

Hydrogen Storage Methods

¹Cihan Koşar 

¹ Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, Turkey
Corresponding author, e-mail: cihankosar@gmail.com

Submission Date: 17.05.2021

Acceptation Date: 07.07.2021

Abstract - With the developing technology, the energy need of the world is increasing day by day. Oil and natural gas reserves, which are widely used today, are running out with each passing day. In the next 35 years, it is estimated that oil will not meet the world's energy needs. Various researches are carried out to meet the increasing energy and fuel needs. Among these researches, the fuel with the highest potential to meet the energy needs of the world in the future is hydrogen. Because in fuel cell cells operating with hydrogen, unlike internal combustion engines, no carbon, nitrogen or sulfur oxide is released to the nature. This situation highlights hydrogen as the fuel of the future.

Keywords: Hydrogen, Hydrogen storage, Energy storage

Hidrojen Depolama Yöntemleri

Öz - Gelişen teknolojiyle birlikte dünyanın enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan petrol ve doğalgaz rezervleri her geçen gün tükenmektedir. Önümüzdeki 35 yıl içerisinde petrolün dünya enerji ihtiyacını karşılayamaz seviyeye gelmesi tahmin edilmektedir. Artan enerji ve yakıt ihtiyacının karşılanabilmesi için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar arasında gelecekte dünyanın enerji ihtiyacını karşılayabilme konusunda potansiyeli en yüksek olan yakıt hidrojenidir. Çünkü hidrojen ile çalışan yakıt pili hücrelerinde, içten yanmalı motorların aksine doğaya herhangi bir karbon, nitrojen veya sülfür oksit salınmamaktadır. Bu durum hidrojeni geleceğin yakıtı olarak öne çıkarmaktadır.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Hidrojen depolama, Enerji depolama

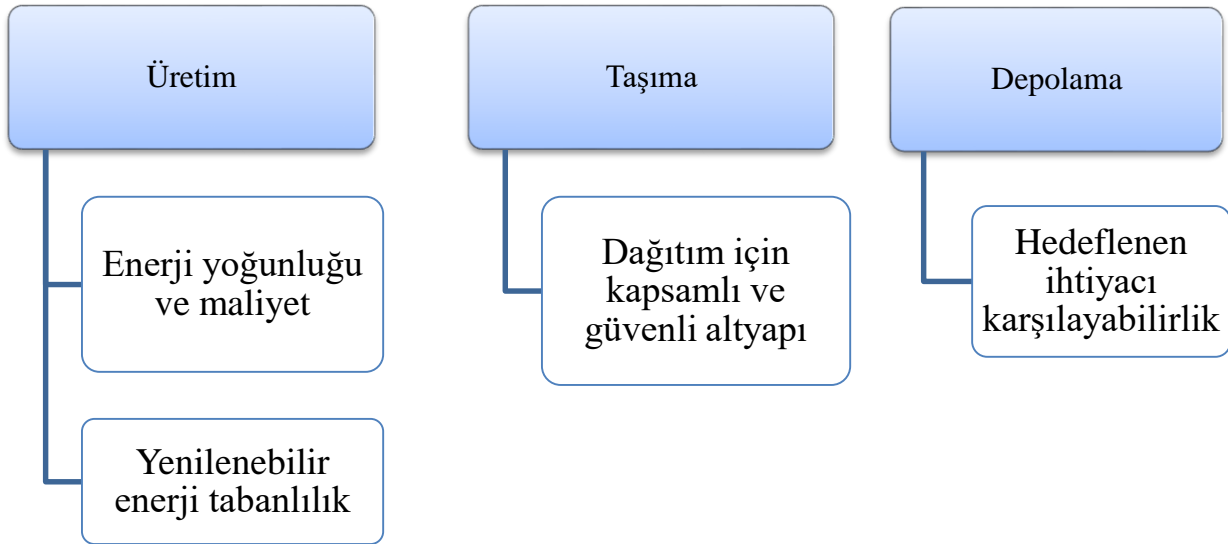
1. Giriş

Hidrojen, Yunanca su yapan anlamına gelen “İdrogono” kelimesinden türemiştir. Sembölü H ve atom sayısı 1 olan bir ametaldir. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı ve H₂ olarak bulunan bir gazdır. Hidrojen havadan 14,4 kat daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Hidrojen, bilinen evrenin kütlelerinin %75'ini oluşturur ve evrende en bol miktarda bulunan elementtir. Hidrojen, enerji verimliliği oldukça yüksek ve doğa dostu bir yakıt kaynağıdır.

2015 yılı itibariyle, dünyanın enerji ihtiyacının % 80'inden fazlası fosil yakıt kaynaklarından sağlanıyor. Fosil yakıtlar, ulaştırma sektöründeki aşırı kullanımı nedeniyle insanoğlunun dayandığı en kritik enerji kaynağıdır ve tahminlere göre yirmi birinci yüzyılın sonundan çok önce tükenmesi

beklenmektedir[1][2]. Bunun yanı sıra fosil yakıtların kullanımı kaynaklı hava kirliliği ve petrol sızıntıları gibi sorunlar ayrıca ele alınması gereken ciddi bir durumdur. Fosil yakıtların yanması doğaya karbon, nitrojen veya sülfür oksit salınımına ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Hava kirliliği tüm canlı yaşamı tehdit ettiği gibi özellikle yoğun nüfuslu bölgelerde insan sağlığını da tehdit etmektedir. Öte yandan, büyük ölçekli petrol sızıntıları, su yaşamında on yıllarca süren yıkıcı etkilere sebep olabilmektedir[3].

Hidrojen, petrolün yerini alacak güçlü adaylardan biri olarak kabul edilir. Hidrojen, petrol gibi bir enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen dünyada direkt olarak kullanılabilir halde bulunmaz, ancak başka kaynaklar kullanılarak üretilir. Şu anda, hidrojenin önemli bir kısmı metandan buhar metan reformu (SMR) işlemi yoluyla üretilmektedir. Hidrojen üretiminin diğer yöntemlerinden biri su elektrolizidir. Hidrojen üretildikten sonra, son kullanıcıya veya dağıtım tesisine taşınması gerekir ve son olarak hidrojenin daha sonra kullanılmak üzere depolanması gerekir. Bu üç aşama - hidrojenin üretimi, taşınması ve depolanması - hep birlikte hidrojen ekonomisi(**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**) olarak adlandırılır[4].



Şekil 1. Hidrojen Ekonomisi[4]

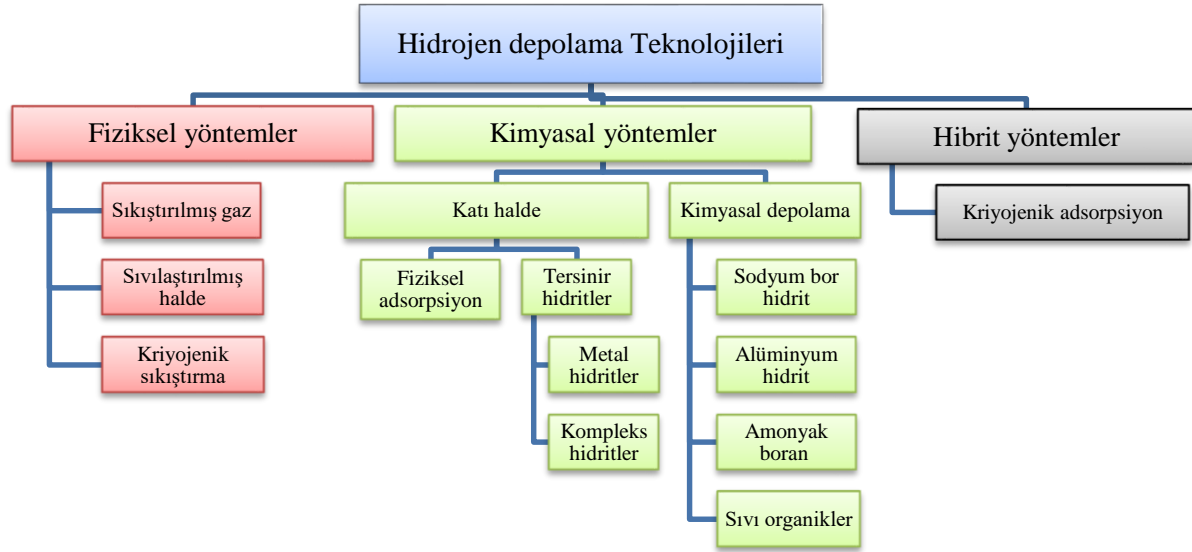
Kütle bazında hidrojen, benzinin enerji içeriğinin yaklaşık üç katına sahiptir. Hidrojen 120 MJ/kg, iken benzin 44 MJ/kg enerji içeriğine sahiptir. Hacim bazında ise durum tersinedir; sıvı hidrojenin yoğunluğu 8 MJ/L iken benzinin yoğunluğu 32 MJ/L'dir.

Hidrojen, günümüzde en verimli (% 83) ve uygun maliyetli (0.75 \$/kg hidrojen) seçenek olan SMR işlemi ile üretilmektedir. Diğer bir hidrojen üretim yöntemi olan yenilenebilir enerji tabanlı üretim yöntemi fotokatalitik su ayırma % 10-14 verimliliğe sahiptir ve 4,98 \$/kg hidrojen maliyeti ile henüz SMR ile rekabet edebilir durumda değildir[5]. Hidrojenin taşınması kapsamlı bir dağıtım ağı gerektirir. Hidrojen, boru hatları, tüp römorkları, gaz formunda silindirler ile ve sıvı formda kriyojenik tanklarla taşınabilir. Hidrojen yüksek enerji kapasitesine sahip olmasına karşın düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Sıkıştırma ve sıvılaştırma enerji yoğunluğunu artırabilir, fakat bu işlem oldukça maliyetlidir[6]. Hidrojenin ucuz ve güvenli şekilde depolanması günümüzün önemli bir sorunudur. Özellikle yakıt pili ile çalışan elektrikli araçlarda hidrojenin depo edilmesi oldukça zordur. Günümüz itibariyle, DOE(U.S. Department of Energy) 2020 hedeflerini[7] karşılayabilecek bir hidrojen depolama teknolojisi yoktur.

Hidrojen depolama teknolojileri, sıkıştırılmış hidrojen depolama, sıvılaştırılmış hidrojen depolama, katı hal hidrojen depolama ve kimyasal hidrojen depolama olarak gruplandırılabilir. Bu yöntemler arasında sıkıştırılmış hidrojen depolama teknolojisi en efektif teknolojidir[4].

2. Malzeme ve Yöntem

Mevcut yakıtlar içerisinde kalorisi en yüksek yakıt olan hidrojendir. Hidrojenin hafif bir element olması ve 1 gram hidrojen gazının normal atmosfer basıncında yaklaşık 11 litrelik bir hacim kaplaması hidrojen depolamanın zorluğunu arttırmaktadır[8]. Günümüzde yüksek miktarlarda hidrojen depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojen depolama çalışmalarının önemini arttırmaktadır. Çeşitli hidrojen depolama teknolojileri **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** de verilmiştir.



Hidrojenin depolama yöntemlerine göre enerji yoğunlukları değişkenlik göstermektedir. Farklı

Şekil 2 Hidrojen depolama teknolojileri[4]

depolama şekillerine göre depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları Tablo 1. ' de verilmiştir. Görüldüğü üzere birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hibrit depolama yöntemi diğer yöntemlere oranla oldukça üstündür.

Tablo 1. Hidrojen depolama teknolojilerin güncel durumları[9]

Depolama Türü	Depolama Şekli	Gravimetrik Kapasite (wt.%)	Volumetrik kapasite (g/L)
Fiziksel	Sıkıştırılmış (350bar)	2,8 - 3,8	16 - 18
	Sıkıştırılmış (700bar)	2,6 - 4,4	19 - 25
	Sıvı	4,8 - 6,8	31 - 39
Kimyasal	Kompleks hidrit	1,9 - 2,5	16 - 28
	Karbon(poroz)	2,9 - 3,1	13 - 15
	Kimyasal hidrit	2,6 - 3,5	22 - 29
Hibrit	Kriyojenik Sıkıştırılmış	5,0 - 5,8	28 - 38
Hedef	2020	5,2	40
	Nihai	7	70

2.1.Fiziksel Hidrojen Depolama Yöntemleri

2.1.1. Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama

Hidrojen gazının 1 gramı atmosferik basınç altında 11 litre hacim kaplamaktadır. Bu sebepten dolayı hidrojeni gaz olarak depolamak çok büyük hacimler ve basınçlar gerektirmektedir. Hidrojen, genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır(bu basınç değeri 600-700 bar'a kadar çıkabilir). Hidrojen çok hafif olduğundan dolayı hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşüktür. Bunun haricinde, yüksek basınç nedeniyle depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu durum, hidrojenin taşınmasını olumsuz etkilediği gibi hidrojenden alınacak olan verimi de düşürmektedir. [8][10]. Çelik tanklar kullanılarak elde edilebilen gravimetrik yoğunluk % 1,5 civarındadır. Hacimsel yoğunluk ise 10–12 kg / m³ tür[11]. Kompozit tanklar ile bu oranlar Tablo 1'de belirtilen seviyelere çıkarılmaktadır.

Hidrojen yakıtlı araç, benzinli / dizel motorlu araçlarda olduğu gibi 500 km menzile sahip olmalıdır. Bu menzile ulaşabilmek için, araç boyutuna bağlı olarak tank içerisinde 4-7 kg hidrojen depolanması gerekir. Sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolama yöntemi şu ana kadar otomotiv endüstrisi tarafından ticari olarak benimsenen tek yöntemdir[12].

Sıkıştırılmış gaz halindeki hidrojen depolamanın dezavantajlarından biri, sıkıştırma işi sırasında harcanan enerjidir. Hidrojeni 35 MPa' da depolamak için hidrojenin %12'si harcanır. 70 MPa' lık tanklarda bu oran %15' e kadar çıkmaktadır. Sıkıştırma esnasında, sıcaklığı ve basıncı güvenli seviyelerde tutmak ve mümkün olduğunca çok hidrojen depolamak için hidrojen tankının soğutulması gerekir. Soğutma işlemi de enerji sarfiyatını artıracaktır. Hem sıkıştırma hem de soğutmanın enerji sarfiyatı dikkate alındığında, sıkıştırma maliyetinin hidrojen sıvılaştırma maliyetinden daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir[4][13].

2.1.2. Sıvılaştırılmış Halde Depolama

Diğer fiziksel depolama yöntemi, sıvılaştırılmış hidrojen depolamadır. Tablo 1'de gösterildiği gibi, sıkıştırılmış gaz halinde depolamaya kıyasla bu yöntem kullanılarak yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluk elde edilebilir. Sıvılaştırılmış hidrojen depolama tankı basıncı, sıkıştırılmış hidrojen depolamaya kıyasla çok daha düşüktür (<1 MPa). Bu da sıkıştırılmış hidrojen depolamada kullanılan karbon fiber takviyeli kompozit tank maliyetini ortadan kaldırır. Öte yandan, sıvılaştırma için gerekli enerji ve kaynama kayıpları bu depolama yönteminin dezavantajlarıdır[4].

Sıvı hidrojen 71 kg/m³ yoğunluğa sahiptir. Hidrojeni sıvı hale getirip depolayabilmek için -253°C' ye soğutmak gerekir. Mevcut teknolojiyle hidrojeni -253°C' ye soğutup depolamak oldukça maliyetli ve uzun zaman almaktadır. Ayrıca sıvı depolarının çok iyi ısı yalıtımına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır. Sıvı hidrojen günümüzde uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında kullanılmaktadır.[8]

2.1.3. Kriyojenik Sıkıştırma ile Hidrojen Depolama (Cryo-Compressed)

Kriyojenik sıkıştırılmış hidrojen depolaması, hidrojeni yüksek basınçlarda ve kriyojenik sıcaklıklarda (yani -140°C ve altı sıcaklıklar) depolamaya dayanır. Bu yöntem, sıkıştırılmış gaz ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama teknolojilerinin en kritik dezavantajlarının üstesinden gelir. Sıkıştırılmış hidrojen depolamasının eksikliklerinden biri, yüksek basınçlarda (yani 70 MPa) bile hidrojenin düşük gravimetrik ve hacimsel yoğunluğudur.

Sıvılaştırılmış hidrojen depolaması düşünüldüğünde, hidrojenin kaynama kaybı da önemli bir konudur. Sıvı hidrojen tankları düşük basınçlı tanklardır ve maksimum çalışma basıncı 1 MPa civarındadır; dolayısıyla, sıvı hidrojen tanklarının en fazla birkaç günlük bir uyku süresi vardır. Yüksek basınç kabiliyetine sahip kriyojenik tanklar kullanılarak uyku süresi önemli ölçüde artırılabilir[14].

Kriyojenik basınçlı tank tasarımında iç kap, tipik olarak sıkıştırılmış gazların depolanması için kullanılan, alüminyum astarlı, karbon elyafla sarılmış bir basınçlı kaptır. Bu kap, kaba ısı transferini en aza indiren ve paslanmaz çelikten bir dış kılıfla dolu bir vakum boşluğu ile çevrilidir. Dış tank 129 cm uzunluğunda ve 58 cm çapındadır.[14] Kriyojenik sıkıştırımlı hidrojen depolaması, mevcut yöntemler arasında en yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluğa sahiptir(bkz. Tablo 1). Buna ek olarak, sıvılaştırılmış hidrojen depolamasının önemli bir eksikliği olan kaynama kayıplarını önemli ölçüde azaltır. Bu nedenle kriyojenik sıkıştırımlı hidrojen depolama, gelecek vaat eden bir hidrojen depolama teknolojisi olarak kabul edilir[4].

2.2. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemleri

2.2.1. Katı Halde Hidrojen Depolama

Katı halde hidrojen depolama yöntemleri, hidrojen ile depolama malzemesi arasındaki etkileşimin gücüne, yani tersinir hidrüllere (güçlü etkileşimlere dayalı) ve fiziksel adsorpsiyon malzemelerine (zayıf etkileşimlere dayalı) dayalı olarak ikiye ayrılabilir. Ayrıca tersinir hidritler kendi aralarında metal hidritler ve kompleks hidritler olarak ikiye ayrılabilir.

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi bazı kaynaklarda karbon nanotüplerde hidrojen depolama olarak anılmaktadır. Poroz malzemeler, düzenli (yani zeolitler) ve amorf (yani aktif karbon) yapıları sahip çok çeşitli organik ve inorganik malzemelerdir. Poroz malzemeler, tersinirlik, ümit verici gravimetrik depolama kapasitesi ve hızlı soğurma kinetikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Hidrojenin fiziksel adsorpsiyon ile depolanması olayı, zayıf van der Waals kuvvetlerine dayanan adsorpsiyon yoluyla poroz malzeme yüzeyiyle etkileşimi sonucu depolanması şeklinde olur. Gözenekli malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli parametreler yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve adsorpsiyon entalpisidir[4].

Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon, karbon nanofiberler ve karbon nanotüpler şeklinde yapılabilmektedir. Aktif karbon, oldukça yüksek gözenek yapısına sahip karbonlu malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Hidrojen, yüksek gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerde depolama için yüksek basınç gereklidir.

Karbon nanofiberler, belirli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmaktadır. Boyları 5-100 µm ve çapları 5-500 nm arasında değişmektedir. Karbon nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerin kapiler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmektedir[15].

Metal Hidritler

Metal hidritler, hidrojen molekülünün metal yüzey üzerinde ayrışması ve ardından hidrojen atomlarının kristal kafese göç etmesi ile oluşur[16]. Metal hidritlerin başlıca dezavantajları, düşük gravimetrik yoğunlukları, yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Metal hidritler arasında MgH_2 , yüksek gravimetrik kapasitesinden (ağırlıkça% 7,6) dolayı büyük ilgi görmüştür. MgH_2 'deki kimyasal bağ hem iyonik hem de kovalent karakter gösterir. Bu nedenle, MgH_2 oldukça yüksek bir çalışma sıcaklığına sahiptir (bkz. Tablo 2) [17].

Metaller	Hidritler	Kapasite (wt.%)	1 bar H ₂ için sıcaklık (°C)
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,37	12
FeTi	FeTiH ₂	1,89	-8
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	255
ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₂	1,77	440
Mg	MgH ₂	7,60	279

Tablo 2 En çok çalışılan metal hidritlerin bazı özellikleri[18]

Kompleks Hidritler

Kompleks hidritler(alanatlar), yüksek hidrojen içeriklerine rağmen geri dönüşümlü olmadıkları düşünüldüğünden hidrojen depolaması için kullanılmamıştır. 1997'de Bogdanovic ve Schwickardı'nın keşfi NaAlH₄'ün geçiş metali bazlı katalizörlerin eklenmesiyle dehidre edilebilir olduğunu keşfetmişlerdir. Borohidritler, Li-N tabanlı ve magnezyum bazlı nanokompozitler, hidrojen depolama araştırmalarının en aktif alanıdır[4]. Özellikle son 10 yıldır depolama kapasitelerinin yüksek olması sebebi ile alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrit üzerinde yoğunlaşmakla beraber Na₂LiAlH₆ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalarda da mevcuttur[19].

2.2.2. Kimyasal Olarak Hidrojen Depolama

Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri sodyum borohidrit(NaBH₄), alüminyum hidrit(AlH₃), amonyak boran(NH₃ - BH₃) ve sıvı organikler olarak dört kısma ayrılabilir. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri katı halde depolama yöntemlerinin aksine tersinir değildir.

Sodyum Borohidrit

Sodyum borohidrit (NaBH₄), hidroliz reaksiyonu yoluyla hidrojeni serbest bırakır. Reaksiyonda görüldüğü gibi hidrojenin yarısı sudan gelir:



NaBH₄, ağırlıkça ve hacimce yüksek seviyede hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Tablo 3'te ağırlıkça depolama yöntemleri ve hacimsel depolama verimi açısından NaBH₄, sıvı H₂ ve sıkıştırılmış H₂ karşılaştırılmaktadır. NaBH₄'ün diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 3 H₂ hacimsel depolama verimliliği karşılaştırılması[20].

Depolama Metodu	Depolama Özellikleri	Hacimsel Depolama Verimi
NaBH ₄	Ağırlıkça %30'luk çözelti	~ 63 g H ₂ /L
Sıvı H ₂	Kriyojenik	~ 71 g H ₂ /L
Sıkıştırılmış H ₂	5000 psi	~ 23 g H ₂ /L
	10000 psi	~ 39 g H ₂ /L

NaBH_4 teorik olarak ağırlıkça % 10,8 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Pratikte ağırlıkça % 2,9–7,5 arasında olduğu bilinmektedir. $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemiyle ilişkili iki ana sorun vardır Birincisi, NaBH_4 ve NaBO_2 'nin sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı depolanacak fazla su miktarıdır. İkincisi ise, yavaş reaksiyon hızıdır[21].

Alüminyum Hidrit

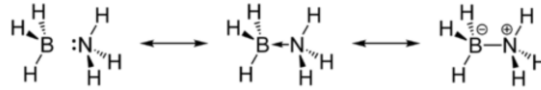
Alüminyum hidrit, hidrojen yakıtlı araçlarda hidrojenin depolanması için tartışılmıştır. 148g/L'ye karşılık gelen AlH_3 , ağırlıkça %10'a kadar hidrojen içerir. Ancak, AlH_3 geri dönüşümlü bir hidrojen depolayıcısı değildir[22]. AlH_3 az miktarda ısı girişi ($\sim 7 \text{ kJ / mol}$) ile aşağıdaki endotermik reaksiyona göre hidrojen salgılar:



AlH_3 'ün ana sorunu rejenerasyondur. AlH_3 'ün doğrudan rejenerasyonu oda sıcaklığında ciddi basınçlar ($\sim 700 \text{ MPa}$) gerektirir[23].

Amonyak Boran

Amonyak boran (AB), yanıcı olmayan ve patlayıcı olmayan beyaz katı bir kristaldir. AB Kütlece %19,6 hidrojen içermektedir. Suda çözünürlüğü yüksektir ve sulu çözeltilerde uzun süre kararlıdır. Toksik olmaması ve molekül ağırlığının ($30,87\text{g/mol}$) düşük olmasından dolayı katı hidrojen depolama malzemesi olarak tercih edilmiştir. Oda sıcaklığında uygun katalizör ile 1mol AB'den 3mol $\text{H}_2(\text{g})$ açığa çıkar. AB'den hidrojen farklı yöntemlerle açığa çıkarılabilir. Bun yöntemler; termoliz, dehidrojenlenme ve solvoliz (hidroliz ve metanoliz) yöntemleridir[24][25].



Şekil 3 Amonyak boran kompleksinin molekül yapısı[24]

Sıvı Organikler

Hidrojeni ortam koşullarında depolamak için başka bir yöntem Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılarıdır (LOHC). Bir hidrojen taşıyıcı olarak katı yerine sıvı kullanımının önemli avantajları vardır. Birincisi, mevcut altyapıları kullanarak son kullanıcılara kolaylıkla ulaştırılabilmesidir. İkincisi, gereken miktar kadar ısıtılıp reaksiyon odasına pompalanabilmesidir. Bu şekilde, hidrojen depolama malzemesinin tamamını ısıtmaya gerek kalmaz.

Tipik bir LOHC teorik olarak ağırlıkça % 6-8 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Düşük depolama kapasitesi nedeniyle LOHC hidrojen depolama için nispeten daha az çalışılmış bir alandır[4]. Bir LOHC içindeki hidrojenin depolanması genel olarak karbon çift bağlarının tersine çevrilebilir hidrojenasyonuna ve dehidrojenasyonuna dayanır. Hidrojenasyon işlemi sırasında çift sınırlar hidrojen ile doyurulur. Bu süreç ekzotermiktir. Ayrıca yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşmektedir. Dehidrojenasyon işlemi ise tam tersi ve endotermik reaksiyondur[26].

2.3.Hibrit Yöntemler

2.3.1. Kriyojenik Adsorpsiyon

Kriyojenik adsorpsiyon, hem fiziksel hem kimyasal bir yöntemdir[4]. Kriyojenik adsorpsiyonlu hidrojen depolama, hidrojeni poroz bir materyalde kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında depolama prensibine dayanır. Sistemin hidrojen depolama kapasitesi, gözenekli malzemenin adsorpsiyon kabiliyetine bağlıdır. Bunun yanında yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorpsiyon ısısı, kriyojenik adsorpsiyon sistemlerinin depolama kapasitesini maksimize etmek için belirleyici faktörlerdir[27].

3. Sonuç

Tüm bu uygulamalarda hidrojenin verimli, kolay ve güvenilir şekilde depolanması büyük önem taşımaktadır. Hidrojen üretiminin mevcut koşullarda pahalı olması, depolama maliyetlerinin düşük olmasını gerektirmektedir. Mevcut alternatiflerin fiziksel veya kimyasal yöntemlerden hangi yönde gelişeceği her bir yöntemde oluşacak teknolojik gelişmelere bağlı olarak, maliyet ve kapasite temelli, şekillenmesi beklenmektedir.

Hidrojen depolama yöntemlerinde ABD Enerji Bakanlığı(DOE)'nin hedefleri şu şekildedir.

1.5 kWh/kg sistem (4.5 wt.% hidrojen)

1.0 kWh/L sistem (0.030 kg hidrojen/L)

\$10/kWh (\$333/kg depolanmış hidrojen kapasitesi)

Hidrojenin gaz veya sıvı olarak depolanması, taşınması veya kullanımını mümkünse olsa da gaz fazında depolama çok büyük hacimler gerektirmektedir. Sıkıştırma nedeniyle depolanan hidrojen enerjisinin % 15'ine kadarı sıkıştırma için harcanır. Ayrıca yüksek basınçlı depolama tankına ihtiyaç duyulur ve bu tanklar çok maliyetli olan dokuma karbon nanoliflerden imal edilmektedir. Bu da hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının düşünüldüğü cihaz ve taşıtların anormal ölçülerde olmasına yol açmaktadır.

Sıvı olarak depolama hem çok yüksek basınç hem de yüksek maliyet ortaya çıkarmaktadır. Depolanan hidrojen enerjisinin % 30'u sıvılaştırma için harcanır. Çevreden ısı geçişini en aza indirmek için sıvı hidrojen tankı çok iyi yalıtılmalıdır.

Katı hal hidrojen depolama yöntemlerinin hidrojen depolama kapasitesi diğer depolama yöntemlerine kıyasla nispeten düşük kalmaktadır.

Tüm bu yöntemlere oranla hibrit hidrojen depolama yöntemleri en verimli depolama yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. ABD Enerji Bakanlığı(DOE)'nin 2020 hedeflerine en yakın hidrojen depolama teknolojisi hibrit hidrojen depolama yöntemidir. Hibrit hidrojen depolama yöntemleri, her bir yöntemin ayrı ayrı eksikliklerinin üstesinden gelmek üzere tasarlanmaktadır. Bu sebepten dolayı hibrit hidrojen depolama teknolojilerinin önümüzdeki yıllarda daha da gelişmesi beklenmektedir.

Referanslar

- [1] R. P. Oliveira, N. R. Singh, F. Ribeiro, W. N. Delgass, and R. Agrawal, "Sustainable fuel for the Brazilian transportation sector," *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.*, vol. 2007, 2008.
- [2] R. A. Kerr, "Peak oil production may already be here," *Science (80-.)*, vol. 331, no. 6024, pp. 1510–1511, 2011, doi: 10.1126/science.331.6024.1510.
- [3] I. A. Mendelssohn *et al.*, "Oil impacts on coastal wetlands: Implications for the Mississippi River delta ecosystem after the deepwater horizon oil spill," *Bioscience*, vol. 62, no. 6, pp. 562–574, 2012, doi: 10.1525/bio.2012.62.6.7.
- [4] D. E. Demirocak, "Hydrogen Storage Technologies," *Nanostructured Mater. Next-Generation Energy Storage Convers. Hydrog. Prod. Storage, Util.*, pp. 117–142, 2017, doi: 10.1007/978-3-662-53514-1.
- [5] H. F. Abbas and W. M. A. Wan Daud, "Hydrogen production by methane decomposition: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1160–1190, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [6] R. Gerboni and E. Salvador, "Hydrogen transportation systems: Elements of risk analysis," *Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 2223–2229, 2009, doi: 10.1016/j.energy.2008.12.018.
- [7] "DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles." [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. [Accessed: 08-Nov-2020].
- [8] P. Sabaz, "Hidrojen depolama için mandalina kabuğundan aktif karbon üretimi," 2018.
- [9] "Status of hydrogen storage technologies." [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/status-hydrogen-storage-technologies>. [Accessed: 08-Nov-2020].
- [10] I. Ar, M. cengi. Taplamacıoğlu, and F. Ar, "Hidrojen Depolama Amacıyla Kimyasal Yöntemle Metal Hidrat Sentezi," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [11] B. P. Tarasov, M. V. Lototskii, and V. A. Yartys', "Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 77, no. 4, pp. 694–711, 2007, doi: 10.1134/S1070363207040329.
- [12] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, and I. Manners, "B–N compounds for chemical hydrogen storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 279–293, 2009, doi: 10.1039/b800312m.
- [13] L. Zhou, "Progress and problems in hydrogen storage methods," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 395–408, 2005, doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005.
- [14] S. M. Aceves *et al.*, "High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1219–1226, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.069.
- [15] A. Şenyer, "Metal katkılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu," 2013.
- [16] D. Chandra, J. J. Reilly, and R. Chellappa, "Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art," no. February, 2006.
- [17] T. Noritake *et al.*, "Chemical bonding of hydrogen in MgH₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 11, pp. 2008–2010, 2002, doi: 10.1063/1.1506007.
- [18] G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, and S. Lo Russo, "The problem of solid state hydrogen storage," *Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 2087–2091, 2009, doi: 10.1016/j.energy.2008.08.027.

- [19] M. Güvendiren and T. Öztürk, “Enerji kaynağı olarak hidrojen ve hidrojen depolama.”
- [20] A. Yılmaz and S. Şevik, “Sodyum Borhidrür (NaBH_4) Destekli Bir Hidrojen / Hava PEM Yakıt Hücresi İle Elektrik Üretiminin Deneysel Analizi,” vol. 7, no. 2, pp. 216–227, 2017.
- [21] U. B. Demirci, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, and P. Miele, “Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator : Issues , State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell,” no. 3, pp. 335–350, 2010, doi: 10.1002/fuce.200800171.
- [22] J. Graetz, J. Reilly, G. Sandrock, J. Johnson, W. M. Zhou, and J. Wegrzyn, “Aluminum Hydride, AlH_3 , As a Hydrogen Storage Compound,” 2006.
- [23] J. Graetz, “2009 Renewable Energy issue energy research New approaches to hydrogen storage,” no. 1, 2009, doi: 10.1039/b718842k.
- [24] K. Güngörmez, “Amonyak Boran’ın dehidrojenlenmesi için oldukça aktif ve ekonomik bir katalizör olarak indirgenmiş grafen oksit desteklenmiş Cu_3Pd alaşım nanopartikülleri,” 2015.
- [25] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, and I. Manners, “Ammonia-Borane and related compounds as dihydrogen sources,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 7, pp. 4079–4124, 2010, doi: 10.1021/cr100088b.
- [26] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, “Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6631–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- [27] H. Frost, T. Düren, and R. Q. Snurr, “Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 19, pp. 9565–9570, 2006, doi: 10.1021/jp060433+.