, sabit sıcaklıktaki ısı kaynağından elde edilen kadar verimli olmamasıdır. Fakat daha ciddi problem ise istenen ısıyı depolaması için gerekli ergimiş tuzun çok hacim kaplamasıdır. 50 MW kapasiteli Andasol-I santralinde kullanılan ergimiş tuz, 7,5 saatlik kapasitesine rağmen 28.500 ton ağırlığındadır [36].

Günümüzde yeni bir fikir olarak NaNO₃ gibi faz değiştiren malzemelerin kullanılması düşünülmektedir [24]. "Gizli" depolama olarak adlandırılan bu sistemin avantajları, ısı transferinin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi ve malzemelerin öz ısılarının daha yüksek olmasıdır. Bazı faz değiştiren malzemelerin yarı iletken ve düşük ısı iletkenliğe sahip olması ve depolama sistemlerinin karmaşık olması, gizli depolama hakkında çözülmesi gereken problemlerdir [37].

Diğer bir enerji depolama yöntemi de termokimyasal enerji depolamadır. Ergimiş tuzlara göre 10 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir (Çizelge 2.2) [38].

Çizelge 2.2: MgH ₂ ve Ergimiş Tuzun Termokimyasal Enerji Depolama Kapasitelerinin Karşılaştırılması.			
Malzeme	Çalışma Sıcaklığı	Ağırlıkça Kapasite	Hacimsel Kapasite
Ergimiş tuz	565 °C	153kJ/kg	100kWh/m ³
MgH ₂	450°C, >40 bar H ₂	3000kJ/kg	1000kWh/m ³

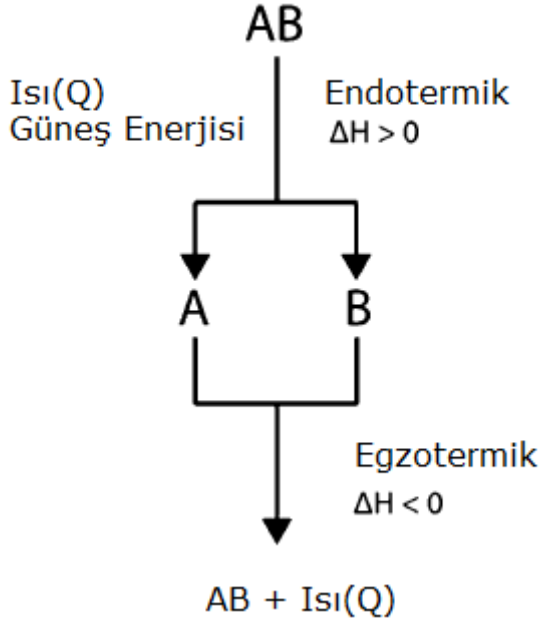
Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen termokimyasal enerji depolama, Carnot prensibine göre yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Termokimyasal enerji depolama, güneşten gelen ısıyı kullanır. Endotermik reaksiyonla kimyasal ayrışma sağlanır. Santralin çalışma sıcaklığı düştüğünde ise kimyasalda gerçekleştirilen egzotermik reaksiyonla santralin çalışması devam ettirilir. Bu sistemin avantajı; kimyasal eğer uygun sıcaklığa getirilirse, sonsuza dek ısıyı kimyasal olarak depolar, bu da sistem verimini artırır. Diğer bir avantajı egzotermik reaksiyonda kimyasalın kendi kendini ısıtması önlenirse, sabit sıcaklıkta ısı transferi gerçekleşir. Termokimyasal enerji depolama henüz gelişme sürecinin başında olsa da sağladığı avantajlar, araştırmaların temel nedeni olmuştur.

Termokimyasal enerji depolama sistemleri için kullanılacak malzemenin yüksek ayrışma sıcaklığına sahip olması gerekir. Ayrıca bol bulunur, düşük maliyetli ve istikrarlı soğurma-salma çevrimine sahip olmalıdır. Yanıcı veya toksit etki göstermemelidir. Metal hidrürler, bu şartları sağlayan malzemeler arasında bulunmaktadır. Metal hidrürlerin nasıl ısı enerjisini depoladığı, ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

2.6.1. Metal Hidrür Isı Enerjisi Depolama Sistemi

Çoğu metal yüksek sıcaklıklarda hidrojenle bağ yapabilir. Metal hidrürlerin en önemli özelliği sabit basınçta hidrojen soğurup

salabilmesidir. Basitçe hidrojen basıncını veya sıcaklığı değiştirerek metal hidrür hidrojen soğurarak ısı açığa çıkarabilir veya ısı alarak hidrojen salabilir (Şekil 2.12). Bu özelliği metal hidrürün YGE teknolojilerinde termokimyasal enerji depolama malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Metal hidtirlerle ilgili bir avantaj da bu malzemelerin hidrojenli arabalar için çalışılmış olmasıdır. Bu amaçla metal hidrür tankları tasarlanmış ve test edilmiştir [39]. Yüksek sıcaklık metal hidrürü düşük sıcaklık metal hidrürü ile birleştirilirse termokimyasal güneş enerjisi depolama çevrimi oluşturulmuş olur. Eğer bu iki hidrürün ayrışma basınçları benzer ise, sistem kendiliğinden düzenlenebilir. Sıcaklık arttığında yüksek sıcaklık hidrürü hidrojeni salmaya başlar, bu da hidrojen basıncının artmasına neden olur. Artan hidrojen basıncı difüzyonla kendiliğinden düşük sıcaklık hidrürüne depolanır. Reaktördeki sıcaklık azaldığında ise hidrojen basıncı düşer, düşük sıcaklık hidrürü hidrojen salar. Bu hidrojen egzotermik reaksiyonla yüksek sıcaklık hidrüründe kendiliğinden depolanır. Sisteme gerekli ısı sağlanmış olur. Alkali ve alkalın metallerin(Li, Na, Mg) bu yöntemle çalışabilmesinin yanında ergimiş tuzdan 20 kat, amonyak ve metal oksitli sistemlerden sırasıyla 4 ve 5 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olması büyük bir avantajdır. Ayrıca bu malzemeler bol bulunur ve diğer malzemelere göre daha ucuzdur, toksik etkileri yoktur [40]. 1970’te hidrür dönüşümü ve depolaması sistemi “HYCOS” araştırma projesi ile termal gradientlerden yararlanarak hidrojenin düşük ve yüksek sıcaklık hidrürü arasında akışı sağlanmıştır [41]. 1970’lerdeki petrol krizinden sonra termokimyasal enerji depolaması, nükleer santraller ve YGE santralleri için ilgi çekici hale gelmiştir [42].



Şekil 2. 14: Isı depolama termodinamiği.

2.6.2. Metal Hidrürün Pratik Uygulamalar için Kullanımını Etkileyen Parametreler

Metal hidrürlerin pratikte uygulamaları için önemli parametreler bulunmaktadır. Dikkat edilmesi gereken ilk konu kesinlikle metal hidrürün sentezlenmesidir. Bolca malzemeyi hızlı ve ucuz bir şekilde sentezlemek çok önemlidir. Laboratuvar koşullarında uygun malzeme bulunmalı ve daha sonra endüstriyel üretime geçilmelidir.

Metallerin çoğunun yüzeyi oksit kaplıdır. Bu oksit yüzey, hidrojenin yapıya girmesini için bir engeldir. Hidrojenin yapıya girebilmesi için bu tabakanın kaldırılması gerekir. Bu nedenle metal ilk hidrojen soğurması için yüksek sıcaklığa çıkartılarak yüksek basınçta hidrojene maruz bırakılır. Soğurma sırasında yapıya hidrojen girdiğinden örgü hacmi artar ve salma reaksiyonuyla yapı orijinal haline döner. Bu genişleme-eski haline dönme olayı metal parçacıklarını parçalayarak yeni yüzeyler oluşturulmasına ve parçacık boyutunun azalmasına yardımcı olur [43].

Genellikle metal hidrürler soğurma-salma reaksiyonlarını dar basınç ve sıcaklık aralıklarında gerçekleştirirler [44]. Tank uygulamaları için bu önemli bir avantajdır. Fakat bu durum düz bir plato bölgesi ve küçük

histerisiz gerektirir. Histerisiz, soğurma platosunun salma platosundan daha yüksek olmasıdır. Bunun nedeni, soğurma ve salma reaksiyonlarında elastik ve plastik enerjilerin eşit olmamasıdır [45]. Pratik uygulamalarda küçük histerisizin önemi büyüktür çünkü tank içerisinde kullanılan hidrojen basıncı değişiminin az olması tercih edilir. Küçük histerisiz yapıya başka elementler katılması ve ısı işlem ile elde edilebilir [46].

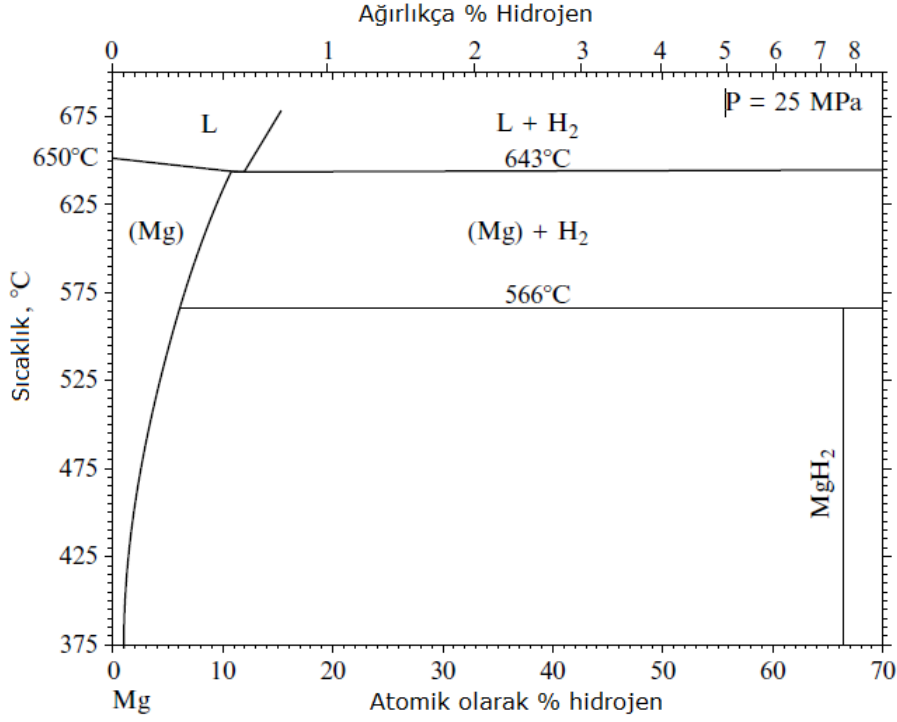
Teorik olarak metal hidrürlerden düz bir plato bölgesi beklenir. Fakat metal hidrürlerin plato eğimi bulunmaktadır. Bunun başlıca sebebi malzemelerin homojen olmamasıdır [47]. Mekanik öğütme sonucunda test edilen malzeme içerisindeki parçacıkların boyut dağılımı büyüktür. Bu değişim hidrojenin farklı basınçlarda soğurulmasına yol açar. Ark ergitme yöntemiyle elde edilen alaşımlar daha homojen elde edilebildiklerinden plato eğimlerinin düşük olması beklenir [46].

Temel beklentilerden biri de metal hidrürlerin yüksek ömür sürelerinin olmasıdır. Döngü sayısı arttıkça kapasitede azalma meydana gelebilir. Bunun nedeni hidrojen gazındaki safsızlıkların zehirlenme etkisi [48], parçacıkların yeniden birleşmesi [49] ve hidrür olmayan fazların oluşması olabilir [50]. Döngü stabilitesini sağlamak için yapıya element katılabilir [51].

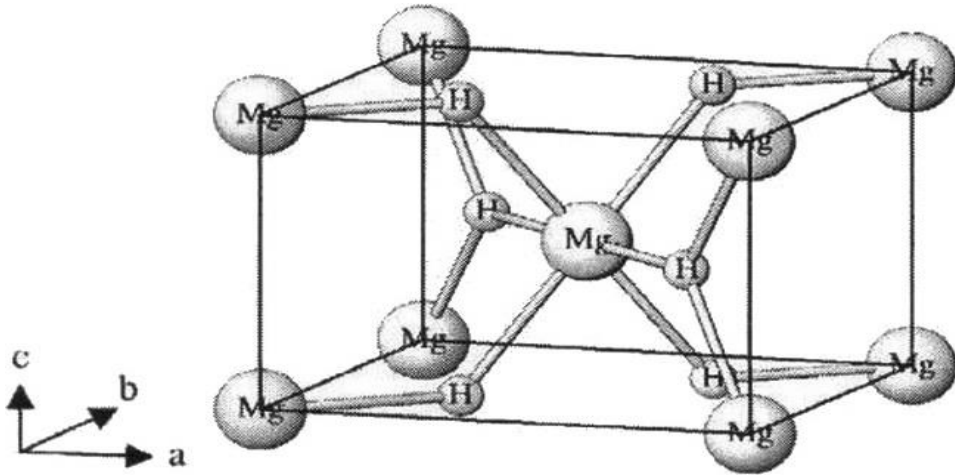
2.6.3. Magnezyum Hidrür Isı Depolama Sistemi

Metal hidrürler arasında en çok çalışılmış ve gelişmiş olan sistem magnezyum hidrür sistemidir [52]. Max Plank Enstitüsü 1990'ların başında magnezyum hidrürün termal enerji depolama potansiyeliyle ilgili çalışmalara başlamıştır [53]. Bu potansiyel hidrojenin ağırlıkça bilinen en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve metal hidrürlerin hem hidrojen hem de ısı depolayabilmesinden gelmektedir. Magnezyum hidrür ağırlıkça %7,6 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. 300-450°C aralığında çalışması elektrik üreten türbinler için uygundur. Ayrıca güvenli ve ucuz bir kimyasaldır. Magnezyum hidrür ile ilgili ana problemler;

- Yavaş reaksiyon hızı,
- Yüksek ayrışma basıncı (450 °C'ta 42,3 bar [52]),
- Düşük ayrışma sıcaklığı,
- Düşük ısıl iletkenlik olarak sıralanabilir.



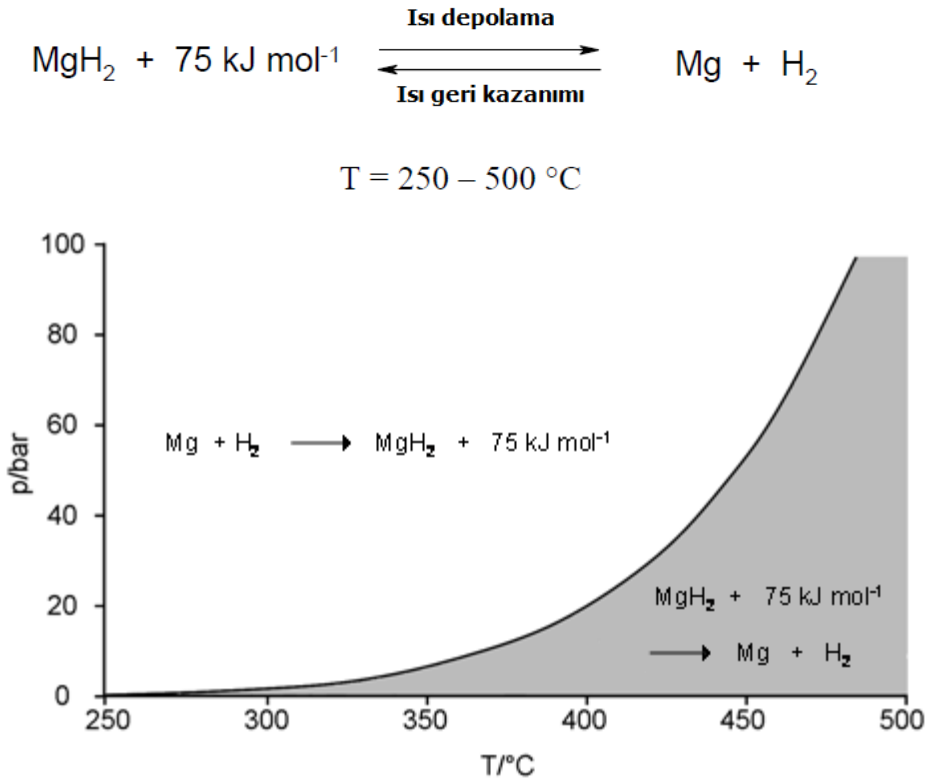
Şekil 2.153: Mg-H ikili faz diyagramı.



Şekil 2.14: β -MgH₂'nin kristal yapısı

Magnezyumun hidrojenle reaksiyonu, katı hal hidrojen depolama alanında en çok çalışılmış reaksiyonlardan biridir. Mg-H sisteminin faz diyagramı Şekil 2.13'te gösterilmiştir. 566°C'a kadar oluşan tek faz kararlı MgH₂ yapısıdır. Bu sıcaklıktan sonra yapı kararsızlaşmaya başlar.

643°C'tan sonra ise yüksek basınçlar altında magnezyum sıvı faza geçer. Saf magnezyum, hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Hidrojenle reaksiyonu sonucunda oluşan β -MgH₂ ise tetragonal yapıya sahiptir. Şekil 2.14'te β -MgH₂'deki Mg ve H atomlarının yerleşimi görülebilir [54]. Tersinir H₂ soğurma ve salma reaksiyonları gösterebilen metal hidrür ler arasında MgH₂, ağırlıkça %7,6 kapasitesiyle en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. MgH₂'nin yoğunluğu ise 1,45 gr/cm³tür [55]. Magnezyumun hidrojen soğurmasıyla 250-500°C aralığında 75kJ/mol H₂'lik bir ısı enerjisi açığa çıkar [56]. Aynı şekilde magnezyum hidrürün ayrışması için de 75kJ/mol H₂ enerji gereklidir. Carnot prensibine göre yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisinin diğer enerji formlarına dönüşmesi yüksek verimde gerçekleşir. Bu amaçla MgH₂, ısı depolama uygulamalarında kullanılabilir. Şekil 2.15, magnezyum hidrürün ayrışma basıncı-sıcaklık eğrisini göstermektedir. TED sıcaklığı belirlendikten sonra H₂ basıncı değiştirilerek reaksiyonlar kontrol edilebilir.



Şekil 2.165: MgH₂'nin ayrışma basıncı-sıcaklık eğrisi

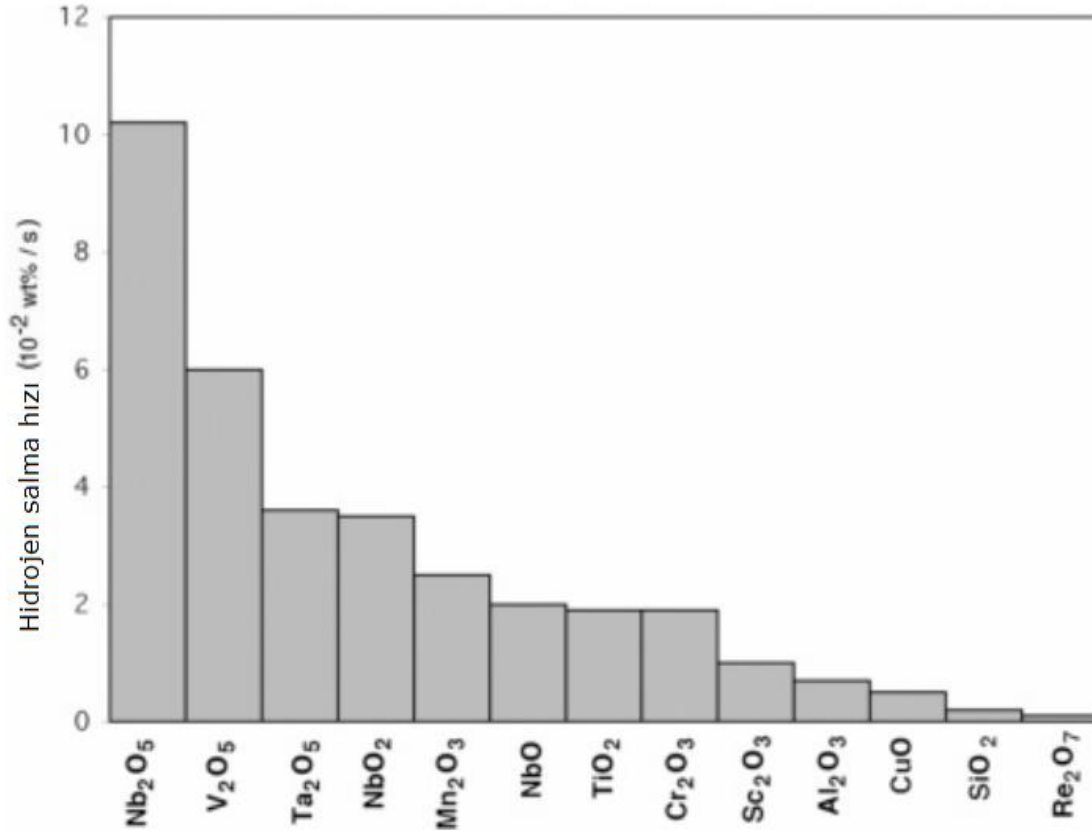
MgH₂'nin ısı depolama malzemesi olarak kullanılması için hidrojen salma plato basıncının sıcaklığa göre değişimi bilinmelidir. Şekil 2.15, bu değişimi gösterir [56]. Hidrojen basıncı seçimiyle hangi sıcaklıkta ısı transferi sağlanacağı belirlenebilir.

2.6.4. MgH₂'nin Özelliklerinin Geliştirilmesi

Magnezyum hidrürün termokimyasal enerji depolama malzemesi olarak kullanılması için reaksiyon hızlarının ve ısı iletkenliğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Reaksiyon hızının iyileştirilmesi için mekanik öğütme ve katalizör kullanılabilir. Mekanik öğütmenin etkisi Bölüm 3.1.1'de incelenmiştir. Bu bölümde ise metal oksit katalizörlerin reaksiyon hızına etkisi ve peletler ile çalışmanın avantajlarından bahsedilecektir.

2.6.4.1. Katalizörün Reaksiyon Hızına Etkisi

Katalizör, hidrojen molekülünün metalle reaksiyonunda daha hızlı soğurulmasını ve ayrışmasını sağlayan etmenlerden biridir [57]. Etkili bir katalizör, az miktarda katılmasına rağmen hidrür oluşumunu önemli ölçüde etkiler. Metal hidrürlerle ilgili araştırmalara başlandığında deneysel sonuçlardan biri de magnezyum hidrür yapısının katalize edilebilmesidir [58]. Paladyum, hidrojenin ayrışması için etkili bir katalizördür. Metal yüzeyinde Pd nanoparçacıkların dağılımıyla hidrürlenme özelliklerinin iyileştiği görülmüştür [59]. Fakat paladyumun yüksek maliyeti, endüstriyel uygulamalar için kullanımını engellemektedir [60]. Metal hidrürlerin reaksiyon hızlarını iyileştirmek için metal oksitler, etkin bir katalitik rol oynar ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Az miktarda metal oksitin yapıya karıştırılmasıyla reaksiyonların hızlandığı deneysel verilerle Şekil 2.16'da açık bir şekilde ortaya konulmuştur [61].



Şekil 2.16: Farklı metal oksitlerin hidrojen salma hızına etkisi.

Katalizörlerin reaksiyonu nasıl hızlandırdığı hakkında edinilecek bilgiler, iyi bir katalizörün nasıl tasarlanacağı ve başka hidrür yapılar için metal oksitlerin kullanıp kullanılmayacağını ortaya çıkarır. Metal oksitlerin katalitik aktivitelerini gösteren dört temel davranış bulunmaktadır.

İlk olarak metal oksit katalizörün yapısındaki kusurlar arttıkça katalitik etki artar. Metal oksitin elektronik yapısında meydana gelen kusurlardan dolayı yüzeyinde oksijen iyonu eksikliği, metal oksitlerin katalitik aktivitelerini artırır [62]. Bu kusurlar yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemiyle oluşturulabilir. Geçiş metali oksitlerinin katalitik aktivite oluşturabilmeleri için düşük kararlılığa sahip olması beklenir. Fakat çok düşük kararlılığa sahip metal oksitler de metal hidrür ile reaksiyona girip bozulabilirler [61]. İyi bir metal oksitin ayrıca yüksek metal değerliğine sahip olması gerekir. Yüksek metal değerliğine sahip bir katalizör, reaksiyonlarda daha fazla elektronunu kullanabilir. Son olarak ise yüksek hidrojen affinitesine sahip olmaları beklenir. Bu özellikler,

literatürde yüksek katalitik aktivite gösteren Nb₂O₅, TiO₂ gibi metal oksitlerin yapıdaki davranışlarını açıklar [61].

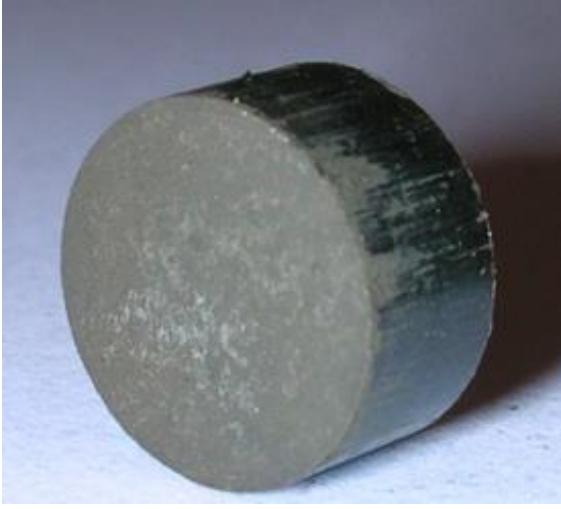
Çizelge 2.3 : Metal oksitlerin termodinamik özellikleri ve H ₂ salma hızları				
Bileşik	Hidrür Kararlılığı (kJ/mol H)	Bileşik Kararlılığı (kJ/mol O)	Geçiş Metali Değerlik Sayısı	H ₂ salma hızı (10 ⁻² wt%/s)
Nb ₂ O ₅	-43.5	-379	5	10,2
V ₂ O ₅	-30.5	-310	5	6
Ta ₂ O ₅	-32.6	-409	5	3,6
NbO ₂	-43.5	-398	4	3,5
Mn ₂ O ₃	-7.6	-319	3	2,5
NbO	-43.5	-405	2	1,9
TiO ₂	-72	-472	4	1,9
Cr ₂ O ₃	-8	-380	3	1
Sc ₂ O ₃	-67	-636	3	0,7
Al ₂ O ₃	-3.8	-558	3	0.5
CuO		-156	2	0,2
SiO ₂		-455	4	0
Re ₂ O ₇		-180	7	
MgO		-635		

2.6.4.2. Genişletilmiş Grafitin(ENG) ve Pelet Oluşturmanın Katkısı

Katalizör ile yüksek hızlı mekanik öğütücüde öğütülen magnezyum hidrür, pratik uygulamalarda kullanılmak için yetersiz bir durumdadır. Öncelikle bu karışım düşük ısı iletkenliğe sahiptir. Metal hidrür tankların ise yüksek ısı iletkenliğe sahip olması beklenir. Yüksek ısı iletkenliği sağlamak için ENG, metal hidrürle karıştırılabilir. ENG yüksek ısı iletkenliğe sahip ve ucuz bir malzemedir [63].

Metal hidrür tozlarını yüksek basınçlarda sıkıştırarak pelet oluşturmanın bazı avantajları bulunmaktadır. Bu avantajların başında oksijene karşı reaktifliğin azalması gösterilebilir. Magnezyum hidrür kolay oksitlenebilen bir malzemedir. Pelet formunda ise oksijene maruz kalan yüzey alanı azalır. Tozları sıkıştırmanın ikinci avantajı ise yüksek radyal ısı iletkenliğe ulaşmaktır. ENG'nin tozlarla karışımı rastgele

gerçekleşirken, yüksek basınç altında sıkıştırılan tozlarda grafit, radyal yönde ezilerek tabakalar oluşturur. ENG'nin karışım içinde radyal yönde dağılımı, malzemenin toz formuna göre daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olmasını sağlar [64]. Ayrıca grafitin kuru yağlayıcı olarak bilinmesi nedeniyle sıkıştırılan örneklerin işlenmesi, delinmesi daha kolay ve mekanik dayanımı daha yüksektir. Pelet oluşturarak sıkıştırılan tozların hacimsel hidrojen depolama kapasitesi de artmış olur.



Şekil 2.17: Katalizör ve ENG katkıli MgH_2 peletin görüntüsü (Çap: 8mm).

3. DENEYSEL KESİM

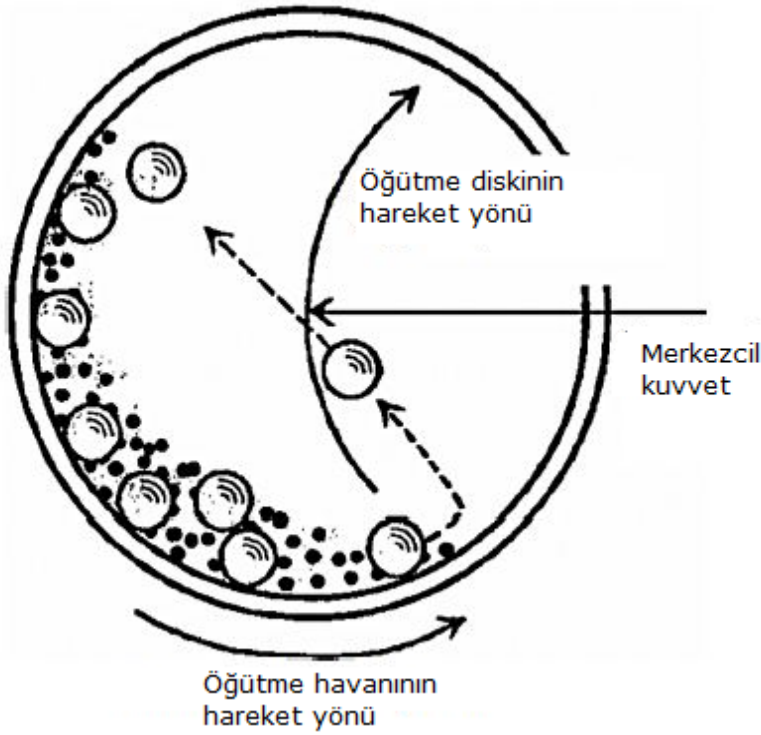
Bu bölümde tez çalışması kapsamında malzeme sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden bahsedildikten sonra örneklerin yapısal ve hidrojen depolama özellikleriyle ilgili sonuçlar tartışılacaktır.

3.1. Malzeme Sentezleme

Bu başlık altında malzeme sentezlemek için çalışmada kullanılan mekanik öğütme yöntemi ve yöntemin etkin parametreleri anlatılacaktır.

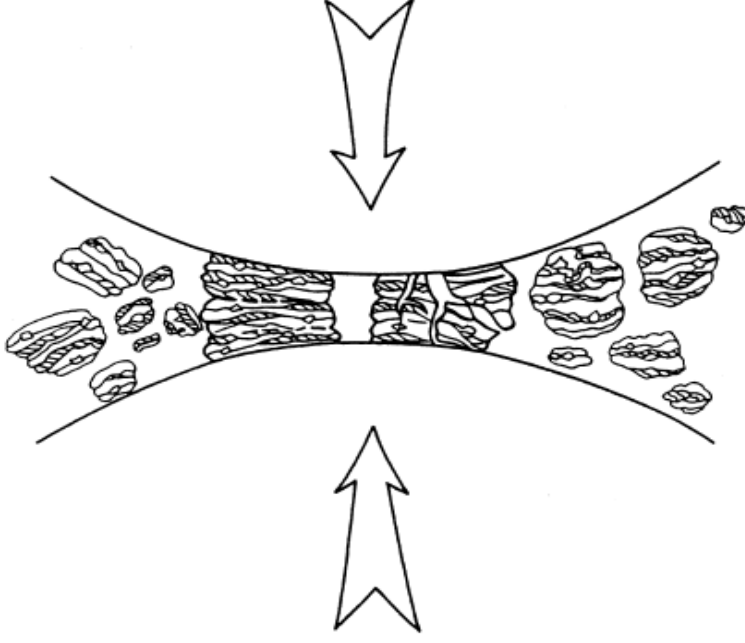
3.1.1. Mekanik Öğütme

Nanobilimin ve nanoteknolojinin başlangıcından beri teknolojinin ihtiyaçları doğrultusunda basit, ucuz maliyetli ve bol malzeme sentezlemek önemli bir sorun olmuştur. Çoğunlukla nanomalzeme hazırlamak için genel ve/veya malzemeye özgü birçok teknik geliştirilmiş ve geliştirilmeye çalışılmaktadır [65]. Literatürde kimyasal yöntemler yöntemler oldukça fazla kullanılmasına karşın başlangıç malzemelerinin pahalı olması, bir veya birkaç ara işlem gerektirmesi ve elde edilen ürün miktarının az olması en önemli dezavantajlarıdır. Son yıllarda, yukarıdan aşağı teknikler arasında mekanik öğütme yöntemi; basit, ekonomik ve en önemlisi teknolojinin ihtiyaç duyduğu miktarlarda nanoparçacık, nanoalaşım ve nanokompozit sentezlemeye olanak sağlaması nedeniyle bilim dünyasının ilgisini çekmektedir. Daha da önemlisi mekanik öğütme tekniğinde uygun koşullar sağlandığında nanoparçacık üretimi ile birlikte katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonlarını da oluşturmak mümkündür. Dolayısıyla başlangıç malzemelerinin türünden bağımsız büyük ölçekli nanomalzeme sentezi için mekanik öğütme yöntemi ekonomiktir. Mekanik öğütme tekniğinin temeli, malzemenin bir havan içerisinde toplar ile öğütülmesi ilkesine dayanır.



Şekil 3.1: Mekanik öğütmede örnek ve bilyelerin şematik hareketi.

Mekanik öğütme sürecinde havanın veya milin eksen etrafında dönmesiyle bilyeler çarpıştığı zaman örneğin bir kısmı bilyeler arasında tuzaklanır. Bilyeler arasında sıkışan malzeme tabaka halini alır. Daha sonra bu tabakalar bilyeler arasında birbirleriyle soğuk kaynak oluştururlar. Sonuçta başlangıç malzemesinden katmanlı toz parçacıklarının olduğu bir yapı elde edilir. İşlenmiş yapı aynı zamanda da kırılmalara uğrar. Bu soğuk kaynak ve kırılma işlemleri öğütme süresince devam eder (Şekil 3.2). Dolayısı ile mekanik öğütmede kırılmalar ve bileşmeler yarış halindedir. Mekanik öğütme sürecinde aktarılan enerjinin büyük bölümü ısı enerjisi olarak kaybedilirken çok küçük bir bölümü (yüksek enerjili öğütücülerde $\approx\%1$) parçacıkların elastik ve plastik bozulmaya uğramasında rol oynar. Çarpışmalar sırasında yerel sıcaklık anlık olarak 1000°C 'leri bulur. Bu nedenle mekanik öğütme tekniği ile oda sıcaklığında olması mümkün olmayan reaksiyonlar havan içerisinde gerçekleştirilebilir. Böylece öğütme sonucunda homojen nanoparçacıklar elde edilir.



Şekil 3.2: Başlangıç malzemesine Bilye-Toz-Bilye çarpışması ile enerji aktarılması.

Mekanik öğütme yöntemi her ne kadar basit bir prensibe sahip olmasına karşın, istenilen kimyasal yapıda ve büyüklükte malzeme sentezlemek için birçok değişkenin (20'den fazla) aynı anda kontrol edilmesi gerekir. Buda tekniği oldukça kaotik yapar. Parçacık büyüklüğü ve kimyasal reaksiyon oluşumunda etkin olan değişkenlerden bazıları:

- Öğütücü tipi
- Öğütücü havanının tipi
- Öğütme hızı
- Öğütme süresi
- Malzeme-bilye kütle oranı
- Öğütme atmosferi olarak sıralanabilir.

Bu süreçler birbirinden bağımsız değildir. Örneğin uygun öğütme süresi öğütücü tipi veya malzeme-bilye kütle oranı gibi değişkenlere bağlıdır. Uzun süre öğüterek ve malzeme-bilye kütle oranını artırarak malzemeye daha çok enerji aktarılabilir. Safsızlık miktarı ve kristallenme sıcaklığı gibi değişkenler öğütme tipine bağlıdır [66]. Farklı mekanik öğütücülerde elde edilen farklı safsızlıklar, çıkan ürünün kalitesini

etkileyebilir. Bilyeler ve malzeme öğütücü havan içerisinde sürekli havanın duvarlarıyla temas halinde olduğundan havanın tipi ve boyutu da önemlidir. Eğer öğütülecek malzeme ile havan farklı kimyasal yapı içeriyor ise, öğütme esnasında havandan öğütülen malzemeye parçacıklar karışabilir. Havanın içyapısı da, bilyelerin her noktada örneğe temas etmesi açısından önemlidir. Öğütme hızı dikkate alındığında, öğütme hızı arttıkça malzemeye aktarılan enerjinin arttığını düşünmek normaldir. Fakat malzemeye aktarılabilecek enerjinin bir limiti vardır. Öğütme hızı kritik bir hızı aştığında bilyeler sadece havanın iç çeperlerinde döner, bilyelerin aşağı düşerek malzeme ile çarpışması engellenir. Bu nedenle maksimum hızın altında bir hız seçilerek bilyelerin malzeme ile çarpışması sağlanmalıdır. Öğütme süresi ise en önemli değişkenlerden biridir. Öğütme süresi çok uzun seçilirse, safsızlık miktarı artabilir. Ayrıca uzun öğütme süreleri her zaman malzemenin daha küçük parçacıklara ayrıldığı anlamına gelmez. Malzemenin parçacık boyutu nano boyuta indiğinde aktarılan enerjiyle yeniden birleşmeler gerçekleşebilir. Genellikle yüksek enerjili öğütücüler için öğütme süresi kısa, düşük enerjili öğütücüler için öğütme süresi uzundur [67]. Malzeme-bilye oranı da uygun malzeme sentezi için önemli bir parametredir. Öğütme süresi arttıkça kristal boyutu azalan bir süreçte malzeme-bilye oranı yüksek seçilirse kristal boyuttaki azalma daha hızlı gerçekleşir [68]. Öğütme atmosferi için ise genellikle malzemenin oksitlenmesini engellemek için vakum veya soy gaz ortamı seçilir.

Mekanik öğütme yöntemiyle malzeme sentezinde öğütücü tipide etkindir ve farklı öğütücüler tasarlanmıştır. Bu sistemlerden bazıları atritör, titreşimli, magnet kontrollü ya da gezegensel sistemlerdir [69]. Tez kapsamında Fritsch PM100 gezegensel mekanik öğütücü ve 250 ml'lik paslanmaz çelik havan ve toplar kullanılmıştır (Şekil 3.3). Sistemde havan ile diskin birbirlerine göre dönme hızlarının oranı 1:-2'dir. Havan aynı anda hem kendi etrafında, hem de öğütme eksenini etrafında döner. Böylece örneğe aktarılan enerji daha da artmış olur. Zaten öğütücü tipine bu ismin verilmesinin nedeni de havanın hareketidir.



Şekil 3.3: Fritsch PM100 gezegensel öğütücü, öğütme havanı ve bilyeleri.

3.2. Karakterizasyon Teknikleri

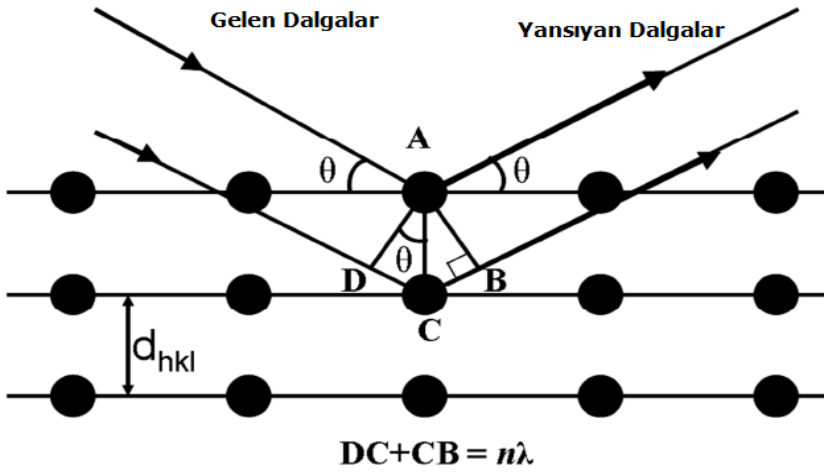
Bu bölümde sentezlenen malzemenin karakterizasyonu için kullanılan X-Işını Toz Kırınımı (XRD), SEM, Sievert sistemi ve çalışma kapsamında tasarımılanarak yapılan ısı iletkenlik düzeneği anlatılacaktır.

3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı

X-Işını toz kırınımı, malzemelerin kimyasal yapısı ve kristal yapıları hakkında bilgi verir. X-Işını toz kırınımının temelinde Bragg yasası vardır. X-Işını elektromanyetik radyasyonu, atomların etrafındaki elektron bulutundan elastik olarak saçılır. Elektromanyetik radyasyonun dalga karakteri nedeniyle saçılan X-Işınları; X-Işınının dalga boyunca, kristal düzlemler arasındaki mesafeye ve geliş açısına bağlı olarak yapıcı veya yıkıcı girişim oluştururlar. Yapıcı girişimler için Bragg yasası aşağıdaki bağıntı ile verilir (Şekil 3.4) [70].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1.)$$

Burada n bir tam sayı, λ X-Işınının dalga boyu, d_{hkl} kristal düzlemler arası mesafe, 2θ ise gelen ve kırınımına uğrayan dalgalar arasındaki açıdır.



Şekil 3.4: Bragg kırınımının şematik gösterimi.

Bir XRD ölçümünde açığa bağlı şiddet verilerinden yapı ile ilgili temel bazı bilgiler elde edilir. Örneğin piklerin konumundan kristal yapısı ve örgü sabitleri belirlenir. Ayrıca piklerin genişlemesinden, genişlemeye neden olan dört parametre belirlenir;

- Aletsel faktörler,
- Kristal örgüdeki kusurlar,
- Kristalitler arasındaki zorlanmalar,
- Kristalite boyutu.

Scherrer bağıntısından yararlanılarak malzemenin kristalite boyutu kolaylıkla hesaplanabilir. Scherrer formülü;

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada β pik yüksekliğinin yarısına karşılık (3.2.) genişliği (FWHM), λ X-Işınının dalga boyu, θ Bragg açısıdır.

Örneklerin XRD ölçümlerinde SNTG laboratuvarında bulunan Rikagu D-Max/B Toz Kırınım metresi kullanılmıştır. Ölçümler 1,54 Å dalga boylu Cu K_{α} X-Işını kullanılarak $2\theta:20-80^{\circ}$ aralığında 0.02 derece adımlarla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5'te X-Işını Toz Kırınım metresi'nin fotoğrafı verilmiştir.



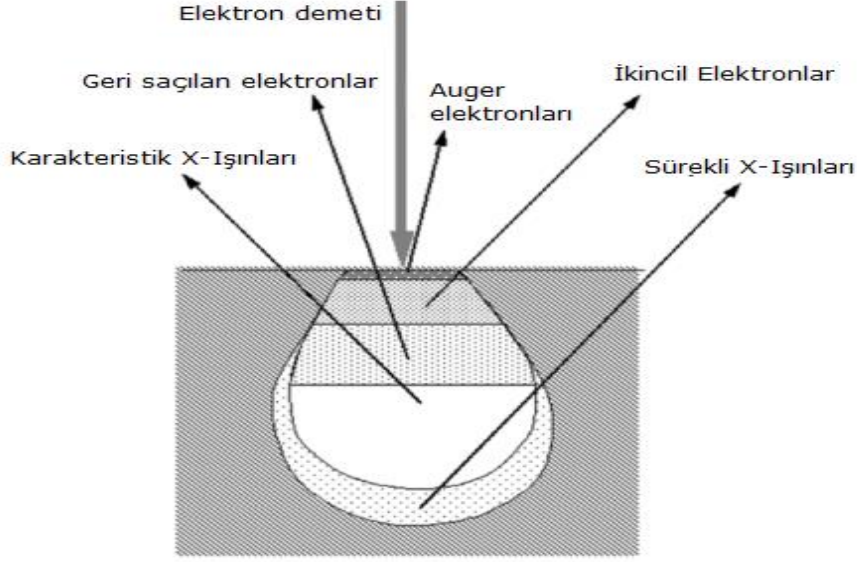
Şekil 3.5: Rikagu D-max/B X-ışını toz kırınım metresi

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

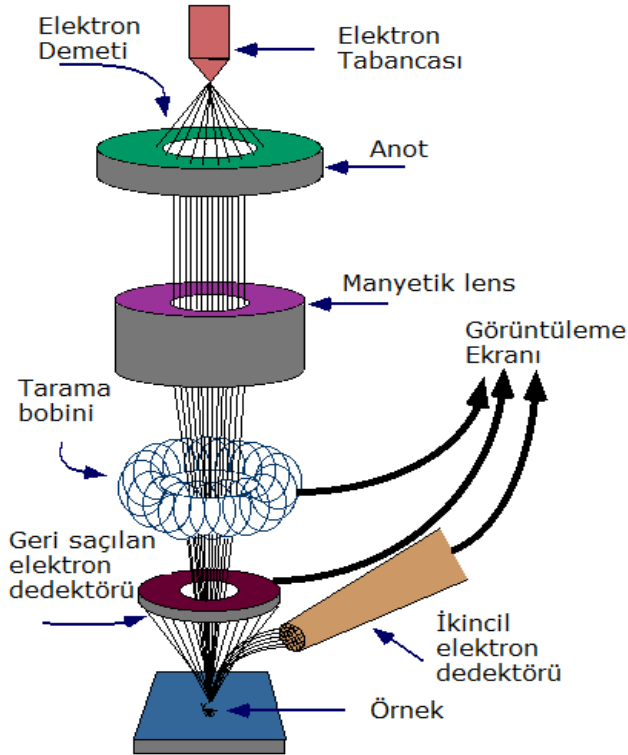
Taramalı elektron mikroskobu, yüzey morfolojisinin analizi ve kimyasal yapı karakterizasyonu için günümüzde kullanılan en etkili tekniklerden biridir. Elektron mikroskoplarının temelini anlamak için ışık optiğini iyi anlamak gerekir. İnsan gözünün 25 cm'den görebileceği en küçük ölçek yaklaşık 0,1 mm'dir [71]. Çözünürlük limitini nanoboyuta indirmek için yapılan çalışmalar sonucunda ilk kez 1930 yılında taramalı elektron mikroskobu üretilmiştir [72].

Bir SEM görüntüsü, örnekle elektronların etkileşiminden ortaya çıkan sinyallerin işlenmesiyle oluşur. Bu etkileşimler elastik ve elastik olmayan olmak üzere iki gruba ayrılır. Elastik saçılmalarda gelen elektronlar örneğin atomlarının dış yörünge elektronları veya çekirdeğiyle girdiği etkileşim sonucu yön değiştirir. Enerji kaybı olmaz. 90⁰'den fazla açılarda elastik saçılmaya uğrayan elektronlar geri saçılan elektronlar (BSE) olarak adlandırılır ve görüntüleme uygun sinyallerdir. Elastik olmayan çarpışmalardaki enerji kaybı, örneğin elektronlarının ne kadar uyarıldığına bağlıdır. Uyarılan elektronların sonucunda meydana gelen ikincil elektronlar görüntüleme için kullanılır. İkincil elektronlar yüzey hakkında, geri saçılan elektronlar ise örneğin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi verir. Elektron bir örneğe çarptığı zaman aynı zamanda

karakteristik X-Işınları, Auger elektronları da yayınlanır. Şekil 3.6'da elektronların örnekle etkileşmesiyle oluşan sinyaller ve bölgeleri gösterilmiştir. Bu bölgelerin büyüklükleri ve derinlikleri, hızlandırma gerilimine ve örneğin atom numarasına bağlıdır. Ağır atomlar elektronun örnekten nüfuz etmesini zorlaştırır. Taramalı elektron mikroskobunun yapısı ise Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Örnek ile elektron demeti etkileşmesiyle elde edilebilecek sinyaller ve bölgeleri.



Şekil 3.7: Taramalı elektron mikroskobunun yapısı.

Çalışma kapsamında SEM analizleri Zeiss EVO MA15 ile yapılmıştır. SEM analizinde kullanılmak üzere örnek hazırlamak için, peletler dikey şekilde kesilerek yatay ve düşey yüzeyleri epoksiye batırılmıştır. 12 saat sonra katılaştıran epoksinin yüzeyi zımparalanarak pelet yüzeyine ulaşılmıştır. Elmas macun kullanılarak incelenecek yüzey parlatılmıştır. SEM analizi için malzemenin iletken olması gerektiğinden dolayı burharlaştırma sistemiyle yüzey, karbon kaplanmıştır. Şekil 3.8'de SEM ölçümü için epoksiye batırılmış örneğin fotoğrafı verilmektedir.



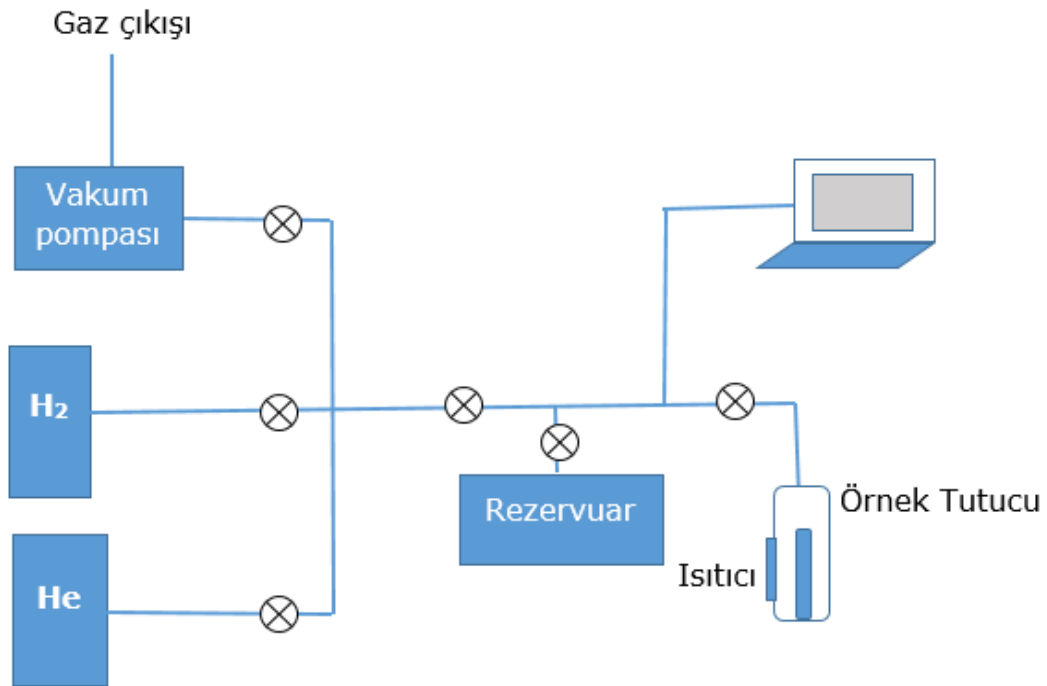
Şekil 3.8: SEM analizi için epoksiye batırılmış örnek.

3.2.3. Hacimsel Sievert Metodu

Malzemelerin hidrojen soğurma ve salma özelliklerini incelemek için Sievert tipi hacimsel metot, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sievert sistemi; hacmi bilinen rezervuarlardan, ısıtıcıdan, vakum pompasından, basınç sensörlerinden ve hidrojen ile helyum gaz bağlantılarından oluşur. Sistemin çalışma prensibi ideal gaz yasasından gelmektedir.

$$PV = nRT \quad (3.3.)$$

Burada P-gaz basıncı, V-gaz hacmi, n-mol cinsinden gaz miktarı, T-gazın sıcaklığı ve R-evrensel gaz sabitidir. Hacimsel metot basınç-sıcaklık-hacim ilişkisini kullandığı için rezervuar hacimleri ve sıcaklıklarının yüksek hassasiyetle ölçülmesi gerekir. Bir termocift, örnek rezervuarına yakın bölgede yerleştirilir ve sıcaklık kontrol edilir.



Şekil 3.9: Sievert sisteminin şematik gösterimi

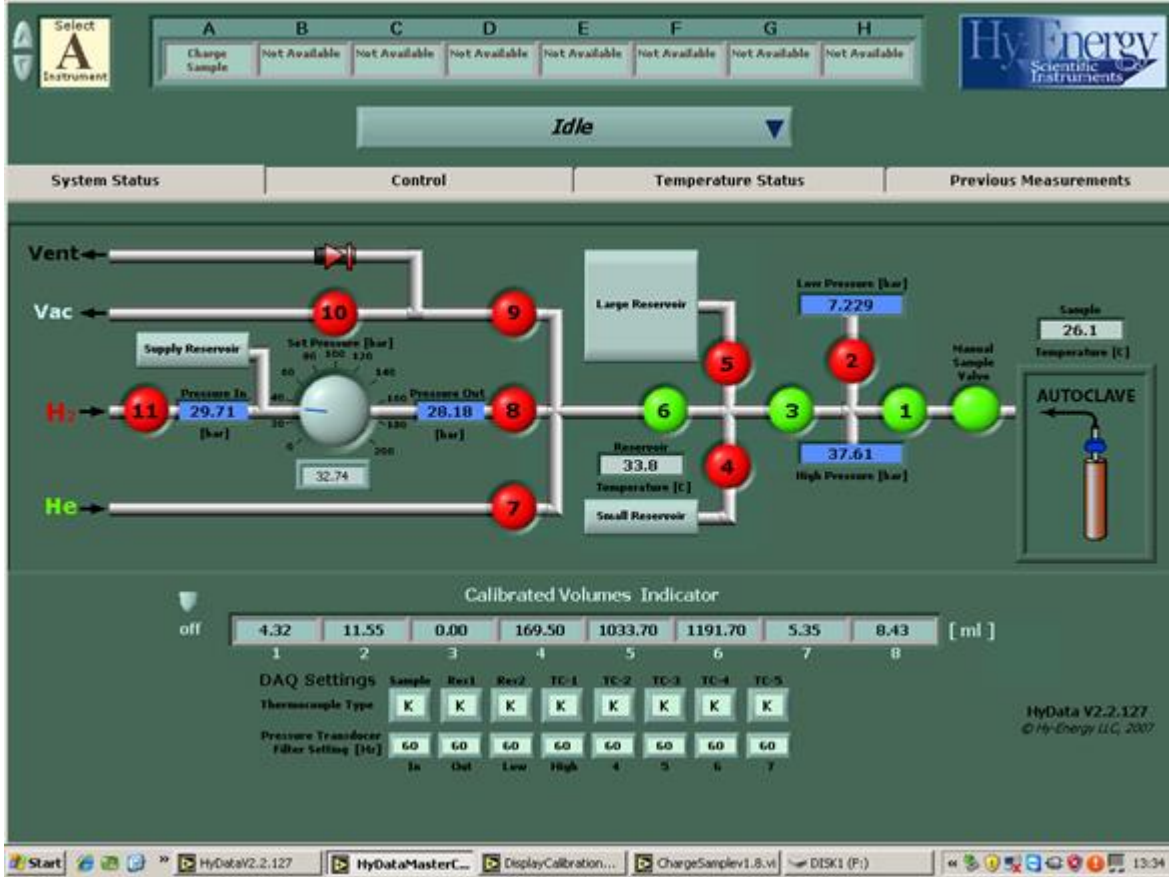


Şekil 3.10: Sievert PCT Pro2000 sisteminin görüntüsü

3.2.3.1. Sievert Sisteminde Bir Ölçümün Yapılması

Sistemde yeni örnek test edilirken önce örnek tutucuya test edilecek malzeme konur ve sistem içerisine yerleştirilir. Sievert sisteminde dikkat edilmesi gereken en önemli konu sistemden dışarıya gaz kaçağının olmamasıdır. Gaz kaçağını önlemek için örnek tutucu sisteme konulurken nikel conta kullanılır. Örnek yerleştirildikten sonra önce örnekle beraber örnek tutucu bölmesine giren havanın dışarı atılması gerekir. Bu amaçla sistem bir saat kadar vakum pompasıyla pompalanır. Sonraki adım ise gaz kaçağı olup olmadığını test etmektir. Bu işlem için örnek tutucu bölmesi basınçlandırılır ve yine yaklaşık bir saat süresince basınç değişimi takip edilir. Basıncıta değişim yoksa bir sonraki adım olan örneğin hacmi belirleme aşamasına geçilir. Ölçüme başlamadan önce konulan örneğin kütlesi ve hacim kalibrasyonu ile elde edilen bilgi ekrana girilmelidir. Kütle ve hacim verileri olmadan ölçüm yapılamaz.

Şekil 3.11, sistem yazılımının ana menüsünün görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 3.11: Sievert yazılımının görüntüsü.

Hidrojen kinetiği ölçümlerinde malzemenin hangi sıcaklık ve basınç aralığında soğurma-salma reaksiyonları gerçekleştirdiğinin bilinmesi gerekir. Hidrojen kinetiği ölçümlerinde örneğin ilk basıncı ve rezervuar basıncını kullanıcı girer. Bu verilerin girilmesi için örneğin plato basıncının bilinmesi gerekir. Soğurma reaksiyonu için örneğin ilk basıncı düşük, rezervuar basıncı ise plato basıncından yüksek seçilmelidir. Bu nedenle rezervuar basıncı dikkatle seçilmelidir. Sistem belli zaman aralıklarıyla hidrojen basıncı verilerini kaydeder. Hidrojen fiziksel olarak metal hidrür yüzeyine tutunup kimyasal olarak hidrojen atomlarına ayrıldıktan sonra metal hidrürün kristalit bölgelerinden parçacık içerisine nüfuz eder. Bu durumda dış hacimdeki hidrojen basıncında bir azalma meydana gelir. Sievert sistemi basınç değişimini, örnek ağırlığı ve hacim

kalibrasyonu verilerinden yararlanarak örneğin ağırlıkça yüzde kaçının hidrojen soğurduğunu belirler.

Sievert sistemimizde ölçümlerde genellikle 11,55 ml ve 169,50 ml hacme sahip rezervuarlar kullanılır. Yukarıda belirtildiği gibi analiz yaparken rezervuar seçimi önemlidir. H₂ soğurma ölçümlerinde hidrojenin ekonomik kullanılması için küçük hacimli rezervuar tercih edilir. Örnek rezervuarının hacmi, konulan örnek miktarına göre değişir ve yaklaşık 11 ml civarındadır. 11,55 ml'lik rezervuarda 40 barlık hidrojen basıncı oluşturulursa ölçüm başladığında vana açılıp hacim iki katına çıktığı için basınç yarıya iner. Malzeme hidrojeni soğurdukça hidrojen basıncı azalır. Bu noktada hidrojen basıncı plato basıncına yaklaşırsa soğurma durur. Bu nedenle rezervuar basıncını ayarlarken soğurma işleminde yüksek basınçlar seçilmelidir.

H₂ salma ölçümünde ise büyük hacimli rezervuar tercih edilir. Örnek rezervuarında yüksek hidrojen basıncı altındaki metal hidrür, vana açıldığında ortamın gaz basıncı, plato basıncından az olacaktır. Bu durumda yapıdan hidrojen dışarı çıkmaya başlar ve basınç artar. Bu reaksiyon malzeme tüm hidrojeni salana kadar devam eder. Basıncın plato basıncına yaklaşmasını önlemek için büyük rezervuar tercih edilir.

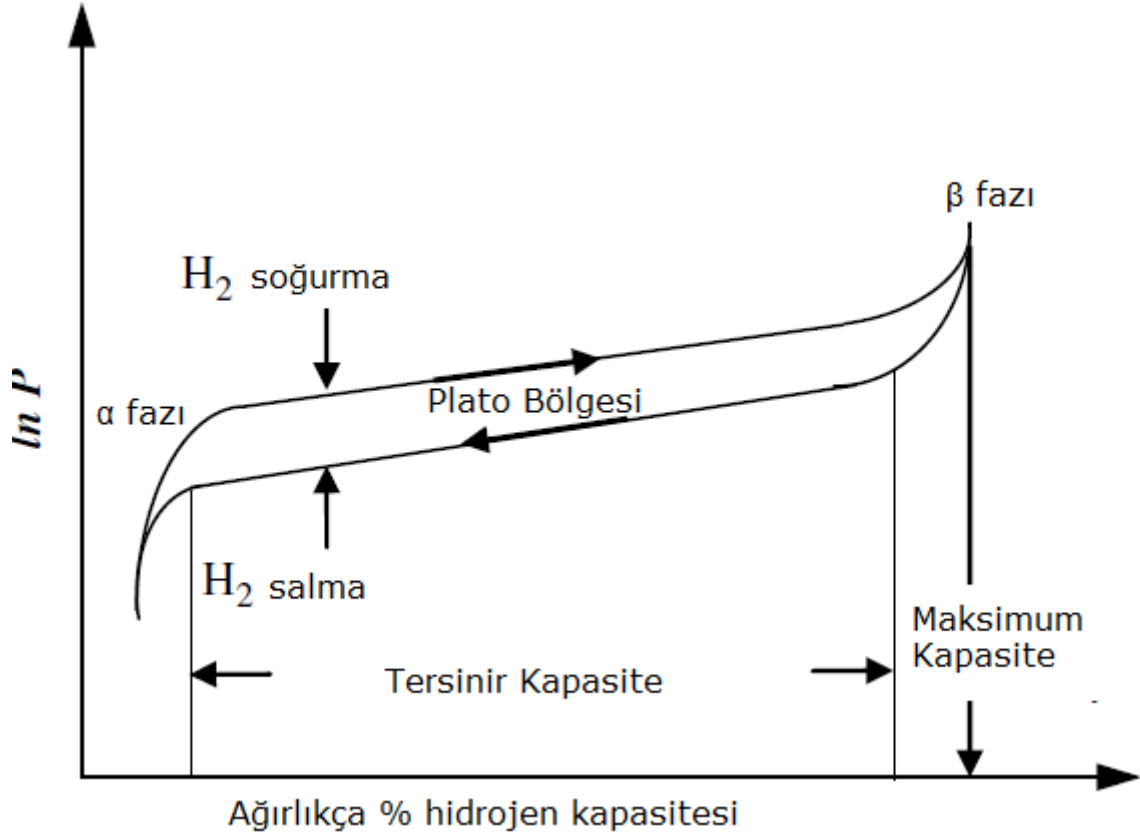
Hidrojen konsantrasyonu atomik olarak H/M (H: Hidrojen atomlarının sayısı, M: metal atomlarının sayısı) şeklinde gösterilebileceği gibi ağırlıkça % olarak da yaygın olarak gösterilir [73]. Ağırlıkça hidrojen konsantrasyonu, aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$H_c = \frac{m_H}{m_{Hidrür}} \times 100 \quad (3.4.)$$

Burada H_c ağırlıkça yüzde konsantrasyonu, m_H soğurulan hidrojenin ağırlığını, m_{hidrür} ise metal hidrürün ağırlığını ifade eder.

3.2.3.2. Metal Hidrürlerin PCI özellikleri

Basınç konsantrasyon eş sıcaklık eğrisi (PCI), metal hidrürlerin plato basıncı, toplam H₂ depolama miktarı ve entalpileri gibi temel özellikleri hakkında bilgi verir.



Şekil 3.12: Metal hidrürlerin basınç-konsantrasyon eş sıcaklık eğrisi.

Bir metal hidrürün PCI eğrisi Şekil 3.12’de gösterilmiştir [69]. Soğurma başlangıcında önce metal yüzeylerine hidrojen molekülleri fiziksel olarak tutulur. Bu duruma α fazı denir. Hidrojen basıncı arttıkça soğurulan H₂ miktarı da artmaya başlar ve β fazı, yani metal hidrür oluşur. Plato basıncı bölgesinde α ve β fazlarının karışımı bulunur. Plato basıncının uzunluğu tersinir soğurulan H₂ miktarını belirler. Hidrojen basıncı ve konsantrasyonundaki değişim ölçülerek belli bir sıcaklıktaki metalin hidrojen soğurması, düz bir plato ile eğim olmadan elde edilebilir. Çoğunlukla metal hidrürler mükemmel düz plato ve sıfır histeri göstermezler. Malzeme içerisindeki lokal kusurlar ve yüzey homojensizlikleri, denge basıncında değişime yol açar ve düz plato elde

edilemez [74]. Plato basıncı ve sıcaklık arasındaki ilişki, Van't Hoff bağıntısı ile verilmektedir.

$$\ln(P) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Burada P plato basıncı, ΔH ve ΔS soğurma-salma reaksiyonları arasındaki entalpi ve entropi değişimleri, T sıcaklık ve R gaz sabitidir. Entalpi, metal-hidrojen bağının ne kadar güçlü olduğunun göstergesidir. Entropi ise H₂ molekülünün atomik hidrojene dönüşmesiyle ilgilidir ve tüm hidrürler için sabittir (-130 J/molK). Ln(P)'nin 1/T karşısında çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ($-\Delta H/R$) kullanılarak malzemenin entalpisi hesaplanabilir.

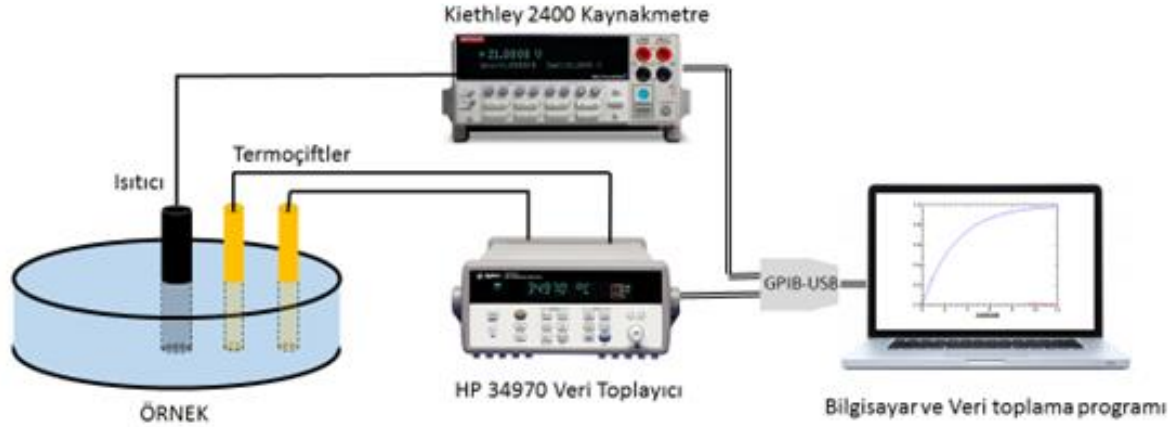
3.2.4. Isıl İletkenlik

Magnezyum hidrür, termal enerji depolama uygulamaları için yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip ve ucuz olması nedeniyle yüksek potansiyele sahiptir. Fakat MgH₂'nin ısı iletkenliği oldukça düşüktür (1W/mk) [75]. YGE santrallerinde kullanılması için malzemenin yüksek ısı iletkenliğe sahip olması gerekir. Bu amaçla yüksek ısı iletkenliğiyle bilinen ENG, literatürde sıklıkla kullanılmaktadır [76]. Bu çalışmada da %5, %10 ve %20 ENG konsantrasyonları içeren MgH₂ peletlerin radyal ısı iletkenlikleri nasıl arttırdığı ayrıca irdelenmiştir. Bu amaçla çalışma kapsamında radyal ısı dağılım metodu kullanan ısı iletkenlik ölçüm sistemi de kurulmuştur. Bu metotta ısıtıcı, ısı kayıplarını önlemek için malzemenin içerisine doğrudan yerleştirilmiştir. Silindir biçimindeki bir malzeme için ısı iletkenlik;

$$k = \frac{P \ln(r_2 / r_1)}{2\pi L \Delta T} \quad (3.5.)$$

formülüyle hesaplanır. Burada P birim zamanda aktarılan enerjiyi, L örneğin kalınlığını, ΔT termoçiftler arasındaki sıcaklık farkını, r_2 ve r_1 mesafeleri termoçiftlerin ısıtıcıya olan uzaklıklarını, k ise ısı iletkenliği W/mK biriminde gösterir. Ölçüm sırasında ısıtıcıya sabit güç uygulandığı

için ΔT sıcaklık farkı ölçülerek bilinen fiziksel büyüklükler kullanılarak malzemenin ısı iletkenliği, k hesaplanabilir. Yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemelerde termočiftler arasındaki sıcaklık farkı az, düşük ısı iletkenliğe sahip malzemelerde fark daha yüksektir.



Şekil 3.13: Radyal ısı iletkenlik ölçümünün şematik gösterimi.

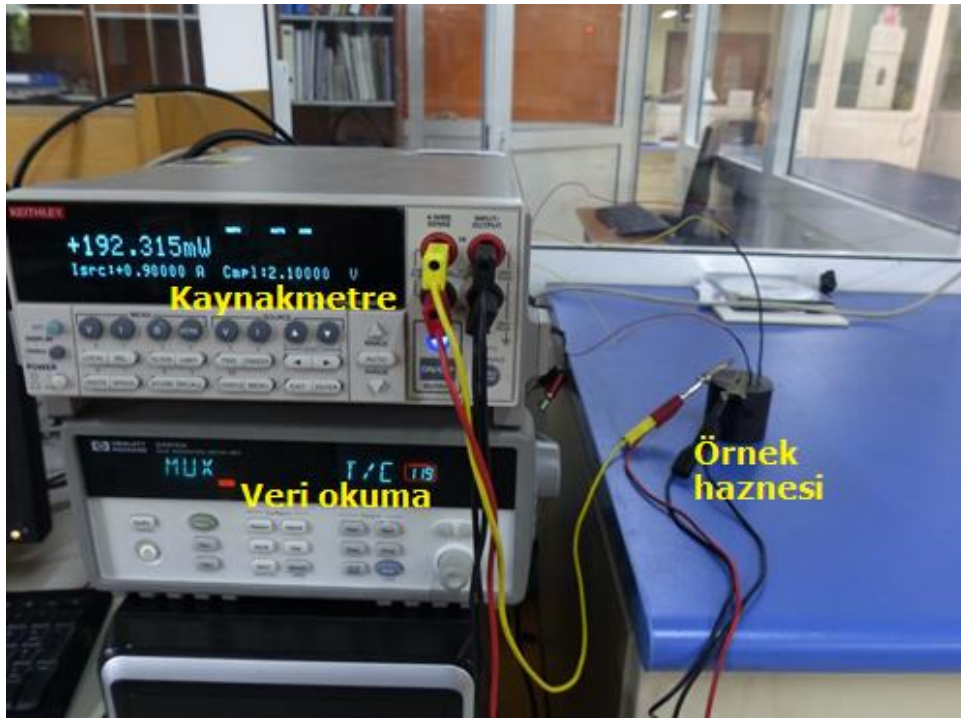
Şekil 3.13'te ölçüm sisteminin şematik gösterimi bulunmaktadır. Ölçüm sistemi bir ısıtıcı, iki adet termočift, örnek tutucu, kaynak metre, veri toplayıcı ve bilgisayar ile arabirimden oluşmaktadır. Doğru bir ısı iletkenli ölçümü için yukarıdaki bağıntıdan da görüldüğü gibi ısıtıcıya uygulanan gücün deney süresince sabit kalması gerekmektedir. Bu amaçla sıcaklıkla elektriksel direnç değişimi düşük olan nikel-krom (Ni-Cr) tel kullanılmıştır. Ayrıca kaynakmetre ve bilgisayar yazılımı ile ısıtıcıya uygulanan güç sabit tutulmuştur. Isıtıcı telin uzunluğu 30 cm ve indüktif olmayacak şekilde hazırlanmıştır. Örnek üzerindeki sıcaklık gradyenti iki adet K tipi termočift ile veri toplama ölçü aleti üzerinden okunmaktadır.

Tüm ısı iletkenlik ölçüm sistemlerinde örneğin çevre ile ısı alışverişinin en aza indirilmesi zorunludur. Bu nedenle ısı iletkenliği düşük olan derlin (0,4 W/mK) örnek tutucu olarak kullanılmıştır. Tipik bir ölçümde ısıtıcıya Keithley kaynakmetre ile 600 mW güç uygulanmıştır. 5 mm eşit aralıklarla bulunan termočiftler ile sıcaklık $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyette HP veri okuma aleti ile ölçülmektedir. LabVIEW yazılım ile geliştirilen program

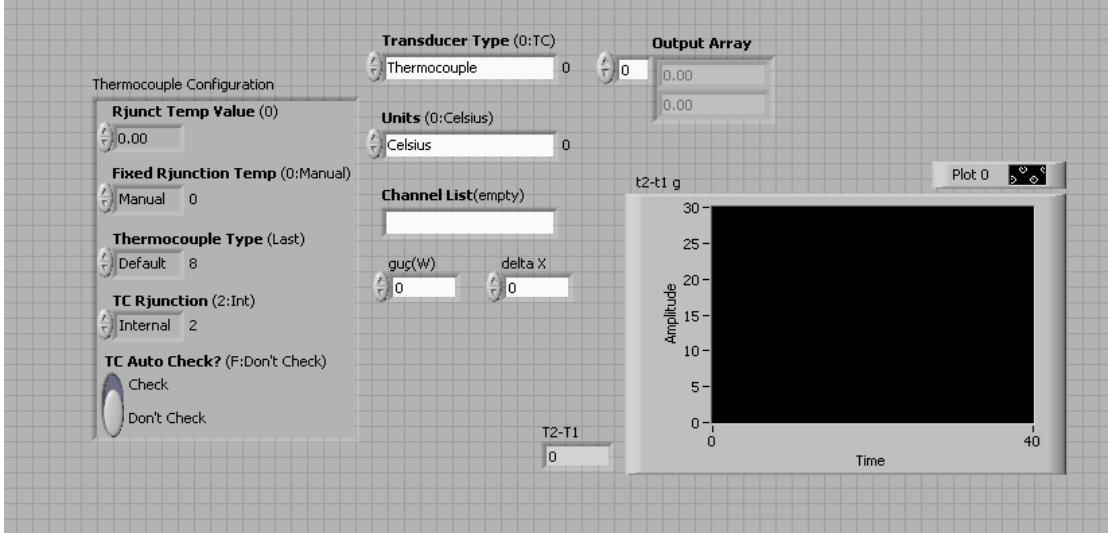
ile örneğe uygulanan güç ile elde edilen sıcaklık verileri değerlendirilerek ısı iletkenlik katsayısı hesaplanmaktadır. Şekil 3.14 ve 3.15'te ısı iletkenlik ölçüm düzeneğinin fotoğrafları görülmektedir. Şekil 3.16 ise LabVIEW yazılımıyla oluşturulmuş programın ekran görüntüsüdür.



Şekil 3.14: Isıtıcı tel, termočiftler ve işlenmiş ENG peletin görüntüsü.



Şekil 3.15: Keithley Kaynakmetre, HP veri okuma ve örnek haznesi



Şekil 3.16: LabVIEW yazılımıyla oluşturulmuş ısı iletkenlik ölçüm programının ekran görüntüsü.

3.3. Örnek Hazırlanması

Hatırlanacağı gibi tez çalışmasının amacı, YGE santrallerinde termal enerji depolama ünitesi olarak kullanılma uygun, yüksek ısı iletkenliğe ve hidrojen kinetiğine sahip malzemelerin araştırılmasıdır. Bu amaçla örnek hazırlama süreci iki aşamadan oluşmaktadır: Birinci aşama en düşük kristalite boyutuna ulaşmak için en uygun öğütme parametrelerinin belirlenmesidir. Bu nedenle Ağırlıkça %90 MgH₂ ve %5 katalizörden oluşan karışım 6, 12 ve 24 saat boyunca Retsch PM100 gezegensel öğütücüde öğütülmüştür. Bilye-toz oranı 50:1 ve öğütme hızı 300 rpm olarak sabit tutulmuştur. Öğütme işlemi için 250 ml hacimli paslanmaz çelik havan ve 10 mm çapında paslanmaz çelik toplar kullanılmıştır. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra karışıma ağırlıkça %5 ENG eklenmiş yapıya homojen karışması için 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen MgH₂-katalizör-ENG karışımıyla hidrolik pres kullanılarak 8 mm'lik peletler oluşturulmuştur. Örneklerin oksitlenmesini önlemek için mekanik öğütme öncesinde ve sonrasında Innovative Technology firması tarafından üretilen eldivenli kutu kullanılmıştır. Eldivenli kutu malzemelerin oksitlenmesini önlemek için kullanılan, argon gazı ortamında, 1 ppm'den düşük oksijen gazı ve nem bulunan bir ortamdır. En uygun öğütme süresi belirlendikten sonra ikinci

aşamada öğütme parametreleri sabit tutularak katalizör cinsinin, miktarının, presleme basıncının ve ENG miktarının peletlerin yapısal özelliklerine ve hidrojen kinematiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada katalizör olarak MgO, Nb₂O₅ ve TiO₂ kullanılırken, katkılama miktarları ağırlıkça %5, %10 ve % 15 oranlarda ve ENG miktarı ise %5,%10 ve %20 oranlarda değiştirilmiştir. Pres basıncı olarak ise 200, 400 ve 600 MPa olarak seçilmiştir. Çalışmada seçilen parametreler Çizelge 3.1`de detaylı olarak verilmiştir. Örneklerin hazırlanmasında Alfa Aesar marka MgH₂ ve Sigma Aldrich marka P25 TiO₂ (21 nm parçacık boyutu), MgO ve Nb₂O₅ (40 µm parçacık boyutu) kullanılmıştır. TiO₂ ve MgO ile ilgili yapılan çalışmalar SNTG laboratuvarında, Nb₂O₅ ile ilgili çalışmalar ENEA, Casaccia Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1: Örnek hazırlamak için kullanılan parametreler					
		Öğütme Süresi	Katalizör miktarı	ENG miktarı	Presleme basıncı
Öğütme süresinin etkisi		6	%5	%5	200 MPa
		12	%5	%5	200 MPa
		24	%5	%5	200 MPa
Katalizör miktarının etkisi		12	%5	%5	200 MPa
		12	%10	%5	200 MPa
		12	%15	%5	200 MPa
Katalizör	MgO	12	%5	%5	200 MPa
	TiO ₂	12	%5	%5	200 MPa
	Nb ₂ O ₅	12	%5	%5	200 MPa
Presleme basıncının etkisi		12	%5	%5	200 MPa
		12	%5	%5	400 MPa
		12	%5	%5	600 MPa
ENG miktarının etkisi		12	%5	%5	200 MPa
		12	%5	%10	200 MPa
		12	%5	%20	200 MPa

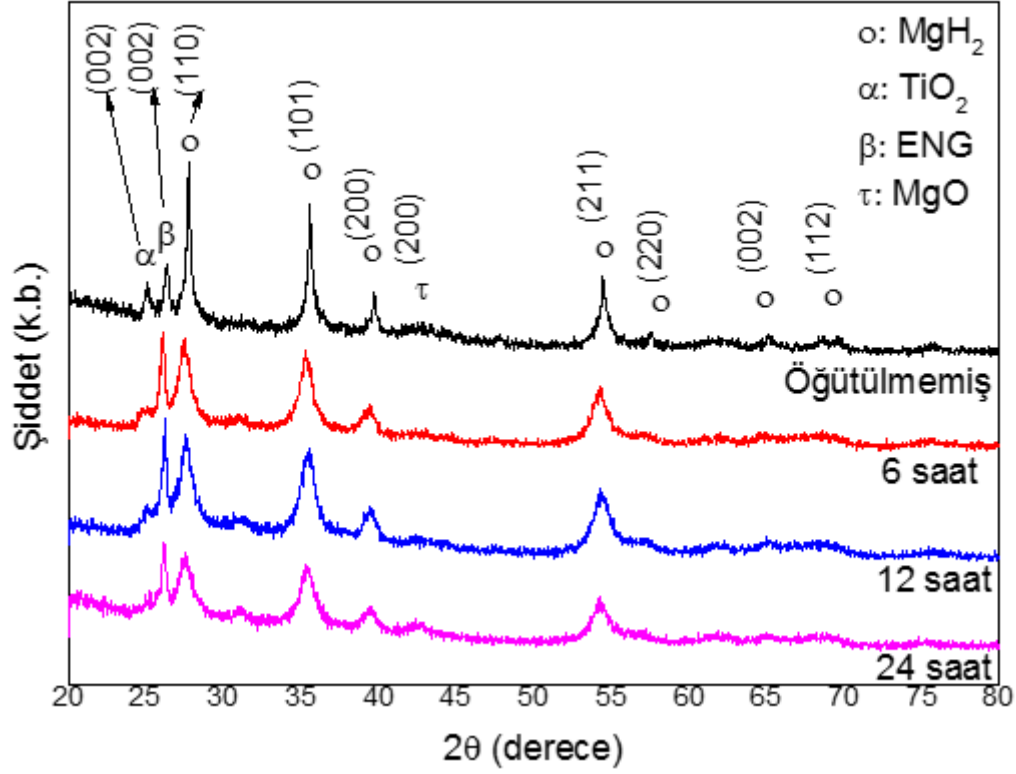
3.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

3.4.1. Öğütme süresinin Etkisi

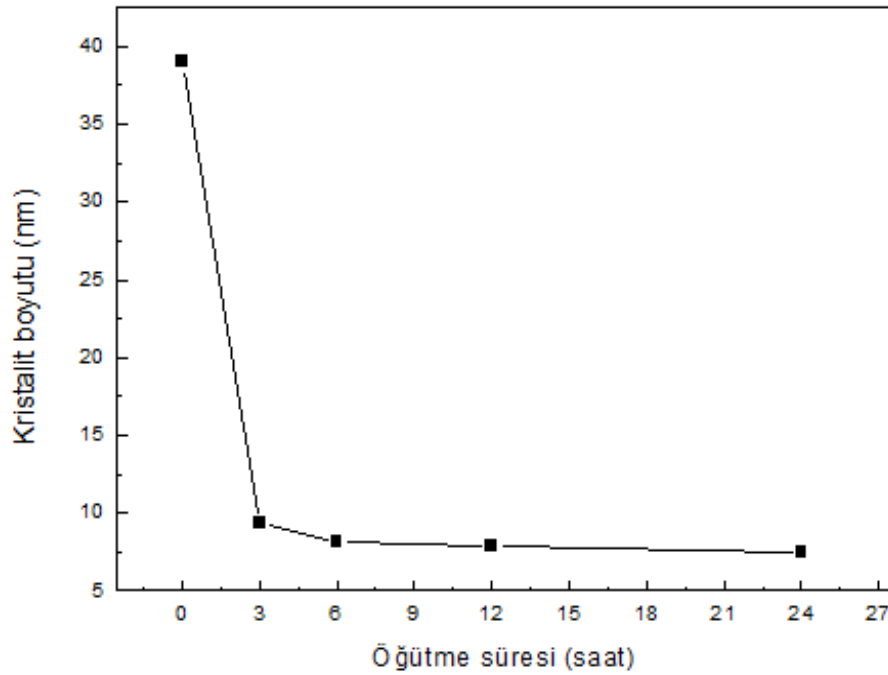
Bilindiği gibi mekanik öğütmede birleşmelerle parçalanmalar yarışma halindedir. Bu nedenle çalışmada öncelikle daha önceki deneyimlerimizi kullanarak kristalite büyüklüğüne öğütme süresinin etkisi irdelendi. Böylece optimum öğütme süresi belirlenmeye çalışıldı. Şekil 3.17’de izelge 3.1 verilen öğütme parametreleri ve 6, 12 ve 24 saat öğütülmüş ağırlıkça %95 MgH₂ ve %5TiO₂’den oluşan karışımın XRD desenini verilmektedir. Şekilde ilk dikkati çeken farklı sürelerde öğütölen örnekerin piklerinin oldukça geniş olması ve karışımın MgH₂ ile TiO₂ karışım özelliğini korumasıdır. XRD deseninde piklerin konumlarının değişmemesi karışımın birbiri içerisinde çözünmediği yani yapıya girmediğinin bir göstergesidir. Kristal yapıdaki kusurların artmasını ve kristalite boyutunun azalmasını işaret eden pik genişliklerinin öğütme süresiyle arttığı görölmektedir. Bu davranışı daha iyi betimlemek için Scherrer bağıntısı kullanılarak farklı sürelerde öğütölen örnekerin kristalite boyutları hesaplanmıştır. Kristalite boyutunun öğütme süresine bağlı değişimi şekil 3.18’de verilmektedir. Göröldüğü gibi öğütme süresi arttıkça kristalite boyutu hızla azalmakta ve 24 saat sonunda 26±0.1nm’den 7,5±0,1nm’ye kadar düşmektedir. Benzer davranış literatürde mekanik öğütme tekniği ile hazırlanan birçok örnekte de gözlenmiştir [77].

Artan öğütme süresi ile kristalite boyutu küçölürken, artan yüzey alanı sonucunda malzemenin daha reaktif olması beklenen bir sonuçtur. Nitekim 2θ=42°’de MgO’ya ait (200) pikinin şiddeti bu nedenle artmaktadır. Şekil 3.19’da da göröleceği gibi yapıda oksit varlığı, hidrojen kinematiğinin olumsuz etkilemesi nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Artan öğütme süreleriyle malzemenin daha kolay oksitlenmesi ve kristalite boyutunda anlamlı bir düşüş gözlemlenmemesi nedeniyle en uygun öğütme süresi olarak 12 saat seçilmiştir. Nitekim literatürde yapılan çalışmaların sonucunda da 15 saatten fazla öğütme

sürelerinin yapıya bir katkısının olmadığı görülmüştür [78]. Çalışmanın diğer tüm aşamalarında örneklerin öğütülmesinde öğütme süresi 12 saat olarak sabit tutulmuştur.

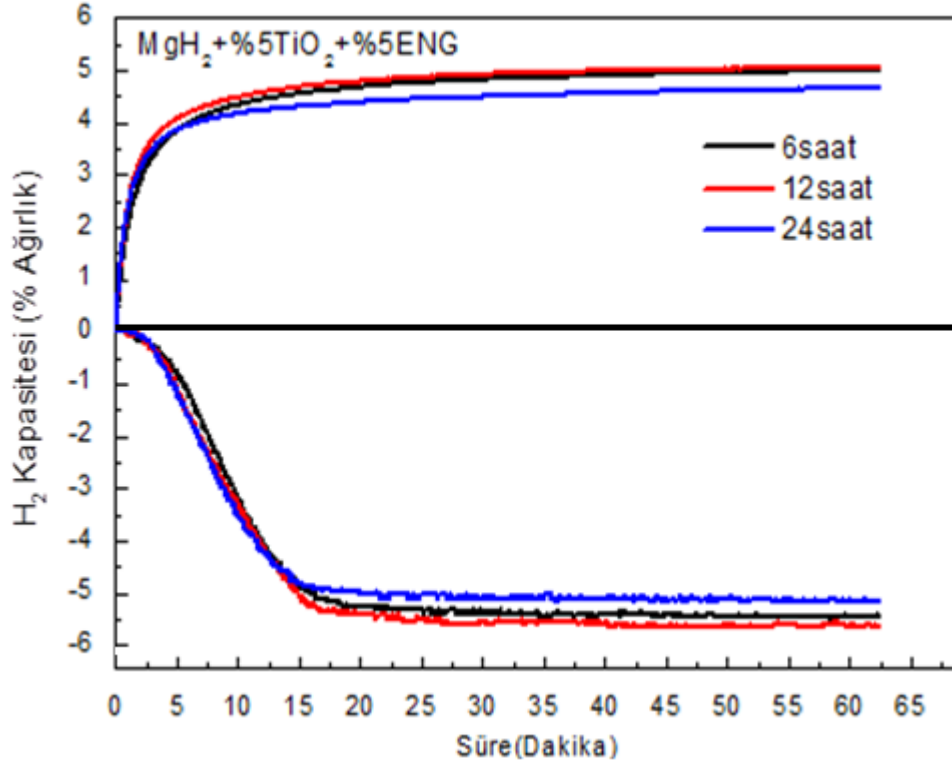


Şekil 3.17: Öğütme süresine bağlı kristal yapının değişimi.



Şekil 3.18: Öğütme süresine bağlı kristalit boyutlarının hesaplanması.

Optimum öğütme süresini belirlemede yalnızca kristalite büyüklüğünün yanı sıra malzemenin hidrojen kinematiği davranışı da önemlidir. Bu nedenle yalnızca farklı sürelerde öğütülen örnekler 200 MPa basıncında pelet haline getirilerek Sievert sistemiyle hidrojen kinetiği ölçümleri yapıldı. Peletlerin hidrojen soğurma-salma reaksiyonları 350°C ve 0-20 bar hidrojen basıncı aralığında gerçekleştirildi. Farklı sürelerde öğütülen örneklerin zamana bağlı hidrojen soğurma eğrileri Şekil 3.19'da görülmektedir. Beklendiği gibi soğurma reaksiyonları salma reaksiyonlarından daha hızlı gerçekleşmektedir. Metal yüzeylerinin ve katalizörün yüksek hidrojen afinitesinden dolayı kolayca MgH_2 oluşur, fakat yüksek ayrışma entalpisinden dolayı MgH_2 yapısını ayırmak daha uzun süren bir süreçtir. 12 saat öğütülmüş örnek, ağırlıkça %5,6 ile en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Peletin hidrojeni tamamen soğurması için geçen süre 5 dakika, tamamen salması için geçen süre 15 dakikadır. Peletlerin hidrojen kinetiği incelendiğinde öğütme süresi ile belirgin bir fark yoktur. Fakat ağırlıkça toplam H_2 miktarında değişim açıkça görülmektedir. 24 saat öğütülmüş malzemenin H_2 depolama kapasitesi, 6 ve 12 saat öğütülmüş malzemeye göre %0,6 daha azdır. Uzun öğütme sürelerinde yapı içerisinde kararsız bölgeler oluşturmaktadır. Bunun yanında Şekil 3.16'daki X-Işını kırınım deseninde görüldüğü gibi 24 saat öğütme süresi sonrasında yapıda artan MgO miktarı, H_2 kapasitesini azaltmaktadır. Dolayısı ile XRD sonuçlarından belirlenen 12 saatlik öğütme süresi seçiminin doğruluğu hidrojen kinematiği ölçümleri ile desteklenmiştir.

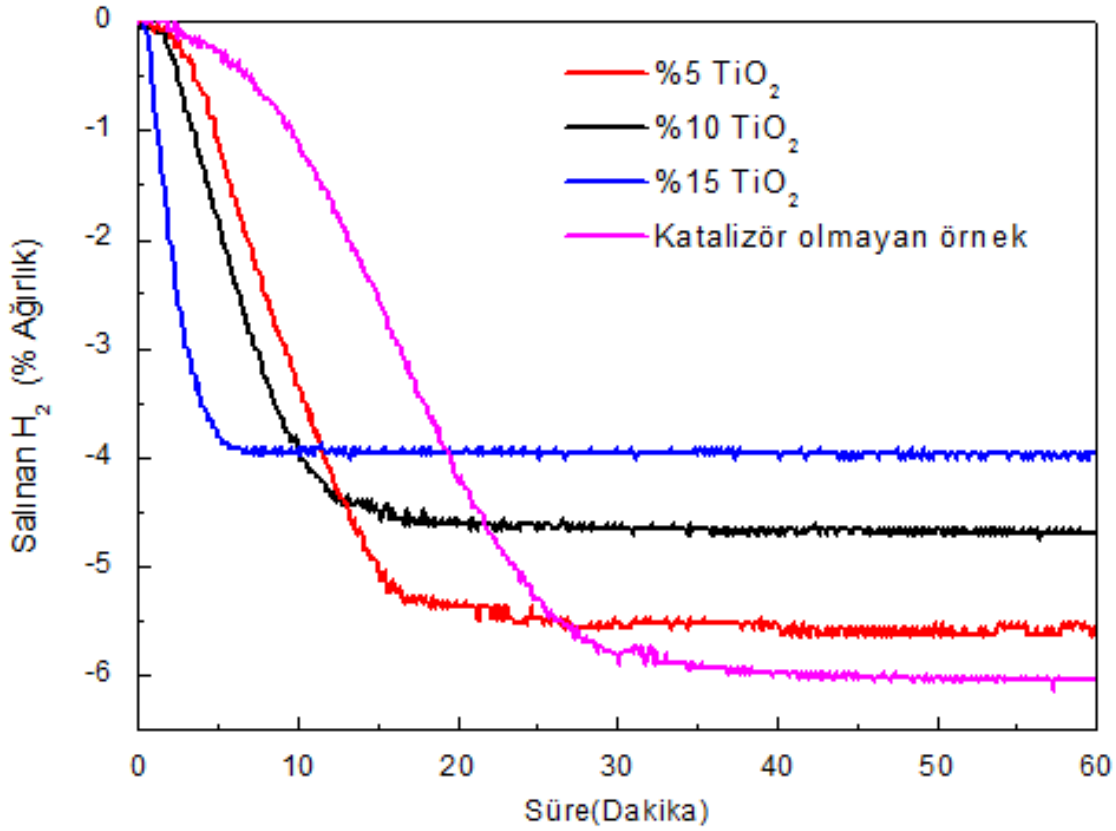


Şekil 3.19: Öğütme süresinin hidrojen kinetiğine etkisi.

3.4.2. Katalizörün Etkisi

Öğütme süresinin belirlenmesinin ardından katalizör kullanmanın reaksiyon hızına etkisini irdelemek için ağırlıkça %5, %10 ve %15 TiO₂ katkılanmış ve katkılanmamış örneklerin zamana bağlı salma ölçüm sonuçları Şekil 3.20’de verilmektedir. %5 TiO₂ içeren peletin H₂ salma hızı, katalizör kullanılmayan peletine göre 2 kadar daha hızlıdır. Yalnızca %5 katalizör miktarında bile reaksiyon hızının 2 kat artması, katalizörün yapıda etkin bir şekilde rol oynadığını ortaya koymaktadır. Katalizör miktarı arttıkça katalizör malzeme içerisinde daha çok bölgede aktif olur ve reaksiyon hızı artar. Şekilde katalizör miktarı %5’ten %15’e çıkarıldığında reaksiyon hızı 3 katına çıkmaktadır. Soğurma reaksiyonu zaten hızlı gerçekleştiğinden katalizör miktarı soğurma reaksiyonunu fazla etkilemez. Hidrojen salma reaksiyonunda ise katalizör, hidrojenin yapıdan ayrılmasında rol oynar. Bu da reaksiyonu hızlandırır. Fakat katalizör miktarı artırılırsa yapıdaki hidrür oluşturmeyen malzeme miktarı artacağından ağırlıkça H₂ kapasitesi azalır. Katalizör kullanırken

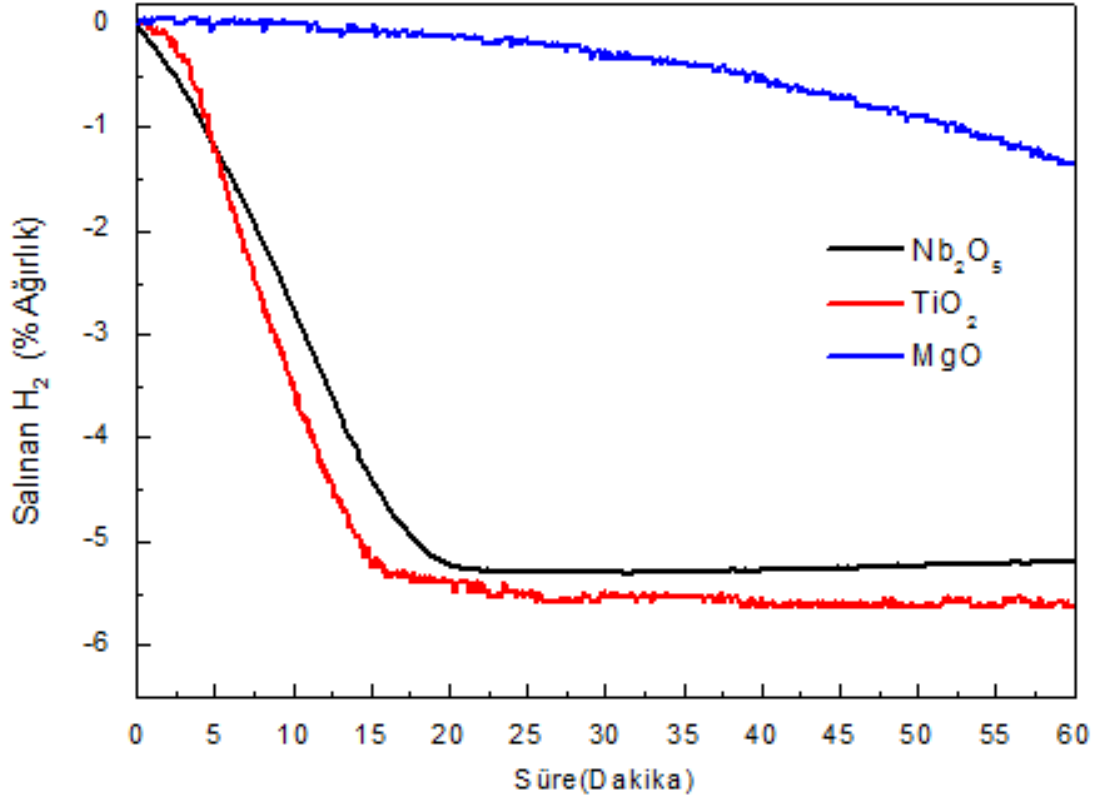
ayrıca maliyet de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle çalışmanın devamında %5 katalizör miktarı sabit tutulmuştur.



Şekil 3.20: Katalizör miktarının hidrojen kinetiğine etkisi.

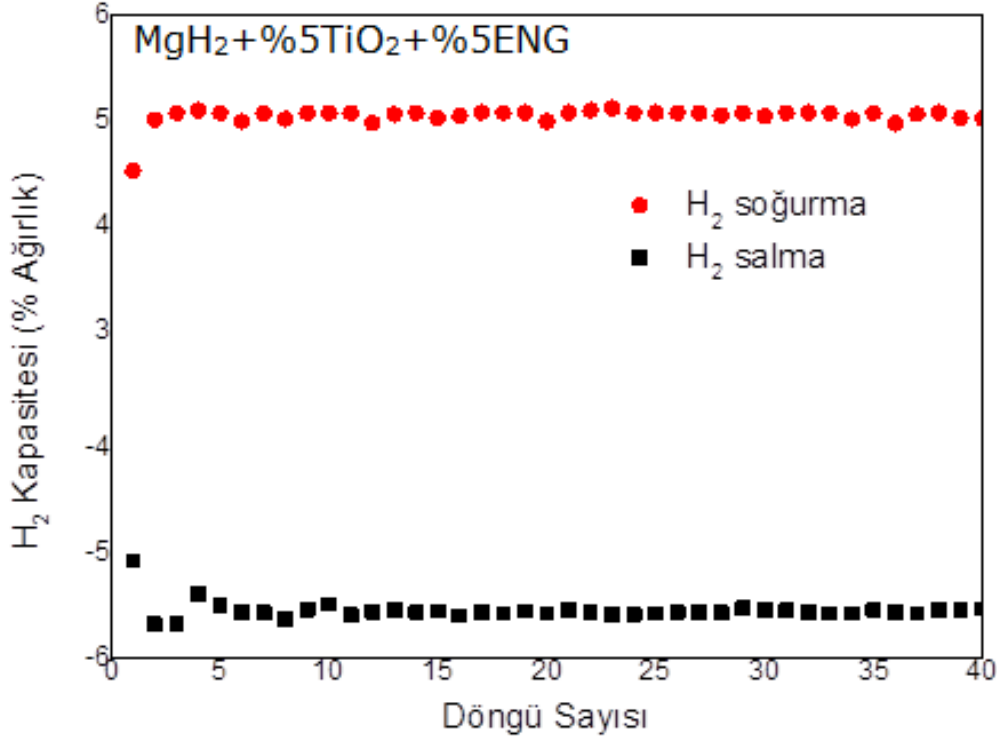
Katalizör cinsinin hidrojen kinetiğine etkisini incelemek için her birinde % 5 katalizör miktarı bulunan peletler hazırlanmıştır. Şekil 3.21'de çalışmada kullanılan farklı katalizörler kullanılarak hazırlanan örneklerin hidrojen salma kinetiği verilmektedir. Nb₂O₅ ve TiO₂ katalizörlerinin kullanımı reaksiyon hızında etkin bir rol oynarken MgO katılması reaksiyon hızını yavaşlatmıştır. Bu sonuç Çizelge 2.3'te görüldüğü gibi MgO'nun yüksek kimyasal kararlılığa (-635kJ/mol O) ve düşük metal değerliğine (+2) sahip olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca öğütme süresinin hidrojen kinetiğine etkisi incelenirken oluşan MgO yapısının olumsuz bir etki oluşturduğundan bahsedilmiştir. Yapıda MgO miktarının artmasıyla reaksiyon hızının yavaşlaması, reaksiyon hızının yavaşlamasının nedenini açıklamaktadır. Katalizörün reaksiyon hızına etki etmesi için

kimyasal kararlılığının düşük ve metal değerliliğinin yüksek olması gerekmektedir.



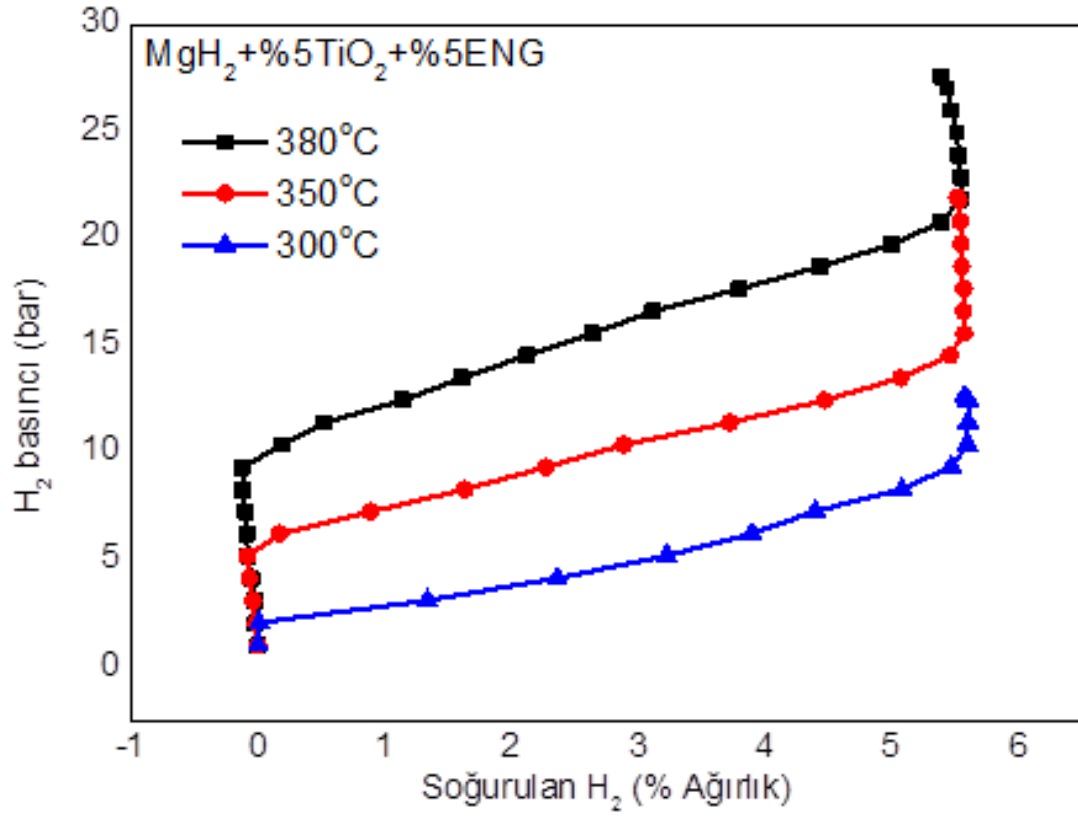
Şekil 3.21: Nb₂O₅, TiO₂ ve MgO katalizörlerinin hidrojen kinetiğinin araştırılması.

Teknolojik uygulamalar için termokimyasal enerji depolama malzemesinin 1000 döngü yapabilmesi gerekmektedir. %5 TiO₂ ve %5 ENG katkılı 200 MPa basıncındaki MgH₂ peletin döngü kararlılığı 40 döngü boyunca incelenmiştir (Şekil 3.22). H₂ depolama kapasitesinin 40 döngü sonunda azalmaması, beklenen bir sonuçtur çünkü MgH₂ yapısı yüksek döngü kararlılığına sahiptir.

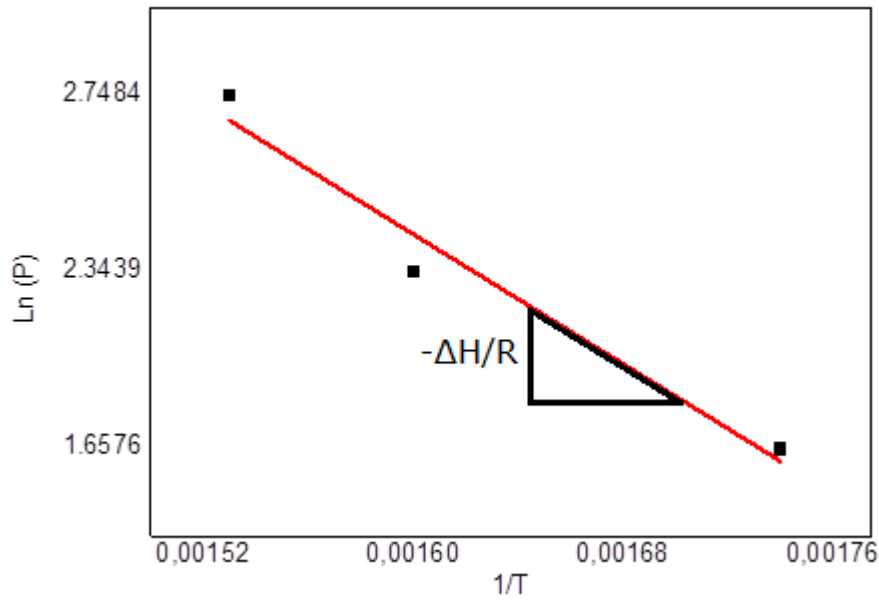


Şekil 3.22: 40 döngü boyunca H₂ depolama kapasitesindeki değişim.

Hazırlanan peletlerin ne kadar ısı depoladığını belirlemek için PCT ölçümü yapılmıştır. Şekil 3.23'te % 5 TiO₂ ve %5 ENG katkılı MgH₂ peletin PCT soğurma eğrisi verilmiştir. Şekilde ilk olarak peletin %5,6 H₂ depolamasına sahip olduğu belirgin olarak görülmektedir. Bunun yanında çalışma sıcaklığı arttıkça plato basıncının yükselmesi de beklenen bir davranıştır. Pelet, 300°C'de 5 bar basınçta H₂ soğururken 380°C'de hidrojen soğurması için 15 bar basınç gereklidir. Şekil 3.23'ten Ln(P)'ye karşılık 1/T çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi(-ΔH/R) peletin entalpisini, yani 1 mol H₂ soğurduğunda açığa çıkan ısı miktarını verir. Şekil 3.24'teki Van't Hoff doğrusundan peletin entalpsi -76 kJ/molH₂ olarak hesaplanmıştır. Literatürde MgH₂'nin entalpsi ise -75 kJ/molH₂'dir [69]. Peletteki MgH₂ yapısının mekanik öğütme ve katalizör kullanımı ile bozulmadığı XRD sonuçlarında görüldüğünden, entalpinin değişmemesi beklenen bir sonuçtur.



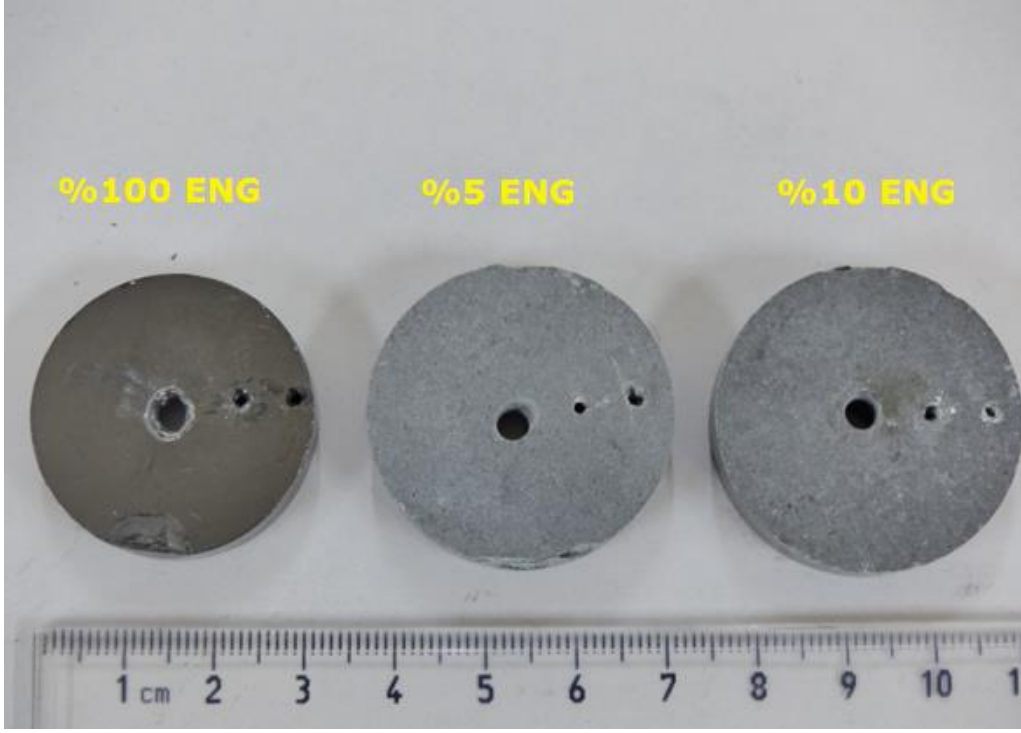
Şekil 3.23: Peletin PCT ölçümü.



Şekil 3.24: Van't Hoff Doğrusu.

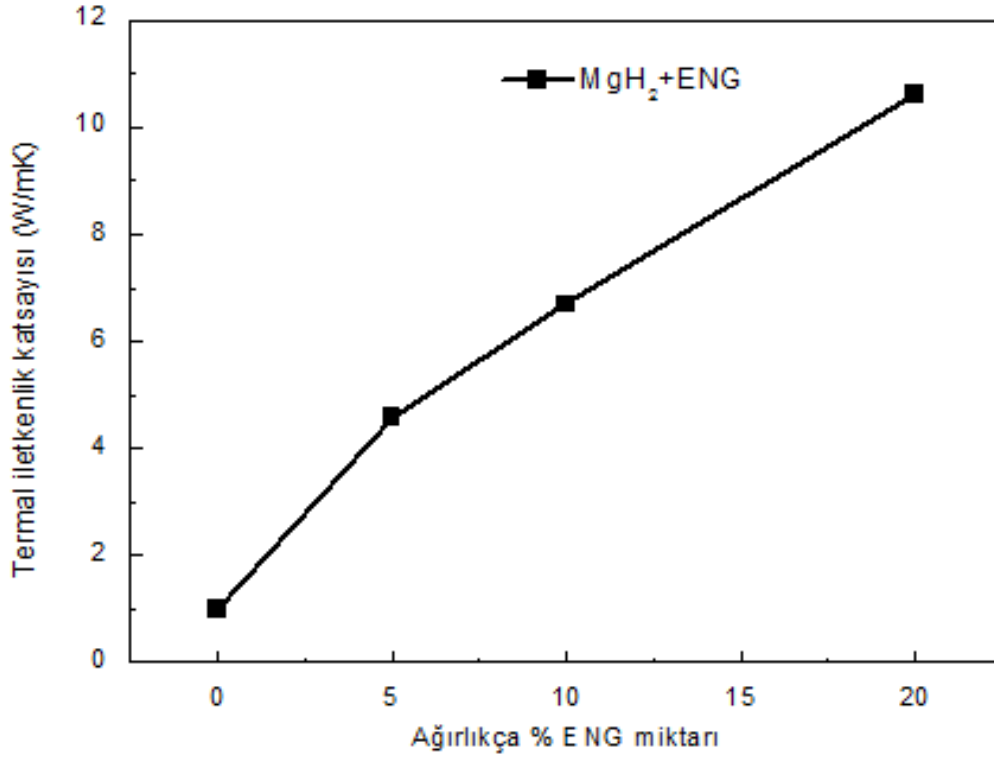
3.4.3. ENG Miktarının Etkisi

Bir metal hidrürün iyi bir termokimyasal ısı depo malzemesi olarak kullanılması için yüksek ısı iletkenliğe sahip olması beklenir. Peletlerin ısı iletkenliğini incelemek için Çizelge 3.1'teki gibi ağırlıkça %5, %10 ve %20 ENG konsantrasyonu içeren MgH_2 , 3 cm çapında ve 1 cm yüksekliğinde peletler oluşturacak şekilde hidrolik pres ile sıkıştırılmıştır (Şekil 3.25). Peletler işlenerek Şekil 3.14'teki gibi örnek haznesine yerleştirilmiştir. LabVIEW yazılımı kullanılarak hazırlanan ısı iletkenlik ölçüm düzeneği ile peletlerin radyal yönde ısı iletkenlikleri incelenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar düşey yöndeki ısı iletkenliğin önemsiz olduğu bilinmektedir [80]. Bu nedenle ölçümler sadece radyal yönde yapılmıştır. Şekil 3.26'da ENG miktarına bağlı örneklerin ısı iletkenlik değişimi ölçüm sonuçları verilmektedir. Çizelge 3.2'de ısı iletkenliğin, artan ENG miktarıyla iyileştirildiği görülmektedir. %5 ENG katkılı olduğunda peletin ısı iletkenliği 5 kat artarak 4,6 W/mK değerine ulaşmıştır. Peletlerin ısı enerji depolama malzemesi olarak kullanılabilmesi için tankın ısı iletkenliğinin 10 W/mK'dan yüksek olması gerekmektedir [81]. Fakat ısı iletkenlik sadece ENG miktarına bağlı değildir. Peletin çalıştığı H_2 basıncı arttıkça hidrojenin ısı enerjisini taşıması nedeniyle ısı iletkenlik artar. Bu da %5 ENG katkısıyla elde edilen 4,6 W/mK değerinin, hidrojen basıncının artmasıyla yükseltilebileceğini gösterir. Bu nedenle çalışmanın devamında %5 ENG katkısı sabit tutulmuştur.



Şekil 3.25: Farklı ENG konsantrasyonlarında preslenip işlenen örnekler

Çizelge 3.2: ENG miktarına bağlı olarak ısı iletkenliğinin değişimi		
MgH ₂ miktarı(ağırlıkça%)	ENG miktarı(ağırlıkça%)	Isıl iletkenlik(W/mk)
100	0	1 [75]
0	100	82
95	5	4,5
90	10	6,7
80	20	10,6

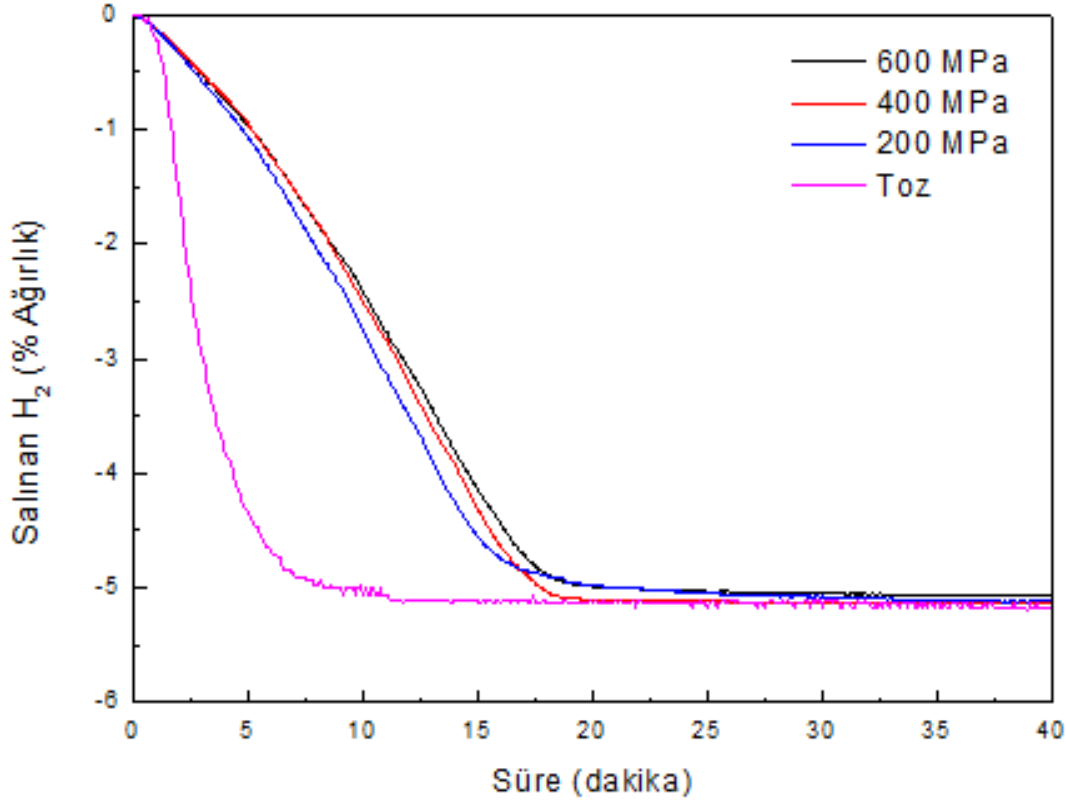


Şekil 3.26: ENG miktarına bağlı olarak ısı iletkenliğinin değışimi

3.4.4. Presleme Basıncının Etkisi

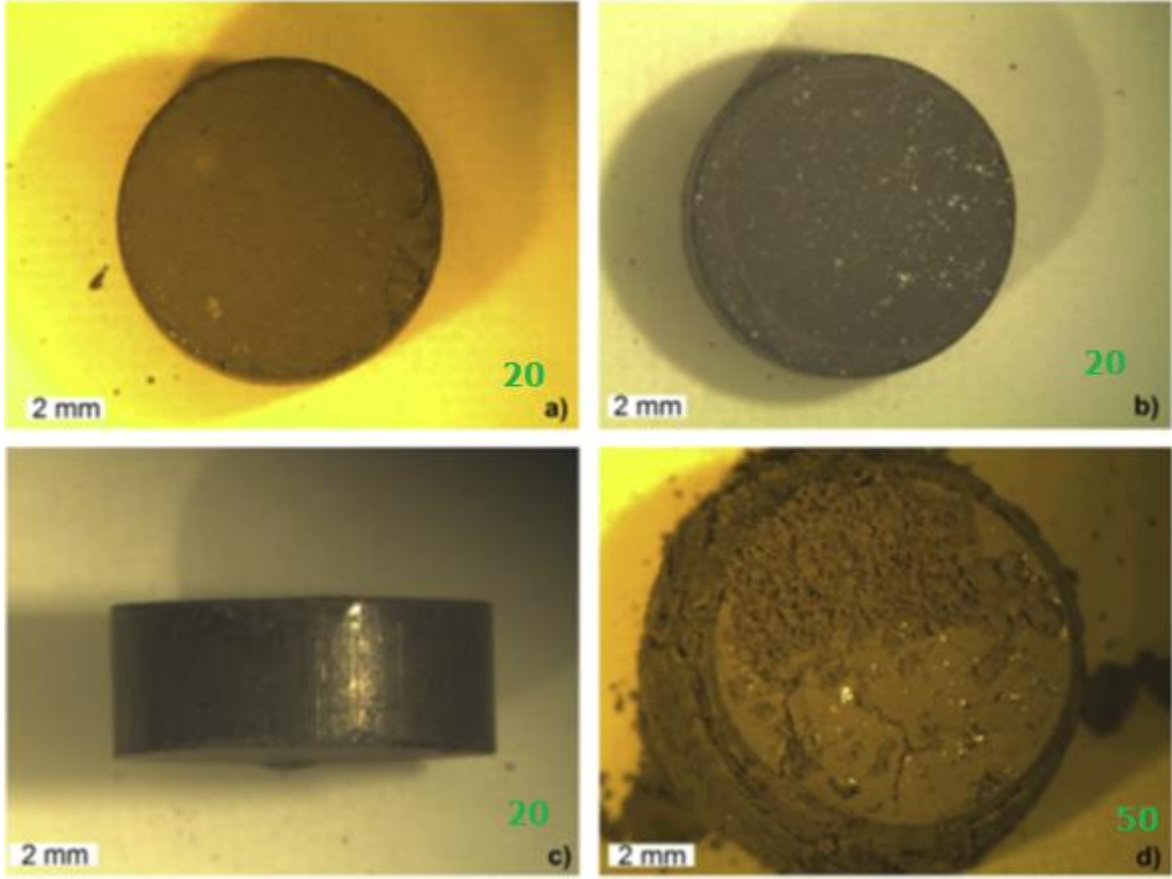
Toz yerine pelet kullanmak, iki konuda avantajlıdır. Hacimsel H_2 depolama kapasitesi artar ve oksijene karşı reaktiflik azalır. Fakat avantajlarının yanında pelet oluşturma sürecinin soğurma-salma reaksiyonunu yavaşlatması beklenir. Şimdiye kadar verilen sonuçlarda 200 MPa basıncında hazırlanan peletlerin hidrojen kinetiği incelenmişti. Basıncın miktarının hidrojen kinetiğine ve yapısal özelliklere etkisini incelemek için ağırlıkça %5 Nb_2O_5 içeren 200, 400 ve 600 MPa basınçlarında peletler oluşturulmuştur. Şekil 3.27’de presleme basıncına karşı hidrojen salma değışimi eğrileri verilmiştir. Şekil 3.27’den görüldüğü gibi artan basınçla birlikte hidrojen salma süreleri artmaktadır. Toz örnekte yaklaşık 7,5 dakikada salma eğrisi doyum ulaşırken pelet formunda bu süre 15 dakikayı bulmaktadır. Yani pelet formunda reaksiyon iki kat daha yavaştır. Bunun nedeni pelet formunda gaz geçirgenliğinin azalması ve hidrojenin yapıdan daha zor şekilde ayrılmasıdır. 200,400 ve 600 MPa basıncındaki peletler karşılaştırıldığında ise reaksiyon hızında belirgin bir değışim gözlenmemektedir. Tüm peletler yaklaşık 20

dakikada tüm hidrojeni salabilmektedir. Beklendiği gibi basınçlandırma işlemi tonlam denolama kapasitesinde bir değişim oluşturmamıştır.



Şekil 3.27: Pelet basıncının hidrojen kinetiğine etkisi.

Uzun süreli uygulamalar için soğurma-salma reaksiyonları sonrasında yapısal değişimlerin incelenmesi, teknolojik uygulamalar açısından önemlidir. Bu nedenle ardışık soğurma salma reaksiyonları sonucunda yapısal değişimleri irdelemek amacıyla yukarıda belirtildiği gibi farklı basınçlarda hazırlanan örneklerde 20 ve 50 döngü sonrası yapısal değişimler gözlemek için optik mikroskop ölçümleri yapıldı. Şekil 3.28'deki optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, 20 döngü sonrasında peletlerin üzerinde herhangi bir fiziksel değişim gözlemlenmemiştir ve pelet formu korunmuştur (Şekil 3.28-a, b ve c). Fakat aynı örneklerin 50 döngü sonunda yalnızca 600 MPa hazırlanan örnek pelet formunu korumuştur (Şekil 3.28-d). Diğerleri ise tümü ile parçalanmıştır. Bunun nedeni Mg ve MgH₂ yapıları arasındaki hacim farkından dolayı oluşan genleşmelerdir.



Şekil 3.28: Hazırlanan peletlerin optik mikroskop görüntüleri. a) 200MPa 20 döngü, b) 400MPa 20 döngü, c) 600MPa 20 döngü, d) 600MPa 50 döngü.

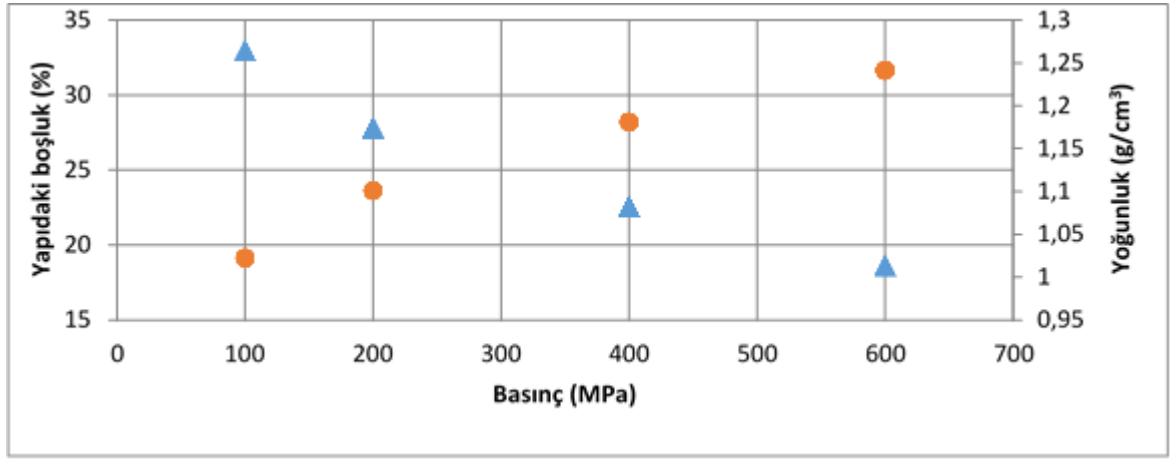
Çizelge 3.3: Peletlerin genişleme miktarları.

Döngü	Basınç (MPa)	Radyal Genleşme(%)	Düşey Genleşme(%)
20	200	3,8	5,4
20	400	3,9	4,8
20	600	4,0	4,3
20	600 ^a	16,9	22,3
50	600	26,3	71,5

a: ENG katılmadan hazırlanan pelet.

Optik mikroskop gözlemlerini detaylandırmak amacıyla peletlerin yüzdece genişleme miktarları belirlendi (Çizelge 3.3). Çizelgeden görüldüğü gibi 50 döngü sonunda radyal genişleme %26,3 iken beklendiği gibi düşey genişleme büyük olup %71,5'tir. Tozlar düşey yönde preslendiğinden dolayı, bu yönde gerilmenin daha fazla olduğu

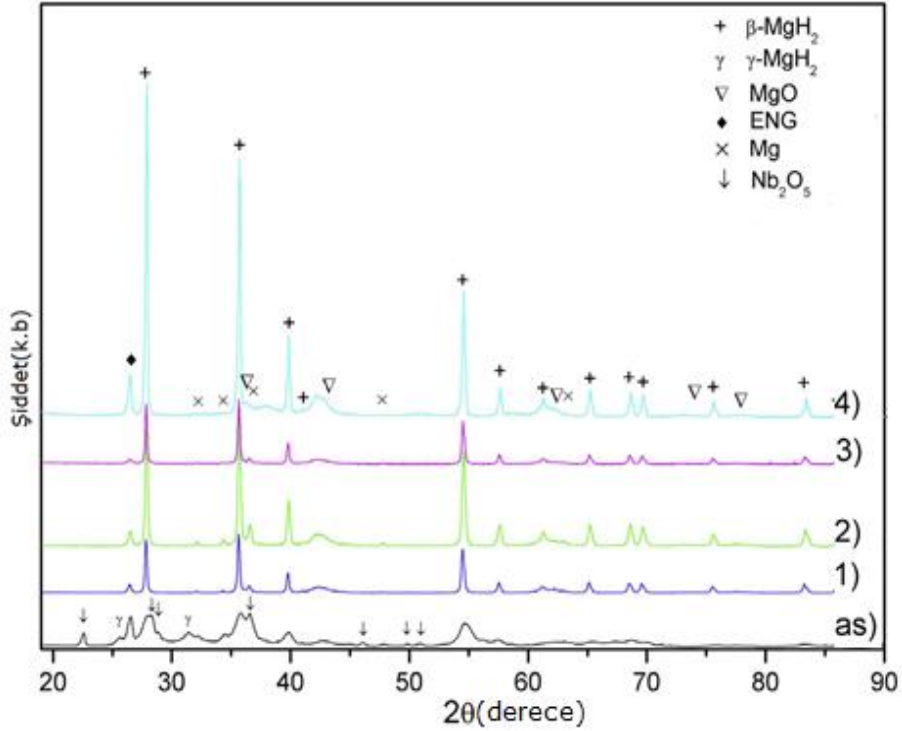
söylenbilir. Öte yandan peleterden bir tanesi ENG kullanılmadan hazırlanmıştır. Bu peletteki genleşme, ENG kullanılan diğer örnekler göre daha fazladır. ENG yapısı, pelet içerisindeki gerilmeleri soğurmaktadır. Hazırlanan peletlerin yoğunlukları ise Şekil 3.29'da hesaplanmıştır. Basınç miktarı arttıkça malzemenin yoğunluğu artmakta ve pelet içerisindeki boşluklar azalmaktadır. Bu sonuç hacimsel H₂ depolama kapasitesinin pelet basıncıyla ilişkili olduğunu gösterir. Böylece peletlerin içinde bulunduğu tankın maliyeti de azaltılmış olur.



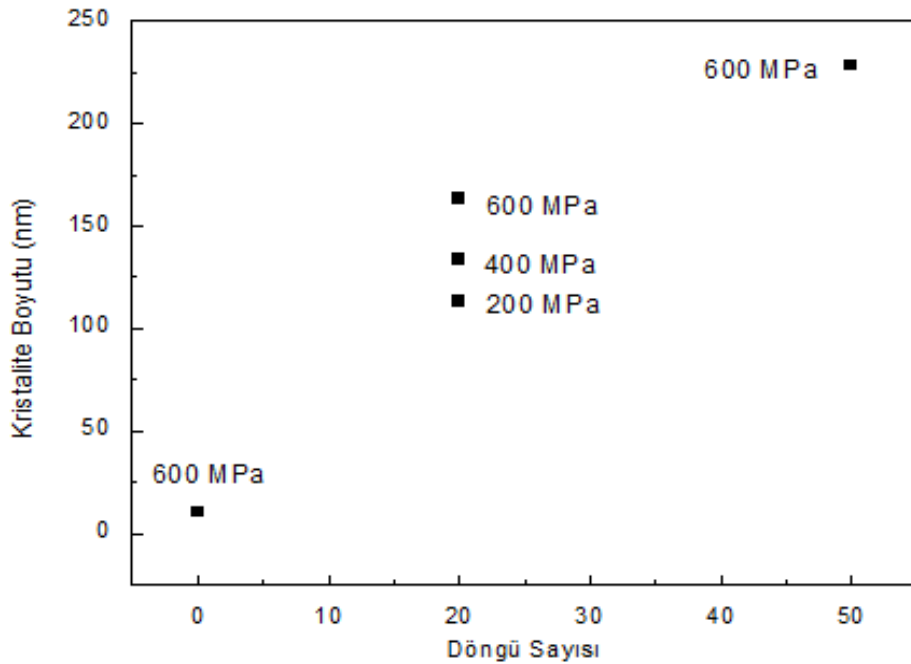
Şekil 3.29: Basınç miktarına bağlı olarak malzeme yoğunluğu ve boşlukların değişimi. **Mavi**: Yapıdaki boşluk, **Turuncu**: Yoğunluk

Döngü sonrasında yapısal değişimleri belirlemek için optik görüntüleri alınan örneklerin XRD ölçümleri yapıldı (Şekil 3.30). Şekilden görüldüğü gibi döngü sonrası yapısal bir değişim gözlenmemektedir. Fakat beklendiği gibi artan döngü sayısı ile birlikte pik şiddetleri artmaktadır. Döngü sayısı arttıkça pikler daha şiddetli olmaktadır. Bunun nedeni parçacıkların sinterlenerek birleşmeleridir. Şekil 3.31'de de özetlendiği gibi kristalite boyutunun 20 döngü sonrasında 10 nm'den 165 nm'ye, 50 döngü sonrasında ise 225 nm'ye çıktığı görülmüştür. Hidrojen soğurma salma reaksiyonlarının 350°C'ta gerçekleştiğinden bahsedilmişti. Yüksek sıcaklıklar malzemeye aktarılan ısı enerjisi, kristalit bölge sınırlarının birleşmesine ve kristalitlerin büyümesine yol açar. Şekil 3.31'den ortaya çıkan bir diğer sonuç da pelet basıncının döngü sonrası kristalite boyutu üzerinde etkili olduğudur. 200, 400 ve 600 MPa basınç uygulanarak elde

edilen peletlerde basınç miktarı arttıkça kristalitlerde büyüme daha hızlı gerçekleşmektedir. Artan pelet basıncıyla kristalit sınırları yaklaşır ve bu da kristalitlerin büyümesini kolaylaştırır.



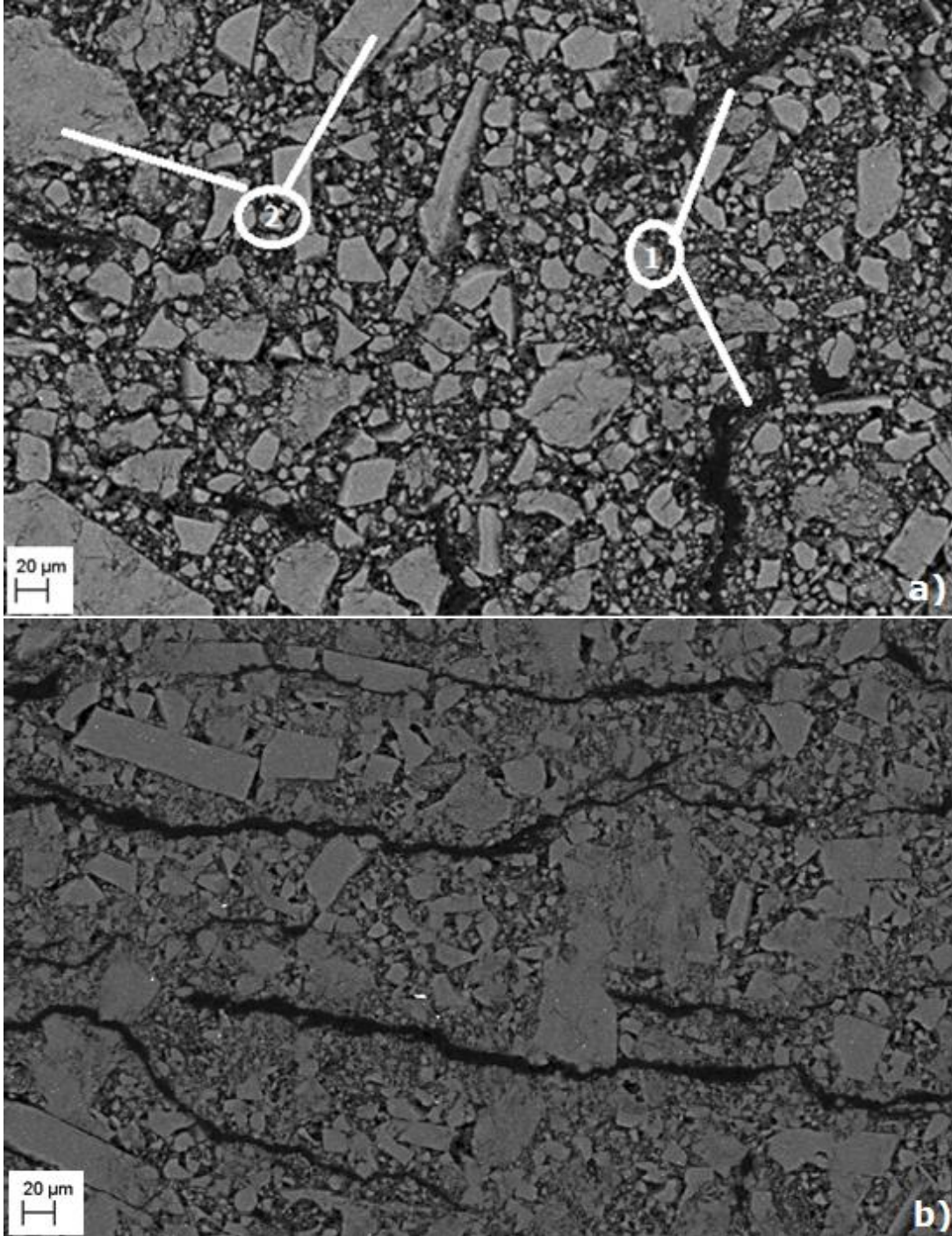
Şekil 3.30: Tersinir reaksiyonlar sonunda kristal yapının değişimi. as) öğütülmüş örnek, 1)200MPa 20 döngü, 2)400MPa 20 döngü, 3) 600MPa 20 döngü, 4) 600 MPa 50 döngü.



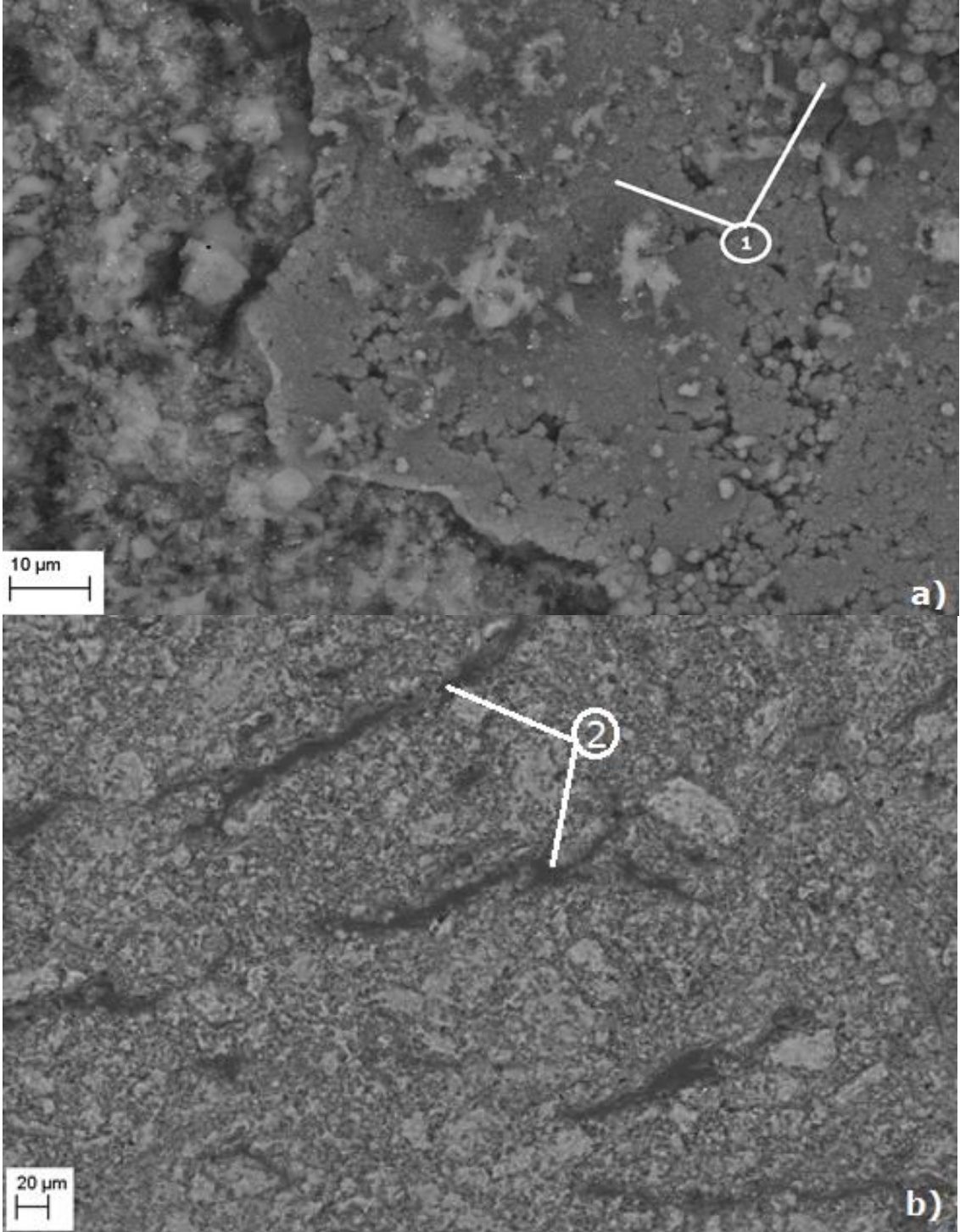
Şekil 3.31: Döngü sayısı ile kristalite boyutunun değişimi.

Peletlerin yapısal özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde etmek için SEM-BSE analizi yapılmıştır. BSE dedektörü, yapıdaki kimyasal kompozisyonun ayırt edilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 3.32 ve 3.33, %5 Nb₂O₅ içeren 200 MPa basıncındaki peletlerin döngü öncesinde ve sonrasındaki görüntüler verilmektedir. Şekil 3.32’de düşey yönde kesilmiş peletlerin SEM görüntüsüdür ve MgH₂ parçacıklarının geniş bir boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir. Bazı MgH₂ parçacıklarının boyutu 50 µm’nin üzerindedir. Aynı zamanda yaklaşık 1 µm boyuta sahip parçacıklar da bulunmaktadır. Bu sonuç mekanik öğütme sonrasında parçacık büyüklüğü dağılımının geniş olduğunu göstermektedir. ENG’nin yapıdaki dağılımı incelendiğinde ise artan basınç miktarıyla yapıda radyal yönde levhalar oluşturduğu görülmüştür. 100 MPa basınç altında ENG, MgH₂ parçacıkları arasında rastgele şekilde dağılmıştır. 600 MPa basınç altında ise ENG yapıda düşey yönde levhalar oluşturmuştur. Radyal yönde ENG levhalarının oluşması, yüksek ısı iletkenliğe ulaşılmasını sağlar. Yüksek basınçlarda peletler oluşturmak, ENG’nin radyal yönde dağılımını düzenleyecek ve malzemenin ısı kontrolünün daha kolay olmasını sağlayacaktır. Literatürde yapılan çalışmalar da ENG içeren karışımların preslenmesiyle radyal ısı iletkenliklerinin iyileştirildiğini göstermiştir [82].

Şekil 3.33’te ise 20 döngü sonrası peletlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.33-a)’da sistemden çıkarılan örneğin yüzeyinin oksitlendiği görülmektedir. Yüzeyle iç kısım arasında büyük bir yapısal fark bulunmaktadır. Yüzeyler iç kısma göre çok daha çabuk oksitlenmesi, pelet formunda çalışmanın bir avantajıdır. Şekil 3.33-b)’de ise yapının, döngü öncesine göre çok daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 3.32’deki büyük MgH₂ parçacıklarına rastlanmamıştır. Hidrojen soğurma salma reaksiyonlarıyla büyük MgH₂ parçacıkları ufalanmıştır.



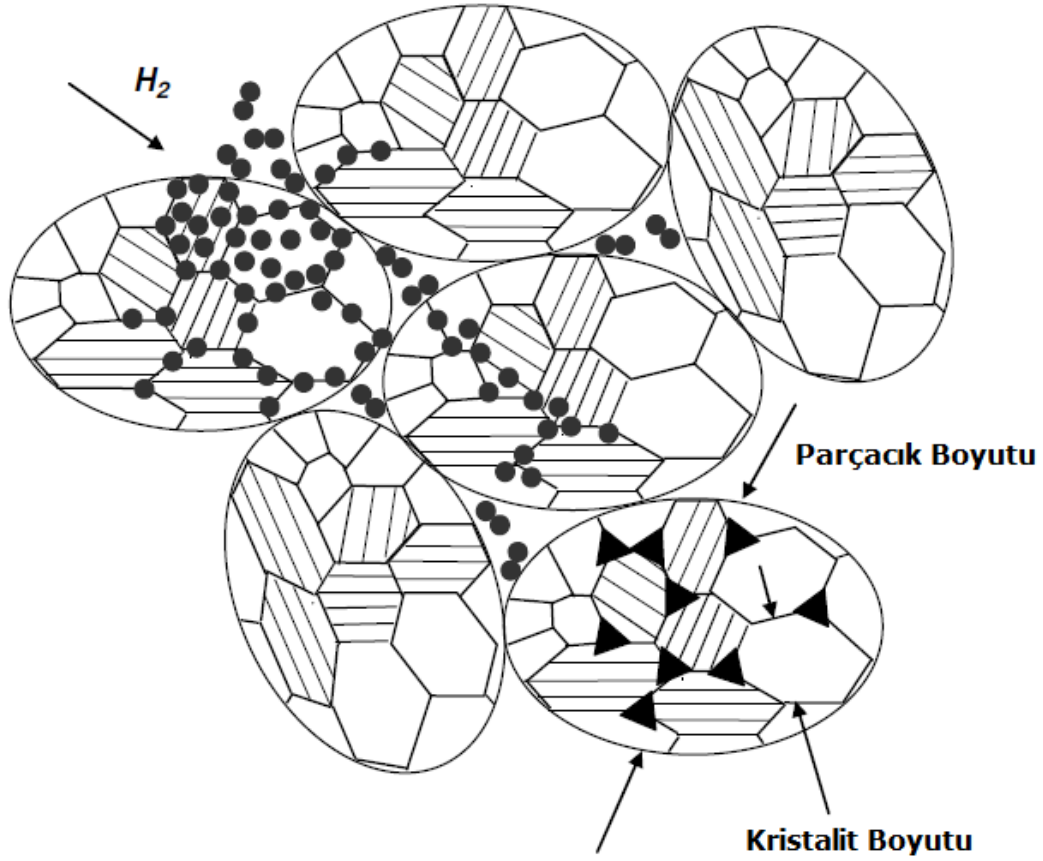
Şekil 3.32: Farklı pres basıncında hazırlanan peletlerin SEM-BSE görüntüleri. a) 100Mpa, b) 600Mpa. 1: Radyal yönde dağılmış ENG levhaları, 2: MgH_2 parçacıkları



Şekil 3.33: 20 döngü sonunda peletlerin SEM-BSE görüntüsü.
1:Yüzeyi kaplayan oksit yapısı, 2: ENG levhaları.

4. TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın ilk kısmında uygun öğütme süresinin bulunması için ağırlıkça %5 katalizör ve %95 MgH_2 'den oluşan karışım, farklı öğütme sürelerinde hazırlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda öğütme süresinin MgH_2 'nin parçacık ve kristalite boyutu üzerinde büyük öneme sahip olduğu görülmüştür [77]. Bu çalışmada da malzemeye aktarılan enerjiyle parçalanmalar gerçekleşmekte ve kristalite boyutları azalmaktadır. 3 saat öğütme sonucunda kristalite boyutu 10 nm'nin altına inmiştir. 24 saat öğütme sonrasında kristalite boyutu $7,5 \pm 0,1$ nm'ye kadar azalmıştır (Şekil 3.18). Kristalite boyutuyla hidrojen kinetiği ilişkilidir. Mekanik öğütme sürecinde parçacıkların yapısında yüksek enerjiyle deformasyonlar oluşturulur. Kristal örgüdeki kusurlar, boşluklar ve artan kristalit sınırları, aktarılan enerjinin bir sonucudur. Kristalite büyüklüklerinin azalması, bir atom ve bir elektrondan oluşan hidrojenin yapıya kristalit sınırlarından kolayca nüfuz edebilmesini sağlar. Hidrojen molekülü, metal yüzeyine önce fiziksel olarak tutunur. Daha sonra hidrojen atomlarına ayrılarak parçacık içerisine nüfuz eder ve kristalit bölge kenarlarından yayılır. Şekil 3.34'te metal yapısında soğurulma reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Nanomalzemeler kristalit bölgelerin maksimum yoğunlukta olduğu yapılardır. Nanoyapılar her zaman nanoparçacık içermek zorunda değildir. Öğütülen malzeme mikrometre boyutunda olabilir, fakat malzemenin içerisinde birçok nanokristalit bölge olması yeterlidir [69]. Bu nanokristalit yapılar X-Işınları kırınımı metodunda kırınıma uğrayan en küçük bölgelerdir. Nanokristalit yapılar X-Işını kırınımında elde edilen piklerde genişlemeye yol açar.



Şekil 3.34: Nanoyapılı tozlarda parçacık ve kristalit boyutları. Siyah noktalar hidrojen moleküllerini gösterir. Hidrojenin kristalit bölge kenarlarından parçacık içerisine nüfuz etmesi gösterilmiştir. Üçgen bölgeler hidrojenin birikmesi beklenen bölgeleri gösterir.

24 saat öğütme süresi sonrası malzemelerin artan reaktiflikleri nedeniyle daha kolay oksitlenmesi ve kristalite boyutlarında 12 saat öğütülmüş örneğe göre önemli bir azalma görülmemesi nedeniyle çalışmanın devamında öğütme süresi olarak 12 saat sabit tutulmuştur (Şekil 3.17). Düşük öğütme sürelerinde malzeme sentezlenebildiği için harcanan enerji de azaltılmış olur. Öğütme süresinin hidrojen depolama kinetiğine etkisine bakıldığında ise 6, 12 ve 24 saat öğütülmüş örneklerin reaksiyon kinetiklerinde belirgin bir fark gözükmemiştir (Şekil 3.19). Yüksek öğütme sürelerinde yapı kararsızlaşmaya başlar. Bu kararsızlaşma sonunda hidrojen kapasitesinde azalma meydana gelir. Bu etki hidrojen depolama kinetiklerinde görülmüştür. 24 saat öğütme sonunda kapasite %0,6 azalmıştır. Magnezyumun hidrojen soğurma reaksiyonu, yüksek hidrojen affinitesi nedeniyle kolay bir reaksiyondur

ve hızlı gerçekleşir. MgH_2 'nin H_2 salma reaksiyonu ise $75kJ/mol H_2$ gerektirdiği için daha zor bir süreçtir. Bu nedenle H_2 soğurma reaksiyonu 5 dakikada tamamlanırken H_2 salma reaksiyonu 15 dakika sürmüştür. Peletin hidrojen depolama kapasitesi ise ağırlıkça %5,6'dır.

MgH_2 için hızlı reaksiyon kinetikleri elde etmede katalizör kullanımı olmazsa olmazdır. %5 TiO_2 kullanımıyla reaksiyon hızı 2 kat artmıştır (Şekil 3.20). Katalizör içermeyen örnek 30 dakikada reaksiyonu tamamlayabilirken, %5 TiO_2 içeren örnek 15 dakika içerisinde yapısındaki tüm hidrojeni salmıştır. İyi bir katalizörün yapısal kusurlara, yüksek metal elektronegatifliğine, yüksek hidrojen affinitesine ve düşük kimyasal kararlılığa sahip olması gerekir [10]. MgH_2 'nin hidrojen salma reaksiyonu, X-Işını fotoelektron spektroskopisi ile incelendiğinde, yüzeydeki magnezyum oksit yapısının, hidrojen atomlarının rekombine olmasına olanak sağladığı görülmüştür [83]. MgH_2 yüzeyinde ince bir oksit tabakası, elektronegatifliği artırır ve hidrojen depolama özelliklerini sanılanın aksine iyileştirmektedir. TiO_2 gibi yüksek iyonik metal-oksijen bağı oluşturan katalizörler, mekanik öğütme boyunca MgH_2 parçacıkların öğütülmesiyle oluşan elektrostatik yükleri dengeler ve parçacıkların toplaklanmasını engeller [84]. Bu etki yüksek sıcaklıklarda hidrojen soğurma-salma reaksiyonlarında da gözükür. Metal oksit katalizörler, kristalit kenarlarında birikerek MgH_2 parçacıklarının ısı ile yeniden birleşmelerini yavaşlatmaktadır [84]. Tüm bu özellikler, Nb_2O_5 ve TiO_2 gibi metal oksitlerin etkili katalizör davranışlarını açıklar. MgO yapısının ise metal değerliği 2'dir. Kimyasal kararlılığının da yüksek olmasından dolayı ($-635kJ/mol O$) herhangi bir katalitik özellik gözlemlenmemiştir. Ağırlıkça katalizör miktarı %5'ten %15'e çıkarıldığında H_2 salma hızı 15 dakikadan 7 dakikaya kadar düşürülebilir (Şekil 3.20). Fakat yapıya hidrojenle reaksiyona girmeyen malzemelerin eklenmesiyle H_2 kapasitesi düşer. Aynı zamanda katalizör miktarının çoğalması, maliyeti de artırır. TiO_2 'nin parçacık boyutu 21nm, Nb_2O_5 'in başlangıç parçacık boyutu $40\mu m$ 'dir. Katalizörün parçacık boyutu azaldıkça katalitik özellikleri artmaktadır, çünkü mekanik öğütlemeyle nano yapıda katalizör

MgH₂ içerisine daha kolay nüfuz edebilir. Nb₂O₅'in kristal büyüme hızını yavaşlatmasına rağmen 144 nm'nin altına inene kadar reaksiyon hızına etki etmediği görülmüştür [85]. Çalışmada SEM görüntülerinden Nb₂O₅'in nano boyutta olduğu görülmektedir.

Termokimyasal ısı depolama uygulamasında kullanılacak malzemenin yüksek ısı iletkenliğe sahip olması gerekir. MgH₂'nin soğurma reaksiyonu egzotermiktir. Egzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı, malzemeyi soğurulan H₂ basıncındaki limit sıcaklığa çıkarır. Şekil 2.15'teki MgH₂'nin basınç-sıcaklık eğrisi bu davranışı göstermektedir. Örneğin 350°C, 20 bar H₂ basıncında H₂ soğuran malzemenin sıcaklığı egzotermik reaksiyonla 400°C'a çıkarsa soğurma reaksiyonu durur. Isı transferinin verimli olması için malzemenin ısı iletkenliğinin yüksek olması gereklidir [86]. MgH₂'nin ise ısı iletkenliği düşüktür (1W/mk). Yüksek ısı iletkenliğe sahip olması ve peletin mekanik özelliklerini artırmasından dolayı yapıya ENG karıştırılmıştır (82W/mk). Hidrolik pres ile basınç altında ENG yapısı, basınç yönüne dik şekilde levhalar oluşturduğu SEM görüntülerinden anlaşılabilir (Şekil 3.32). Bu da radyal ısı iletkenliği artırmıştır. 3 cm çapında hazırlanan peletlerin merkezlerine ısıtıcı, 5 mm aralıklarda da iki termoçift konulmuştur. Termoçiftlerin okuduğu sıcaklık farkından yararlanarak peletin radyal yöndeki ısı iletkenliği ölçülebilmektedir. Yapılan ölçümlerde ENG miktarının artmasıyla ısı iletkenlik lineer olarak artmıştır. %5 ENG katkısıyla ısı iletkenlik 4,7 W/mk olarak ölçülmüştür. %20 ENG katkısıyla ısı iletkenlik 10,6 W/mk değerine ulaşmıştır (Şekil 3.28). ENG'nin parçacık boyutuyla ve hidrojen basıncıyla ısı iletkenliğin ilişkili olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır [87]. Çalışmada kullanılan ENG, 5µm parçacık boyutuna sahiptir. Parçacık boyutu daha büyük ENG kullanılmasıyla ısı iletkenlik artar [87]. Aynı zamanda hidrojen basıncı artırıldığında da hidrojen gazının iletkenliği nedeniyle ısı iletkenlik artırılmış olur. ENG levhaların bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Öncelikle ENG levhaları, yapının bir arada tutulmasını sağlar. Metalin hidrojenle reaksiyonu sonucu oluşan hacim değişimi

malzeme içerisinde bir gerilme oluşturur. ENG yapısı bu gerilmeyi soğurarak uzun döngüler sonunda genleşmeyi minimuma indirir. ENG ve ENG katkısız peletlerin 20 döngü sonunda genleşmeleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.3). ENG katkılı pelette radyal ve düşey genleşmeler %4 ve %4,3 iken, ENG katkısız pelette genleşmeler %16,9 ve %22,3'tür. Dezavantaj olarak ise presleme işlemiyle radyal yönde oluşan ENG levhaları H₂'nin gaz geçirgenliğini azaltır [76]. Bu nedenle pelet hazırlarken kalınlığa dikkat edilmelidir.

Termal enerji depolama sistemleri için hacimsel kapasite, maliyeti azaltma açısından önemlidir. Malzemenin hacimsel depolama kapasitesi ne kadar düşükse o kadar büyük bir depolama tankı gereklidir. MgH₂'nin hacimsel H₂ depolama kapasitesi, sıvı hidrojeninkinin iki katıdır [88]. Çalışmada MgH₂'nin hacimsel H₂ depolama kapasitesini, mekanik dayanımını artırmak ve oksijenle temas eden yüzeyleri azaltmak için pelet oluşturulmuştur. Oluşturulan peletlerin boşluk miktarı ve yoğunlukları hesaplanmıştır. Pres basıncı 100 MPa'dan 600 MPa'a çıktığında peletin yoğunluğu 1gr/cm³'ten 1,25gr/cm³'e çıkmıştır. Yapıdaki boşluklar ise %33'ten %19'a azalmıştır (Şekil 3.29). Pelet formunda yapıdaki hidrojenin tamamını salması için gereken süre, toz formuna göre 7 dakikadan 15 dakikaya çıkmıştır (Şekil 3.27). Hidrojen kapasitesinde ise bir değişme gözlemlenmemiştir. Pelet formunda olmasına rağmen hidrojen yapı içerisine nüfuz edebilmektedir. Hidrojen depolama kinetiğinin basınç miktarıyla önemli bir değişim göstermemiştir (Şekil 3.27). 200, 400 ve 600 MPa basıncındaki peletlerin reaksiyon kinetikleri incelendiğinde üçünün de 20 dakikadan önce yapıdaki hidrojeni tamamen salabildiği görülmüştür. XRD ile kristalit boyutlar incelendiğinde ise presleme basıncı arttıkça 20 döngü sonunda kristalit boyutların arttığı görülmüştür. 20 döngü sonunda 200 MPa altında basınçlandırılmış peletin kristalit boyutu 120 nm iken 600MPa için kristalit boyut 160 nm'ye çıkmıştır (Şekil 3.31). Basınç artırıldığında kristalitlerin daha yakın olması nedeniyle birleşme eğilimi

artmaktadır. Peletlerin mekanik özelliklerini incelemek için 200,400 ve 600 MPa altında basınçlandırılmış peletlerin 20 döngü sonunda hacimsel genişmeleri mikrometre kumpas ile hesaplanmıştır. 20 döngü sonunda peletlerin radyal genişmeleri %4 civarındadır. Düşey genişmeler incelendiğinde ise basınç miktarı arttıkça genişmenin azaldığı görülmüştür. 600 MPa için %4,3, 200 MPa için %5,4 düşey genişme görülmüştür (Çizelge 3.3). Bu beklenen bir sonuçtur. Aynı sonuç 50 devir sonunda da ortaya çıkmıştır. 200 ve 400 MPa altında basınçlandırılan örnekler 50 devir sonunda tamamen parçalanmış iken 600 MPa altında basınçlandırılan örnek pelet formunu korumaktadır. Radyal yönde %26,3, düşey yönde %71,5 genişme gerçekleşmiştir. Düşey yönde genişmenin daha yüksek olması ise presleme yönüyle açıklanabilir. Düşey yönde preslenen örneklerin genişme eğiliminin yine düşey yönde olması beklenir.

Peletlerin 40 döngü boyunca kararlılığı incelendiğinde depolama kapasitesinde 40 döngü sonunda bir değişim meydana gelmemiştir (Şekil 3.22). MgH_2 'nin en önemli avantajlarından biri de bu sonuçtur. Yüksek döngü kararlılığına sahip olması, uygulamalarda kullanımı açısından önemlidir. Teknolojik bir uygulama için malzemenin 1000 döngüye kadar incelenmesi gerekir. Literatürde yapılan çalışmalarda MgH_2 'ye metal oksit katkılamayla 1000 döngü boyunca hidrojen kapasitesi sadece %0,4 azalmıştır [61].

Yapısal analiz hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri elde edilmiştir. MgH_2 parçacıklarının soğurma-salma reaksiyonları öncesinde ve sonrasındaki yapısı SEM ile incelenmiş ve yapının reaksiyon sonrasında daha gözenekli bir yapı oluşturduğu anlaşılmıştır (Şekil 3.33). Bunun sebebi metalin hidrojen atomlarını soğurması ve salmasıyla yapının genişmesi ve daha gözenekli hale gelmesidir. SEM'de BSE ile yüzeyin kimyasal kompozisyonu incelendiğinde ENG tozunun, basınçlandırmayla radyal yönde levhalar oluşturduğu görülmüştür (Şekil 3.32). Basınç miktarı

arttıkça levhaların yönelimi daha düzenli ve radyal yönde gerçekleşmiştir. Bu davranış ısı iletkenliğinin iyileşmesinde rol oynar. 20 döngü sonunda pelet yüzeyine bakıldığında ise yüzey atomlarının çabucak oksitlendiği, fakat iç kısımlarda kalan atomlarda oksitlenmenin yüzeydeki kadar yüksek oranda gerçekleşmediği görülmüştür. Pelet oluşturmaya oksijene karşı reaktifliğin azaldığı sonucuna varılabilir.

Tüm bu sonuçların ışığında, yavaş H₂ depolama kinetiğine ve düşük ısı iletkenliğe sahip MgH₂'nin özelliklerinin; yüksek enerjili mekanik öğütme, katalizör ve ENG katkısı ile iyileştirildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre %5 TiO₂ ve % 5 ENG içeren MgH₂ peletler, saf MgH₂ pelete göre 2 kat daha hızlı hidrojen depolama kinetiğine ve 5 kat daha yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Çalışmada en yüksek reaksiyon hızı, 21 nm parçacık boyutuna sahip TiO₂ katalizörüyle gerçekleşmiştir. Peletlerin termokimyasal ısı depolama uygulamalarında kullanılması için; peletlerin hazırlanması dışında tank tasarımı, ısı transferi mekanizması gibi birçok parametre incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.PCAP.KG.OE/countries> (Eylül **2014**).
- [2] http://tr.wikipedia.org/wiki/K%C3%BCresel_%C4%B1s%C4%B1nma (Eylül **2014**).
- [3] K. Watkins, *Human Development Report*, UNDP, **2007**.
- [4] Claudio Corngale, Screening analysis of metal hydride based thermal energy storage systems for concentrating solar power plants,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 821-833, **2014**.
- [5] ARPA-E, *Financial assistance funding opportunity announcement U.S Department of Energy*, ARPA-E, **2011**.
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Andasol_Solar_Power_Station (Eylül **2014**).
- [7] Antoni Gil, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , no. 14, pp. 31-55, **2010**.
- [8] Wojciech Grochala, Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen, *Chemical Reviewers*, pp. 1283-1315, **2004**.
- [9] W. Oelerich, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 237–242, **2001**.
- [10] Gagik Barkhordarian, Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst, *Scripta Materialia*, pp. 213-217, **2003**.
- [11] V. Fuster, Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH₂-C and Mg-C composites, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9051-9061, **2011**.
- [12] http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/glo_2010.html (Eylül **2014**).
- [13] <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/top2010.tot>. (Eylül **2014**).
- [14] http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm. (Eylül **2014**).
- [15] A. Clerici, *World Energy Resources*, WORLD ENERGY COUNCIL, **2013**.
- [16] http://tr.wikipedia.org/wiki/N%C3%BCkleer_enerji. (Eylül **2014**).
- [17] EMSD, *Know More About Renewable Energy*, **2011**.
- [18] International Energy Agency, *World Energy Outlook*, **2012**.
- [19] R. Swain, Fuel Leak Simulation, *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, **2001**.

- [20] www.HydrogenAssociation.org (Eylül **2014**).
- [21] <http://www.americanelements.com/Hydrogen-Storage.html>. (Eylül **2014**).
- [22] http://www.zoz-gmbh.de/_ENGLISCH/content/view/150/168/lang,en/. (Eylül **2014**).
- [23] <https://solarenergy.com/power-panels/#prettyPhoto>. (Eylül **2014**).
- [24] J. Conti, *Annual Energy Outlook*, **2014**.
- [25] W. S. Keith Lovegrove, *Concentrating solar power technology*, Woodhead Publishing Limited, **2012**.
- [26] Google, *Heliostat Project Overview*, Google.org, **2013**.
- [27] Leonhard Grill, Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks, *Nature Nanotechnology*, pp. 687 - 691, **2007**.
- [28] Olli Ikkala, Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules, *Science*, pp. 2407-2409 , **2002**.
- [29] Fabian Pease, Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics, *Proceedings of the IEEE*, **2008**.
- [30] J. Bardeen, *Physical Review*, no. 74, p. 230, **1948**.
- [31] Herrmann U., Two-tank molten salt storage for parabolic, *Energy*, **2004**.
- [32] R. Pacheco JE, Overview of recent results of the solar two test and evaluations program, renewable and advanced energy systems for the 21st century, *ASME int. solar energy conf.*, **1999**.
- [33] Herrmann U., Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants, *Journal of Solar Energy Engineering*, **2002**.
- [34] <http://energy.gov/eere/sunshot/thermal-storage-rd-csp-systems>. (Eylül **2014**).
- [35] <http://www.torresolenergy.com/TORRESOL/gemasolar-plant/en>. (Eylül **2014**).
- [36] D. Biello, Molten salts can store the sun's heat during the day and provide power at night, *Scientific American*, **2009**.
- [37] J. Krane, Storage of thermal energy by change of phase, *EOLSS*, pp. 148-167, **2002**.
- [38] B. Wong, *Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power*, **2010**.
- [39] F. Yang, Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues, *International journal of hydrogen energy*, p. 3832–3840, **2010**.
- [40] G. Sandrock, Activation characteristics of chemically treated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 57–60, **1992**.

- [41] M. Gruen, A thermodynamic analysis of HYCSOS, a hydrogen conversion and storage system, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 303-310, **1978**.
- [42] B. Pangborn, *Hydrogen energy technology*, **1978**
- [43] A. Yamaguchi, Ternary Hydrides, *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, p. 333, **1994**.
- [44] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, WILEY, **2009**, p. 94.
- [45] R. Balasubramaniam, Hysteresis in metal–hydrogen systems, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 253–254, **1997**.
- [46] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, Wiley, **2009**.
- [47] V. Lototsky, Modelling of phase equilibria in metal–hydrogen systems, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 27-31, **2003**.
- [48] Pedersen, The storage of industrially pure hydrogen in magnesium, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 297-300, **1993**.
- [49] J. Song, Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 , *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 256-262, **2002**.
- [50] P. Spatz, Hydriding properties of $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Al})_2$ and $\text{Ce}(\text{Fe}, \text{Al})_2$ intermetallic compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 211-216, **1997**.
- [51] R.C. Bowman Jr., The effect of tin on the degradation of LaNi_5 –Sn metal hydrides during thermal cycling, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 185-192, **1995**.
- [52] H.Y. Tian, A synthesis method for cobalt doped carbon aerogels with high surface area and their hydrogen storage properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 13242-13246, **2010**.
- [53] B. Bogdanović, The development, testing and optimization of energy storage materials based on the MgH_2 –Mg system, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 575-589, **1993**.
- [54] T. Noritake, Charge density measurement in MgH_2 by synchrotron X-ray diffraction, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 84-86, **2003**.
- [55] R. Lide, *Physical constants of inorganic compounds*, **2006**.
- [56] Michael Felderhoff, High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 575-589, **1993**.
- [57] Zaluski L, Nanocrystalline metal hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 253–254, **1997**.

- [58] B. Bogdanović, S. Liao ve Schwickardi, Catalytic synthesis of magnesium hydride under mild conditions, *Chemistry International*, pp. 818-819, **1980**.
- [59] Zaluska A., Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 288, **1999**.
- [60] Grochala W., Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, *Chemical Review*, **2004**.
- [61] B. Dogan, Hydrogen storage tank systems and materials selection for transport applications, *ASME Conference*, **2006**.
- [62] Weast RC, *Handbook of chemistry and physics*, **1983**.
- [63] M. Klein AHP, Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**.
- [64] D. Mirabile Gattia, Gökhan Gizer, Effects of the compaction pressure and of the cycling process on kinetics and microstructure of compacted MgH₂-based mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9924-9930, **2014**.
- [65] Thakur Prasad Yadav, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 22-48, **2012**.
- [66] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, p. 60, **2001**.
- [67] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, p. 64, **2001**.
- [68] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, p. 68, **2001**.
- [69] T. Czujko, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, **2009**, p. 46.
- [70] A. Grzech, Hydrogen Storage in Porous Materials and Magnesium Hydrides, **2013**.
- [71] A. Weillie Zhou, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, **1948**.
- [72] E. Cosslett, *The Electron Microscope*, **1961**.
- [73] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 293-395, **1999**.
- [74] G. Cummings DL, Storage of hydrogen as metal hydrides, *Industrial&Engineering Chemistry*, p. 182–192, **1974**.
- [75] Chaise A., Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**.
- [76] H. Imamura, Carbon nanocomposites synthesized by high-energy

- mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage, *Acta Materialia*, p. 6407 – 6414, **2003**.
- [77] Paik, Evolution of microstructure in MgH₂ powder particles during high energy ball milling and hydrogen cycling, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 515–520, **2009**.
- [78] Z. Legawiec, Axial thermal effective conductivity in packed-bed catalytic tubular reactors, *Chemical Engineering Science*, pp. 1875-1882, **1996**.
- [79] Julian Jepsen, Compaction pressure influence on material properties and sorption behaviour of LiBH₄-MgH₂ composite, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 8357-8366, **2013**.
- [80] Carsten Pohlmann, Solid-state hydrogen storage in Hydralloyegraphite composites, *Journal of Power Sources*, pp. 97-105, **2013**.
- [81] A. Borgschulte, Hydrogen dissociation on oxide covered MgH₂ by catalytically active vacancies, *Applied Surface Science*, p. 2377–2384, **2008**.
- [82] K. Aguey-Zinsou, Effect of nanosized oxides on MgH₂ (de)hydriding kinetics, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 738–742, **2007**.
- [83] L. Lim, Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review, *Chemical Engineering Technology*, **2009**.
- [84] P. de Rango, Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**.
- [85] Jae-Hyeok Shim, Effective thermal conductivity of MgH₂ compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 349-355, **2014**.
- [86] I.P. Jain, Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 5133-5144, **2010**.
- [87] <http://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.PCAP.KG.OE/countries> (Eylül **2014**).
- [88] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Küreselısınma> (Eylül **2014**).

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gökhan GİZER
Doğum Yeri : Ağrı
Medeni Hali : Bekar
E-posta : gokhangizer@windowslive.com
Adres : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği SNTG lab.

Eğitim

Lise : Eryaman Süper Lisesi
Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans :
Doktora :

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, iyi düzeyde.

İş Deneyimi

Deneyim Alanları

Hidrojen depolama

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Daniele Mirabile Gattia, Gökhan Gizer, Amelia Montone, Effects of the and of the cycling process on kinetics and microstructure of MgH_2 based mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9924-9930, **2014**.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı

Toplantılar

Sözlü sunum: Gökhan Gizer, Şadan Özcan, Amelia Montone, Stuructural, kinetic and thermal properties of catalyzed and ENG doped magnesium hydride pellets, International Discussion on Hydrogen Energy IDHEA conference, **Mayıs 2014**

