

Hidrojen Depolanmasında Nanoteknoloji ve Karbon Nanotüpler

Yrd. Doç. Dr. Cem Özdoğan
Çankaya Üniversitesi
Bilgisayar Mühendisliği

HİDROJEN ENERJİSİ EĞİTİM PROGRAMI 2
02/06/2007

Icerik

- Hidrojen

- **Üretim**

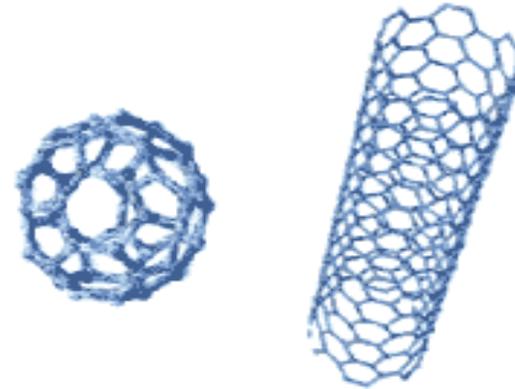
- *Depolama*

- *Taşıma*

- *Nanoteknoloji*

- *Karbon Nanotüpler*

- *Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması*

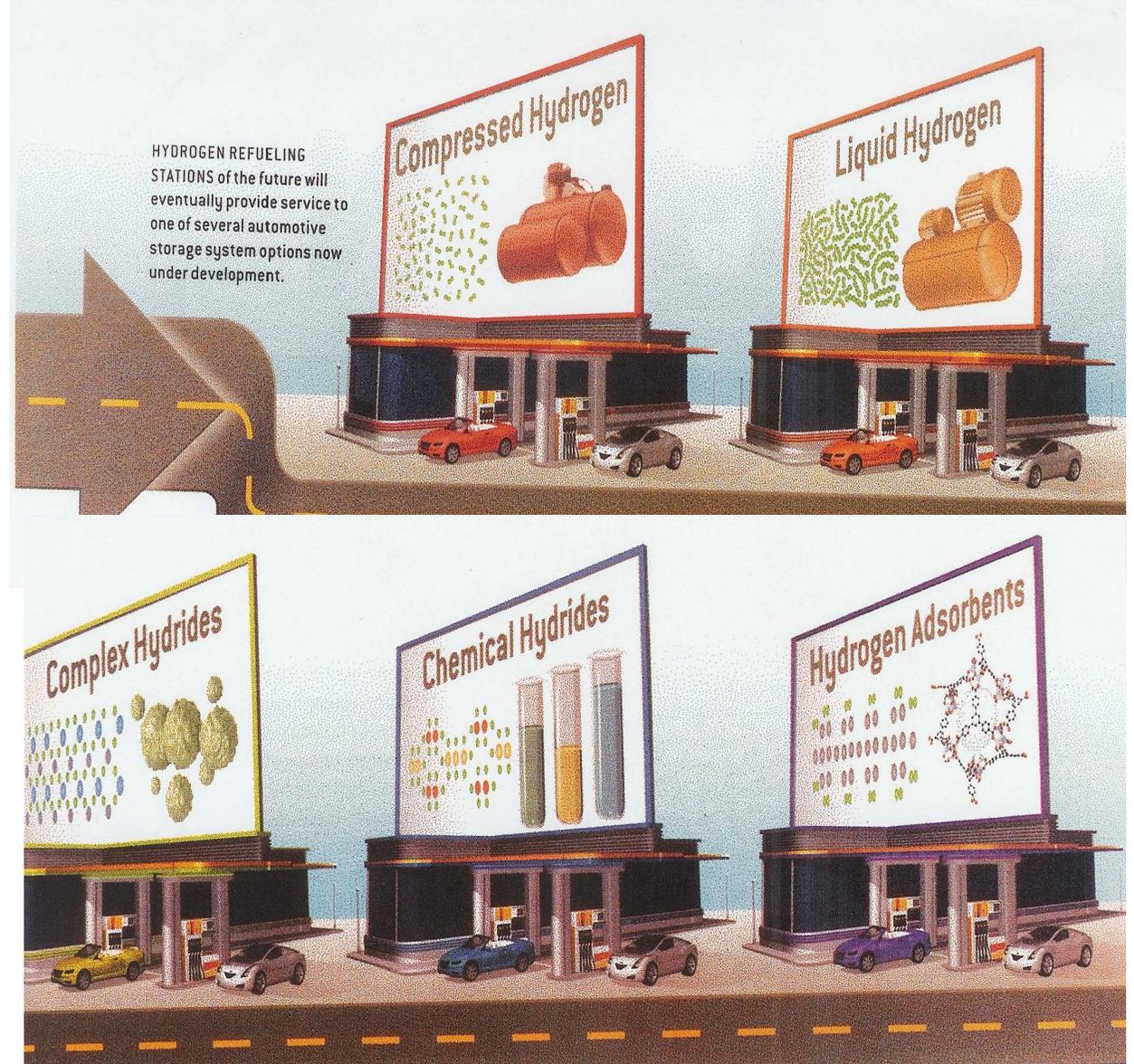


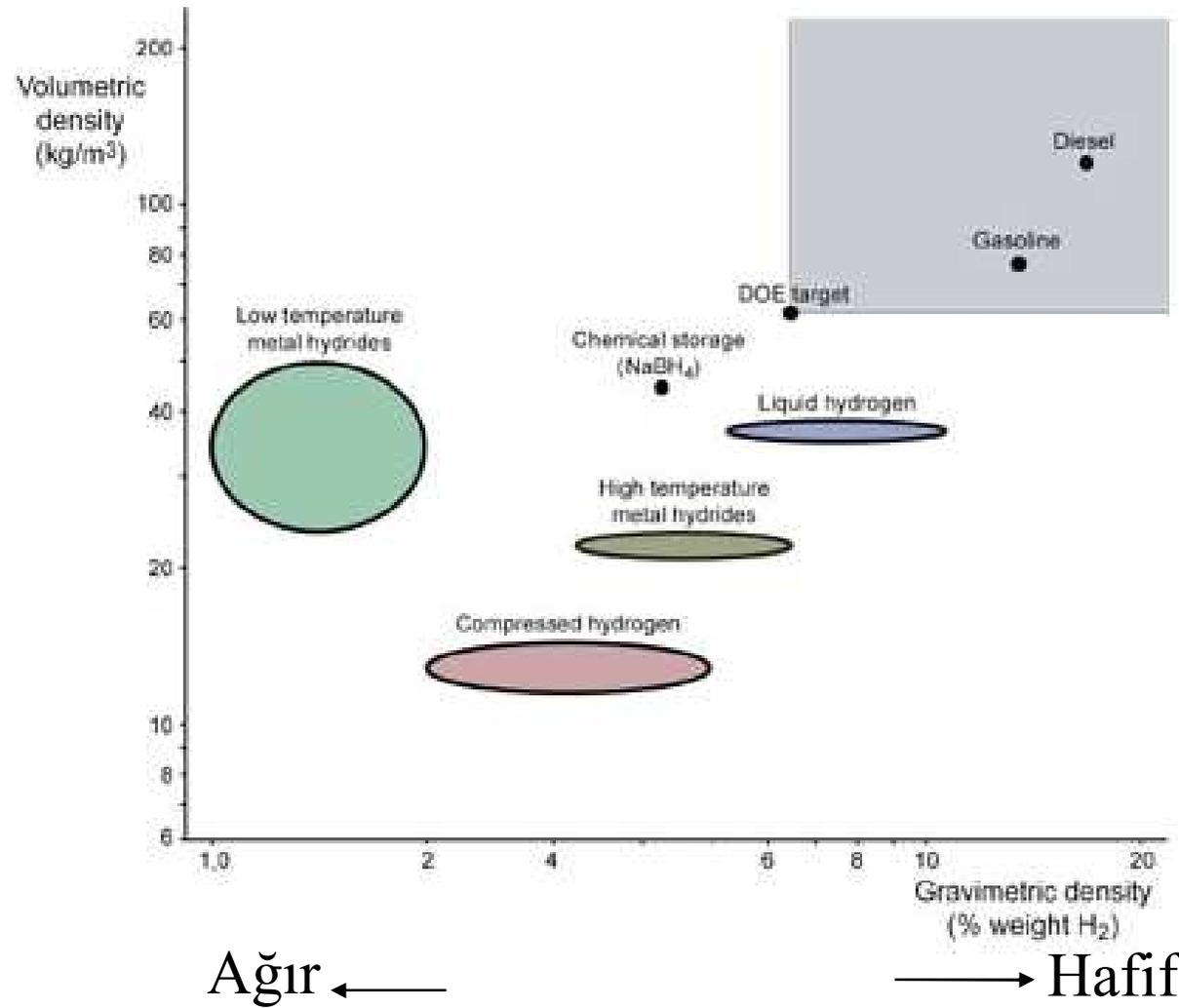
Hidrojen

- Birim ağırlık başına en fazla kimyasal enerjiye sahip (Isıl değeri 119,90 - 141,9 MJ/kg; benzinden üç kez daha)
- Enerjiye dönüşümünde zararlı emisyon üretmiyor
- En hafif element --> taşıma ve depolama --> teknolojik engeller. Kısa dönemde en uygulanabilir olan iki yöntem:
 - *Sıkıştırılmış gaz*: Gaz fazında depolanması 200 ~ 700 bar gibi yüksek basınçlarda çelik tüpler içinde
 - *Kriyojenik (dondurulmuş)*: Sıvı olarak tanklarda depolanabilmesi için -253°C sıcaklığa kadar soğutulması gerekmekte

Hidrojen Depolama Yöntemleri

- Sıkıştırılmış gaz
- Karyojenik sıvı
- Metal hidrür
- Kimyasal hidrür
- Karbon adsorpsiyonu
- Cam mikrokürecikler





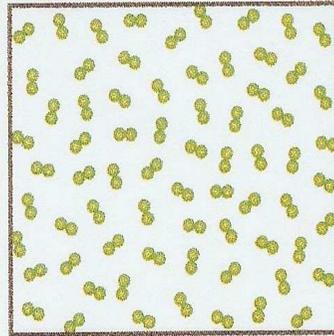
DOE target:

- Depolanmış hidrojenin ağırlığının toplam ağırlığa oranı % 6,5 (Gravimetric density) ve %63 kg H₂/m³ (Volumetric density)
- Bu sağlanabilirse 3.1 kg hidrojen ile 500 km sürüş mesafesi

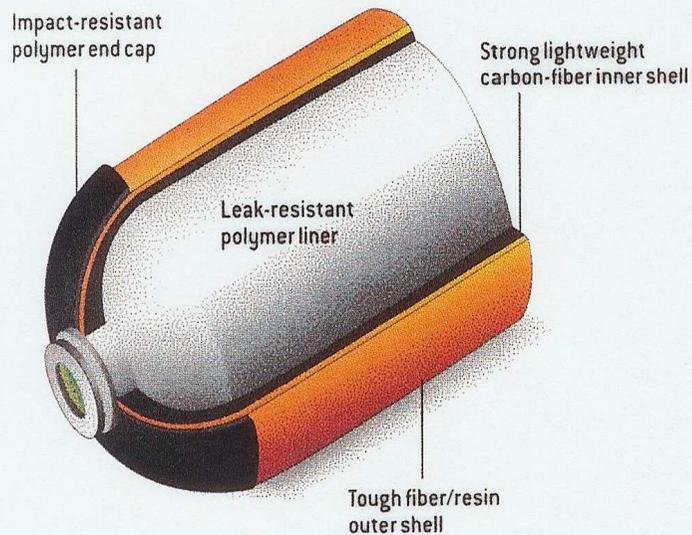
COMPRESSED HYDROGEN

Lightweight but strong, high-pressure cylinders that resemble diving tanks store the compressed gas at 5,000 and 10,000 pounds per square inch.

STORAGE DENSITY



● Hydrogen



Pros

Low weight

Cons

High volume; requires high-pressure compression and refueling

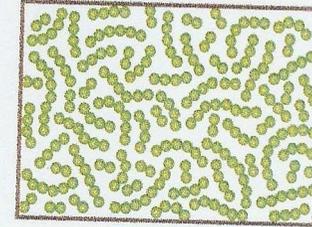
Status

Available

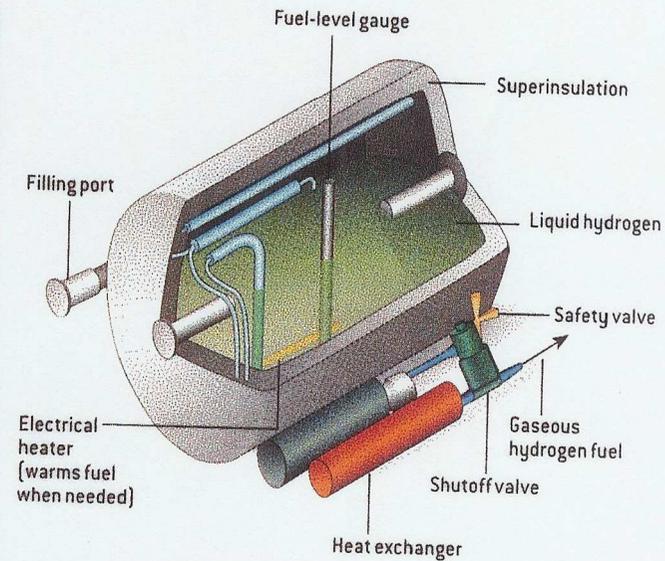
LIQUID HYDROGEN

Cooled to -253 degrees Celsius, hydrogen condenses and liquefies. Considerable amounts of insulation and ancillary equipment are required to maintain this low temperature.

STORAGE DENSITY



● Hydrogen



Pros

Low weight and volume

Cons

Continual loss because of boil-off; energy penalty to liquefy hydrogen

Status

Available

COMPLEX HYDRIDES

Combining hydrogen chemically with metals and other substances produces metal hydrides (*below*) and complex hydrides (*right*). Heat liberates the fuel from these compounds when needed.

STORAGE DENSITY



COMPLEX HYDRIDE

- Hydrogen
- Metal atom
- Additive



Pros

Low volume; potential for recharging onboard; potential for moderate to low-pressure operation

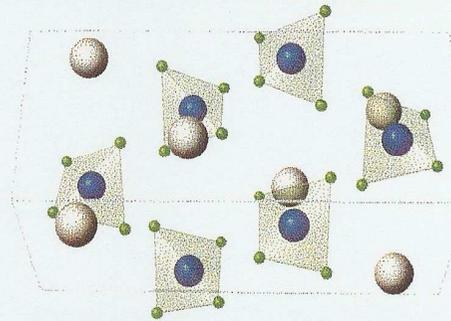
Cons

High weight; high temperatures required; insufficient fuel flow

Status

In development

- Hydrogen
- Sodium
- Aluminum

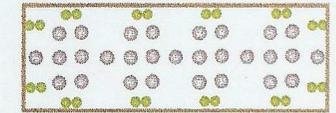


SODIUM ALUMINUM HYDRIDE (example of complex hydride)

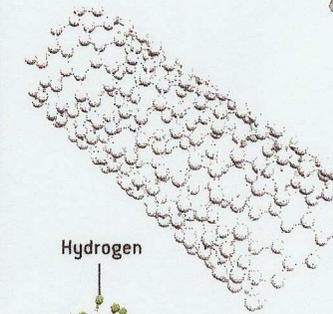
HYDROGEN ADSORBENTS

Hydrogen atoms readily stick (adsorb) to certain "designer" materials.

STORAGE DENSITY

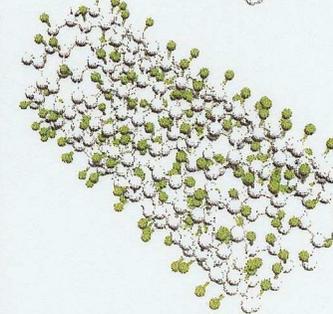


- Hydrogen
- Carbon-based chemicals or other nanostructures

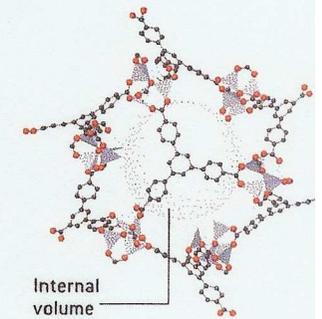


Hydrogen

Carbon nanotubes (*top left*) can hold onto hydrogen until needed (*bottom left*). Chemists designed the metal-organic framework molecule (*below*) so that hydrogen molecules could readily attach themselves to the structure.



CARBON NANOTUBES



Internal volume

METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Pros

Low weight; reversible onboard; potential for room-temperature operation

Cons

High volume; low temperatures for operation may be required

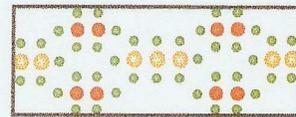
Status

Early R&D stage

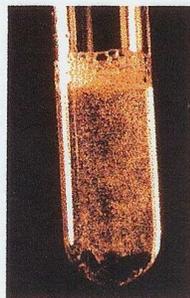
CHEMICAL HYDRIDES

These hydrogen-containing compounds, which can be liquids or solids, release the fuel when they are heated and exposed to a catalyst (*photograph at right*). The flowchart (*far right*) shows how a representative chemical hydride must be recycled offboard to recharge it with hydrogen after use.

STORAGE DENSITY



- Hydrogen
- Other elements or chemicals



N-ETHYL CARBAZOLE

Pros

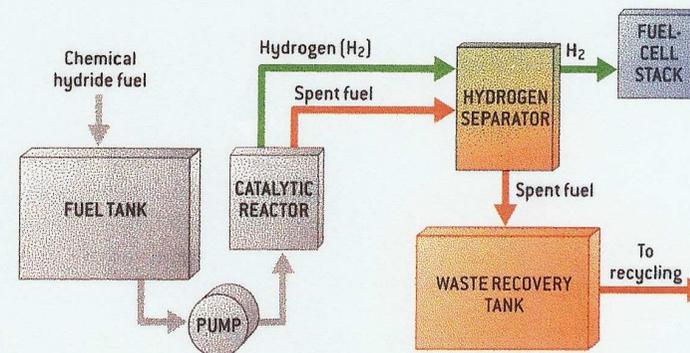
Low weight and volume; potentially a liquid

Cons

Materials need to be removed from the vehicle for regeneration; cost of offboard recycling and related infrastructure

Status

In development



Nanoteknoloji Nanobilim

- Uzunluk olarak bir nanometre, metrenin milyarda biri
- Nanobilim ve nanoteknolojinin ortak bir tanımını olmasa da;
- 1 ila 100 nanometre boyutlarındaki malzemelerin
 - anlaşılması,
 - kontrol edilmesi,
 - atomsal seviyede değiştirilmesi
 - işlevsel hale getirilmesi olarak tarif ediliyor
- Nanoteknoloji disiplinler arası bir saha; fizik, kimya, biyoloji, matematik, bilişim teknolojileri ve malzeme bilimi
- 1 nm içine yanyana ancak 2 - 3 atom dizilebilir. Yaklaşık 100 –1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur

Bazı Nanoteknolojik Buluşlar

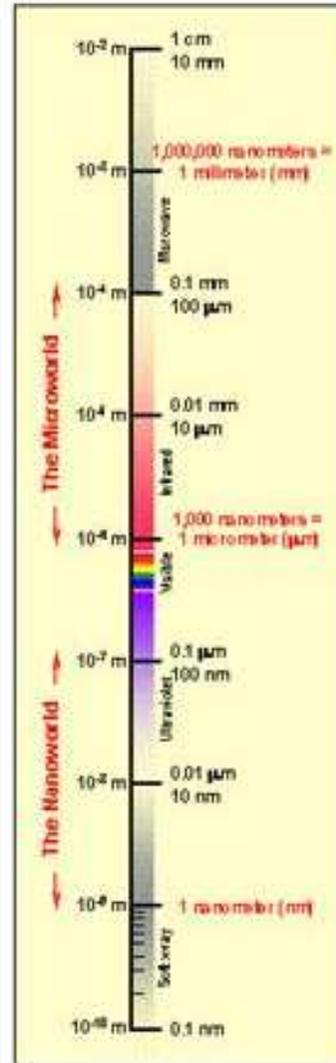
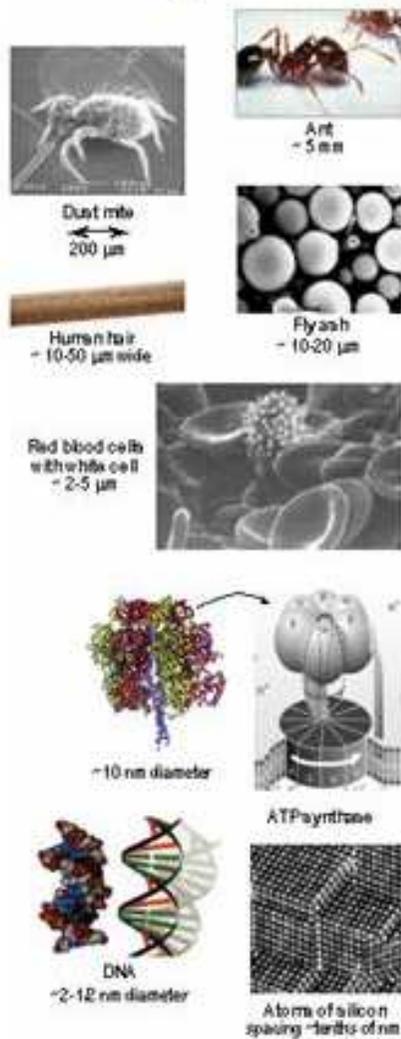
- Silikon nano iplikçiklerin dikkat çekici optik, elektronik ve manyetik özellikleri vardır. Bilgisayar hafızalarında kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir. Karbon nanotüpleri devrelerde, transistörlerde ve anahtarlarda kullanılabilir.
- 1900'lerden beri nano parçacıklar araba lastiklerinde siyah rengi vermek üzere kullanılmaktadır. Ve nano ölçekte gümüş ve altın işlenmiş cama katılarak camın rengini belirlemektedir. (10 yy dan beri)

- Nano parçacıklar hayatımızın her yerinde vardır. Örneğin süt içerisinde nano boyutta "casein" molekülleri vardır ve bir şeker molekülünün çapı 1 nm dir
- Hücrelerimiz nano boyutlardalar ve aktifler!
- Nano parçacıklarla daha hafif boyalar,
- Nano parçacıklarla daha farklı tekstil ürünleri

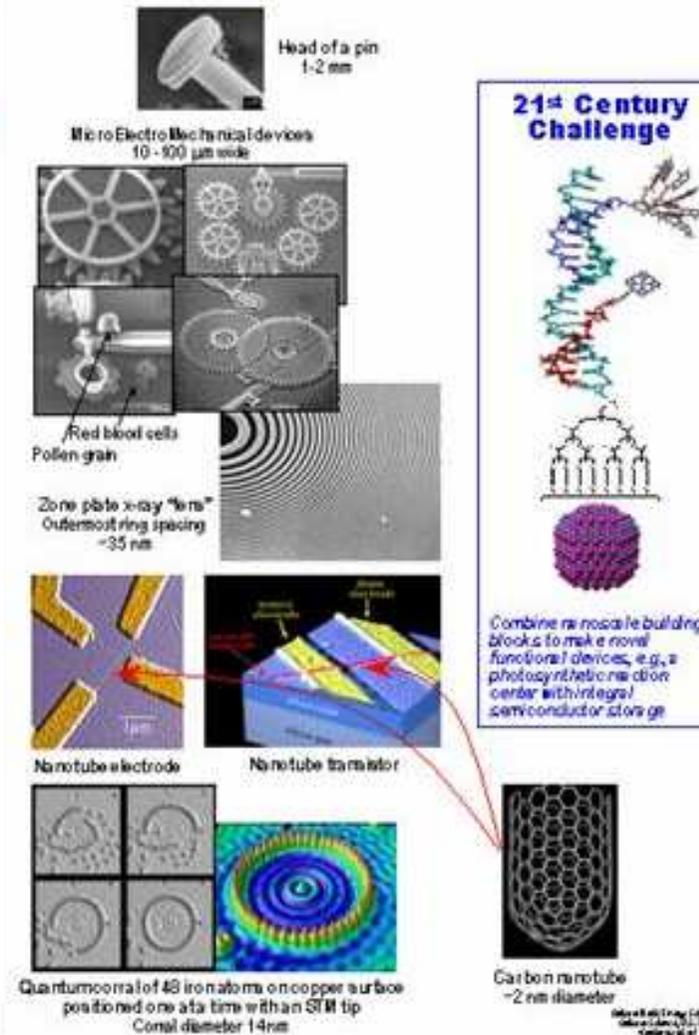


The Scale of Things -- Nanometers and More

Things Natural



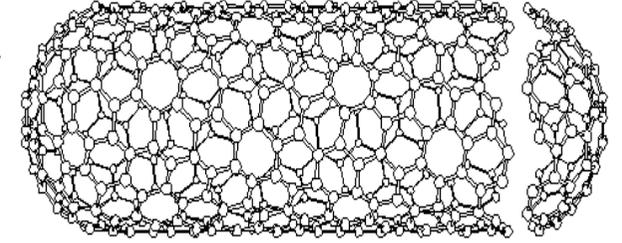
Things Manmade



Karbon Nanotüpler

•1991’de Sumio Iijima tarafından keşfedilmişlerdir.

•Tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT)



• Tek duvarlı bir karbon nanotübü tek bir grafit tabakasının her iki kenarında fulleren uçları ile kendi etrafında döndürülmüş halidir

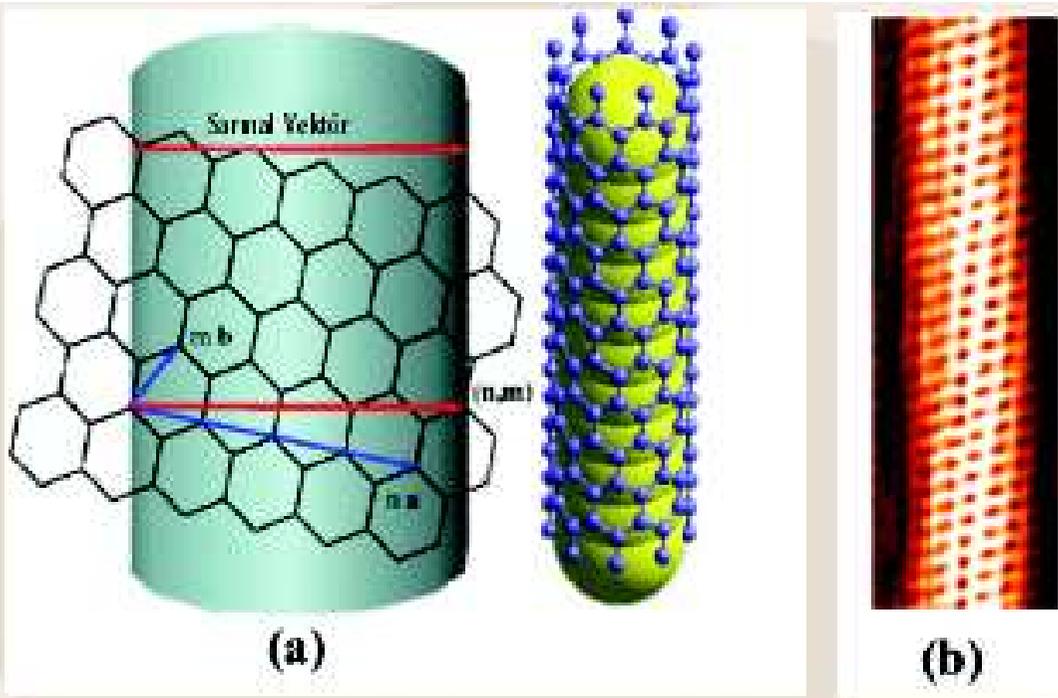
– TD: 0,4 - 20 nm çapında ; 100 nm – 10 micro metre uzunluğunda

– ÇD: 4 -30 nm çapında ; en çok 1 micro metre uzunluğunda

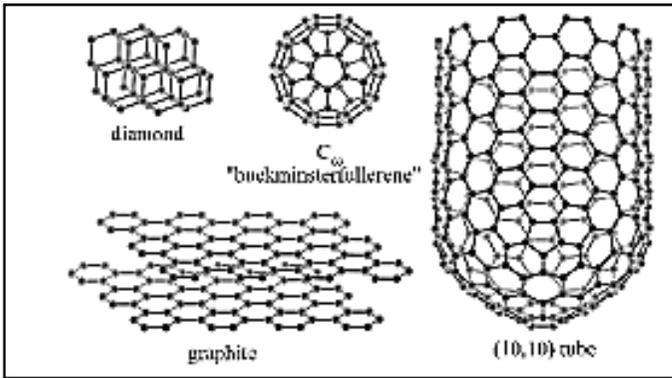
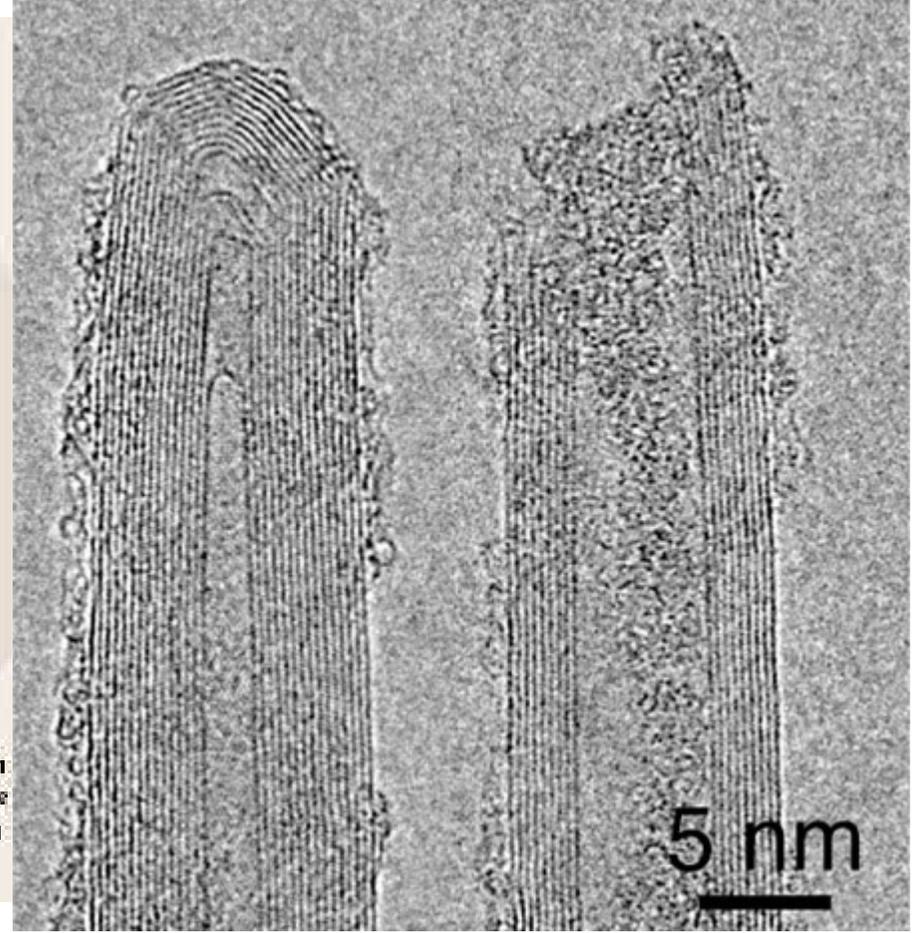
•Çelikten yüz kat güçlü. Bir kurşun kalemin yarısı kadar genişliğe sahip bir karbon nanotüp **40,000 Kg dan fazla yük taşıyabilir**

•Yüksek erime sıcaklığına sahip .

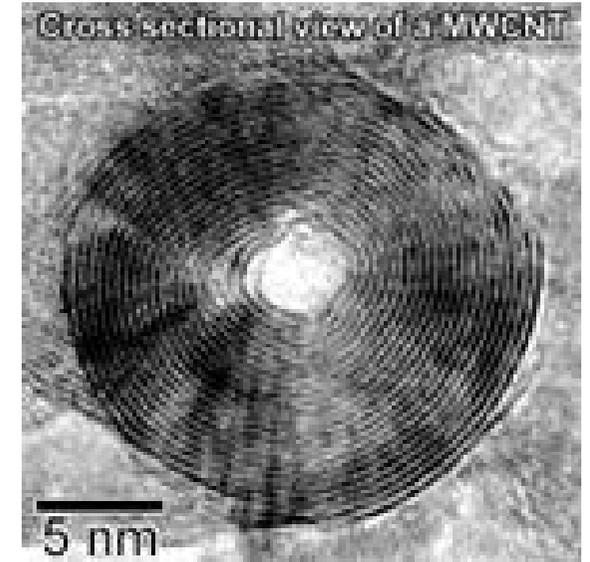
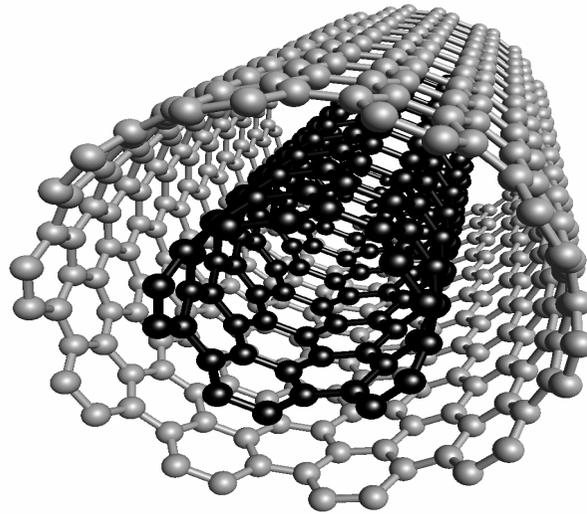
•‘İyi bir iletken’ veya ‘yarı iletken’ (!!!)



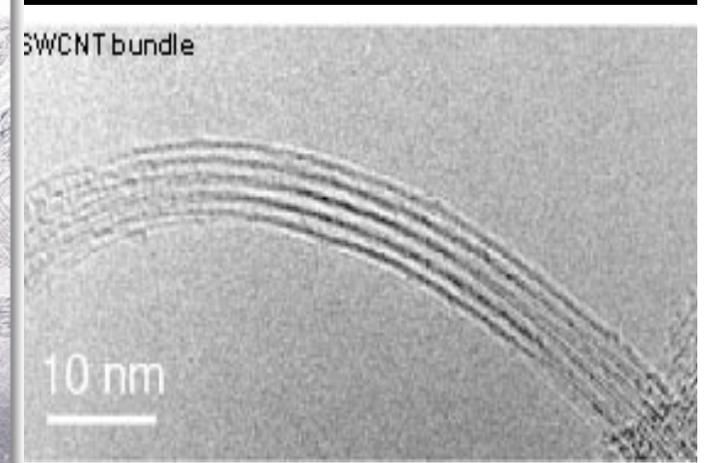
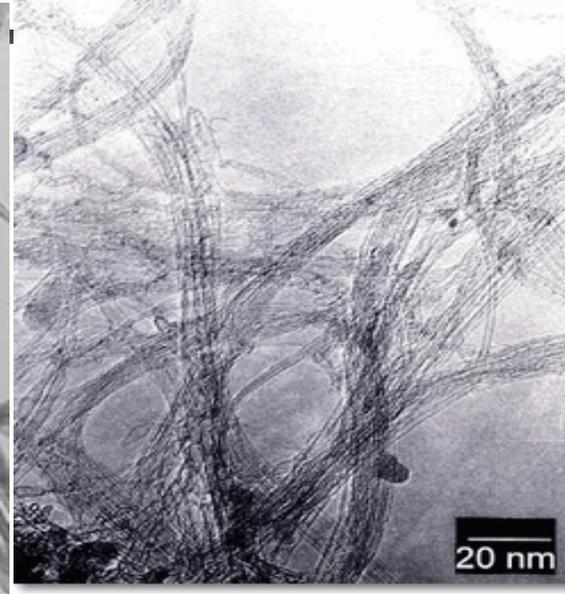
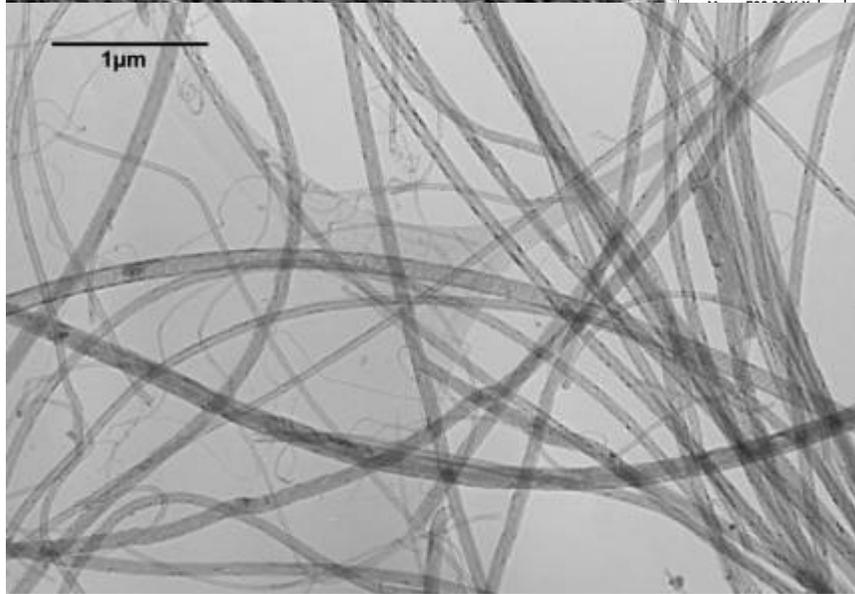
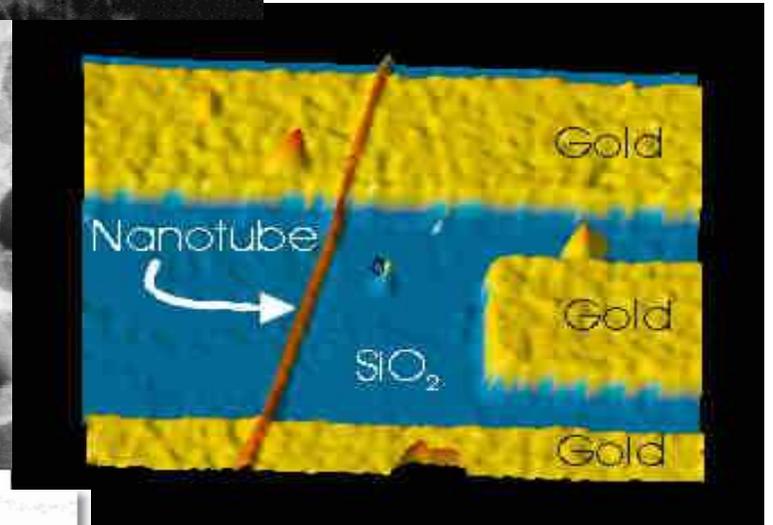
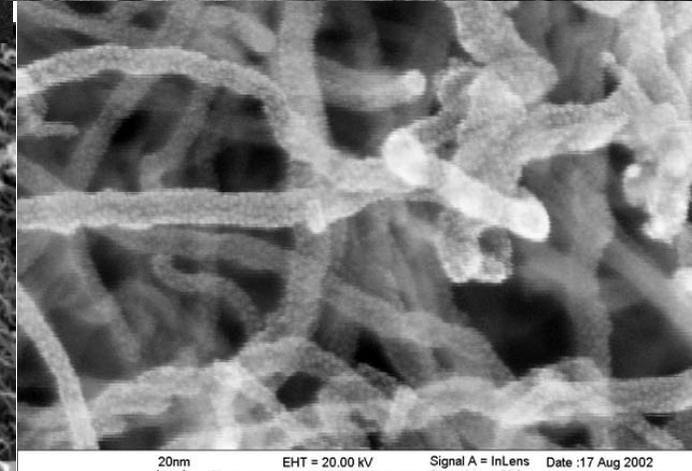
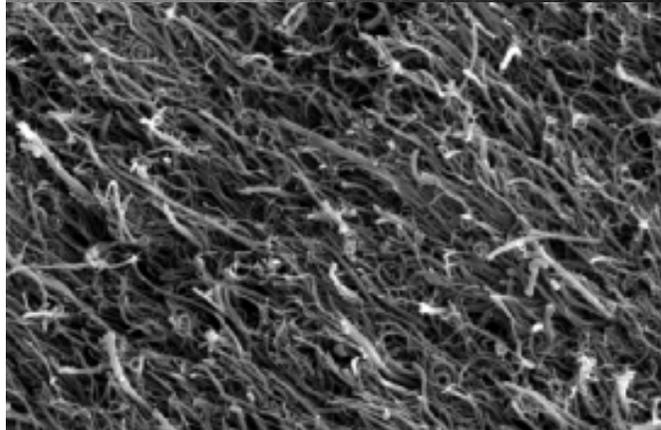
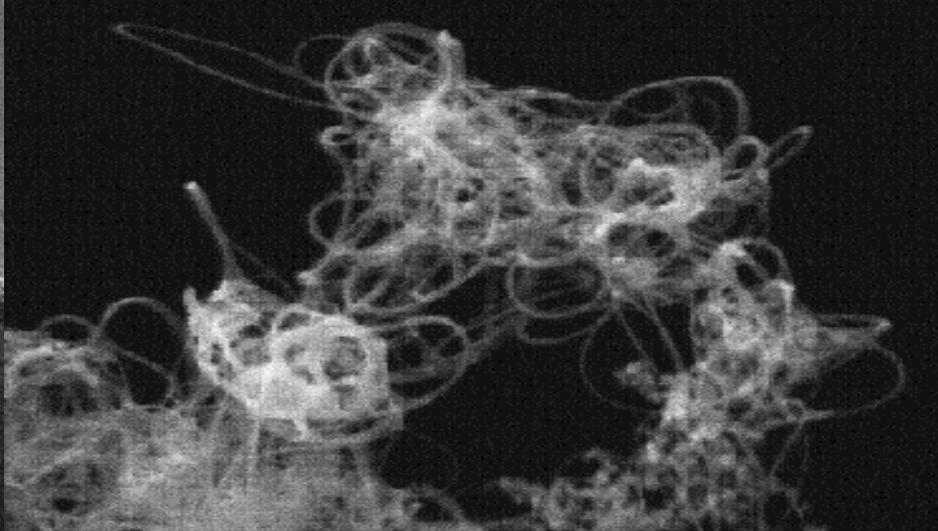
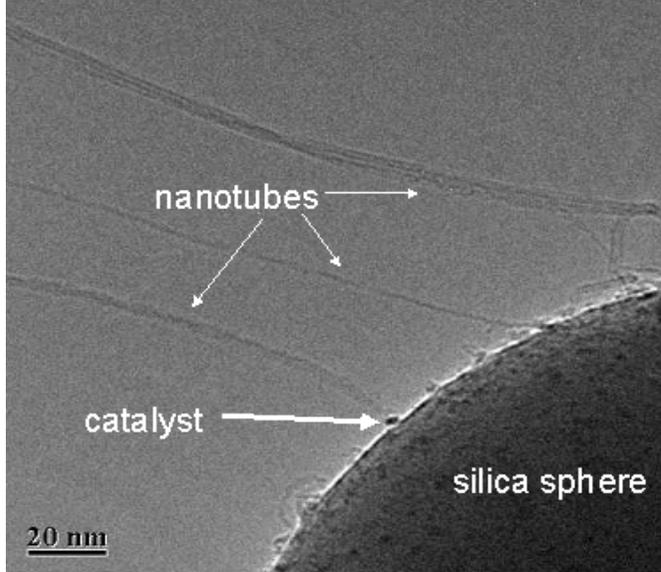
Karbon tüpün atom yapısı. (a) Grafitten bal peteği görünümünde atom tabakası. Karbon atomları altgenlerin köşelerinde yer alıyor. Karbon nanotüp, bu tabakaları bir silindirin üzerine sürekli bir şekilde sarılmasıyla elde edilir. Kırmızı renkle gösterilen sarmal vektörü C , onun uzunluğunu ya da tüpün çevresini ve sarmal açısını belirleyen (m, n) ikilisiyle tanımlanmaktadır. (b) Bir karbon nanotüpün TIM görüntüsü.



Smalley 1996



Karbon Nanotüpler



Karbon Nanotüpler

Elektronik

Transistör, Sensör,
Interconnection, Quantum bit

Enerji

Yakıt hücreleri, Gaz Depolama
Lityum İyon pil,
Süper Kapasitörler

Karbon Nanotüpleri

Kimya

Adsorbent
Sensör, Katalizör

Nanoteknoloji

Kompozit malzemeler

Elektrik ileten plastikler
Kuvvetlendirilmiş malzemeler

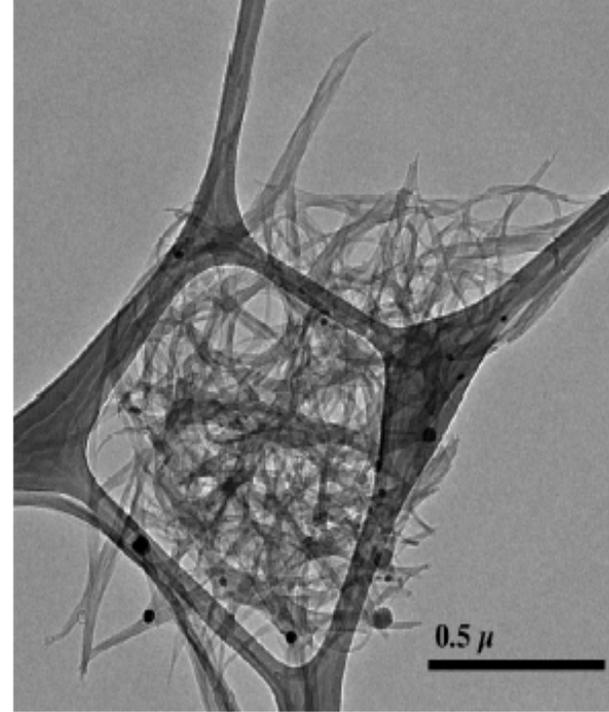
Karbon Nanotüpler

Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması

- Karbon nano yapıların hidrojen soğurma yetenek ve kapasiteleri çok tartışmalı bir konudur
- Teorik çalışmalar, karbon nano yapılarının oldukça fazla hidrojen soğurma kapasitesine sahip olduğunu göstermekte ise de
- Deneysel çalışmalar, değişik basınç ve sıcaklık durumlarına göre %0 -10 arası hidrojen soğurma değerleri göstermekte.
- Karbon nanotüpler gözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek malzemeler.
 - Tahmini; 1 gramında 3000 m² yüzey alanı (tüp uçları açık, en yüksek).
 - Deneysel; 800 m² /g ve genellikle de 400 m² /g den az

- Fiziksel ve Kimyasal sekilde (Physisorption and chemisorption) hidrojenin soğurulması mümkündür
 - Kimyasal; hidrojenin soğurulduğu malzemelerle yaptığı bağ kovalent bağdır. Bu sekildeki kuvvetli bir bağdan kurtulabilmesi ve ticari olarak kullanılabilmesi için gerekli olan sıcaklık ise çok yüksektir (> 500 K)
 - Fiziksel; hidrojen moleküllerinin soğurulduğu malzemenin yüzeyine yakın ve sabit olarak durmasını sağlayan temel kuvvet van der Waals etkileşimidir. Zayıf bir kuvvet olduğu için depolama düşük sıcaklık ve yüksek basınç gerektirir (-196 C, sıvı nitrogen). Bırakılma sıcaklığı ise genellikle oda sıcaklığı olduğu için fiziksel soğurulma daha fazla tercih edilir (ticari uygulamalar için).
 - Karbon nanotüplerde hidrojen depolanma sürecinin anlaşılması daha oldukça fazla araştırma gerektirmekte

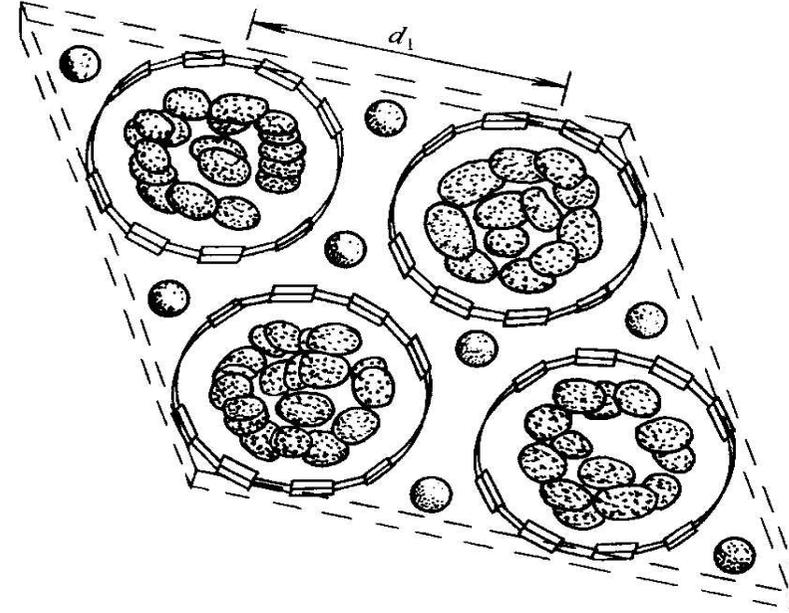
- Oda sıcaklığı ve makul bir basınçta; Hidrojen depolama kapasitesi 4 wt%
- Bildirilen daha yüksek değerlerin (8-10 wt.%) tekrarlanmasında zorluklar görüldü
- Düşük maliyet – çok miktarda üretim yöntemleri karbon nanotüpler için mevcut değil



C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, and M.S. Dresselhaus, “Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature”, *Science*, 286, 1127-1129 (1999).

From Patrovic & Milliken (2003)

- Hidrojen bir şekilde sıvı özellikleri göstermekte
- H_2 nin kinetik iç çapı 0.289 nm ve H_2 molar dağılımının tamamı tüpler içerisinde yada arasında



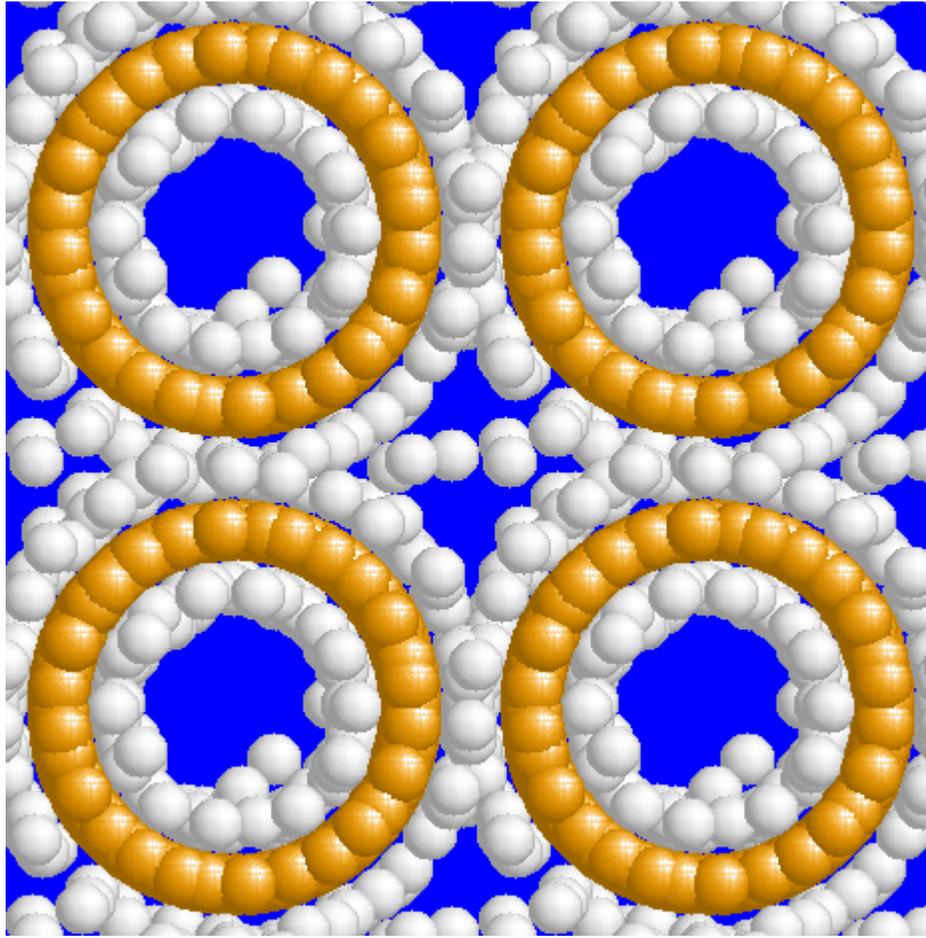
3.3wt% (tüp içerisinde)
0.7wt.% (tüpler arasında)
4.0wt.%(toplam kapasite)

Dresselhaus MS., et al. MRS Bull. 1999:45

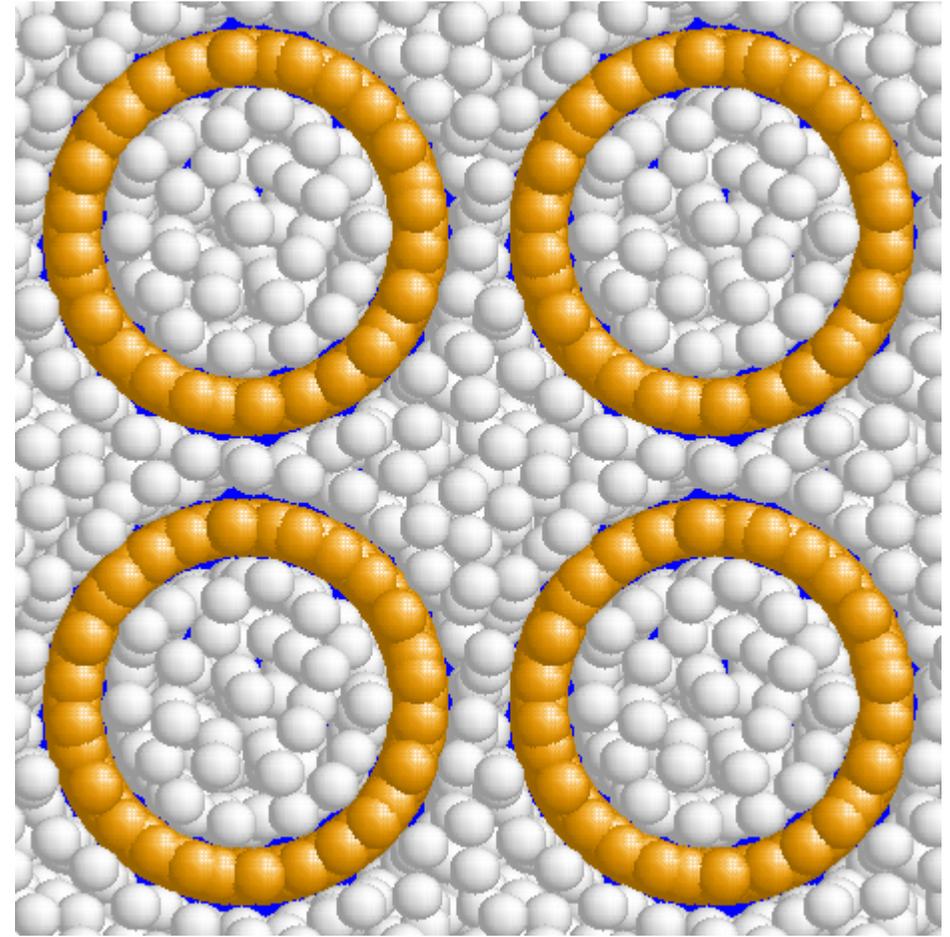
R. Ma, Y. Bando, H.Zhu, T. Sato, C. Xu, and D. Wu, “Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature”, J. Am. Chem. Soc., 124, 7672-7673 (2002).

From Patrovic & Milliken (2003)

Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması



1 Bar

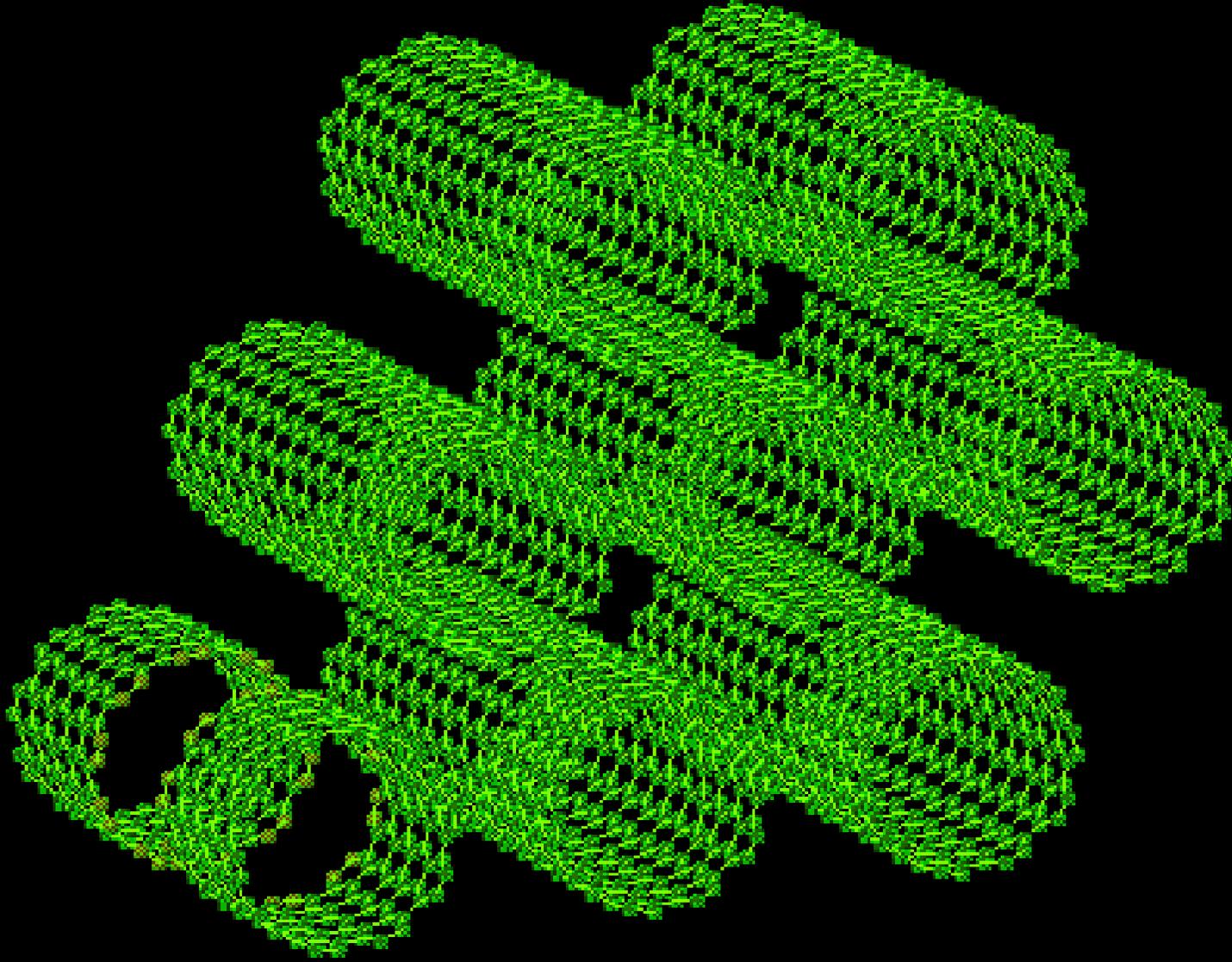


70 Bar

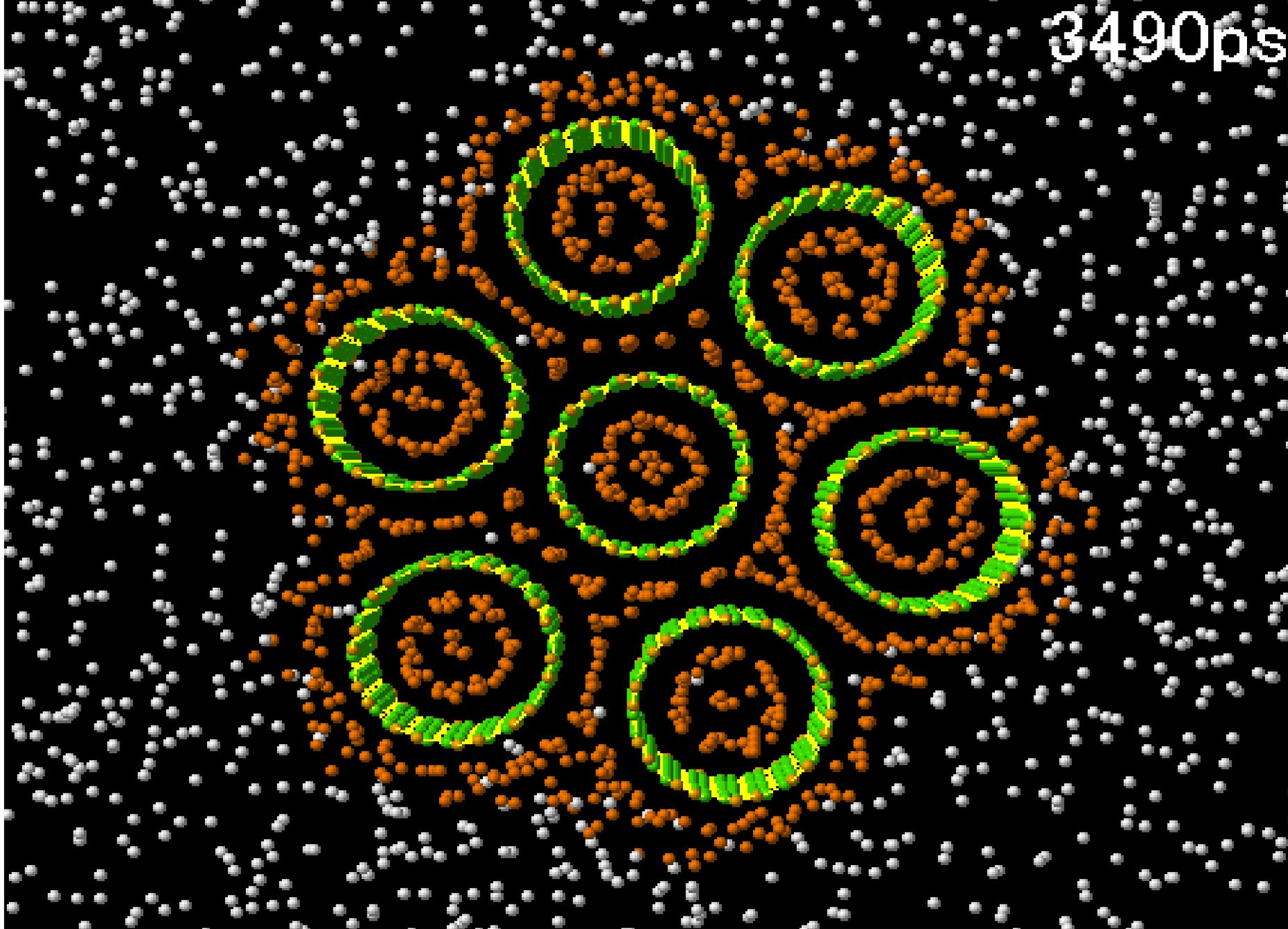
Hidrojen depolanmasında basıncın etkisi (Simülasyon)

Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması

0.00ps



Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması



Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolanması

- Karbon nanotüplerin sentezlenmesi
 - Electric Arc Discharge Method
 - Laser Ablation Method
 - Catalytic Vapour Decomposition
- Hidrojen Depolanması
 - Gaz Fazı Hidrojen Depolanması
 - Elektrokimyasal Hidrojen Depolanması

Sorunlar Sorular

- *Karbon nanotüpleri çok farklı şekillerde ve farklı yöntemlerle elde edilebilmekte ve boyutları, özellikleri, saflık dereceleri açısından farklılıklar göstermektedir.*
- *Diğer taraftan karbon nanotüplerinin üretiminin zor ve pahalı olması da önemli bir problemdir.*
- *Elde etme sürecini nasıl olmalı ki*
 - *daha düşük sıcaklıklarda üretilebilmeli,*
 - *üretim miktarı arttırılabilmeli*
 - *maliyetini düşürülebilmeli*

Sorunlar Sorular

- *Nano düzeydeki hidrojen depolamada geçerli olan termodinamik ve kinetik özellikler iyi anlaşılmalı*
- *Her bir depolama döngüsündeki kapasite kaybı ne kadar?*
- *Başka olası nano düzeyde karbon yapıları var mıdır?*
- *Karbon dışındaki olası nano malzemeler nelerdir (Bor yapıları, BN nanotüpleri)?*
- *Sürecin terslenmesindeki zorluklar (Hidrojenin salınması).*
- *Süreçte nano malzemelerin nano özelliklerinin kaybetmesi engellenilebilir mi? (Birleşerek daha büyük yapıların oluşması)*

Kaynaklar

- H. Cheng, C. Liu, F. Li and H-T. Fang, “Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage”, Lu G. Q. (Editor), Nanoporous Materials: Science and Engineering, 2004. p 263.
- S. Satyapal, J. Petrovic and G. Thomas, “[Gassing Up with Hydrogen](#)“, Scientific Amerikan, Nisan 2007.
- *Appl. Phys. A 78, 941–1000 (2004).*
- *Sefa Kocabas, “Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonununun İncelenmesi”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Doktora Tezi, 2006.*

- E. Şimşek, Ü. Şen, M. İder ve A. Ata, “Hidrojen Depolayıcısı Olarak Sodyum Bor Hidrür Kullanımı”, III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi (UHK), 17 Temmuz 2006.
- M. Bayındır, Bilim ve Utopya Dergisi.
- T. Yildirim and S. Ciraci, ”Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium”, Phys. Rev. Letters 94, 175501 (2005).
 - Hui-Ming Cheng, “Carbon Nanotubes Synthesis, Microstructure, Properties and Applications”, 2002.
 - Tubitak Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu Augustos 2004, Ankara <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr>
- M. Conte et al., Materials Science and Engineering, 2004.

- <http://www.physics.iitm.ac.in/~ramp/nano-pics.html>
- <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kikan2002/kikan2002.html>
- <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~catalyst/Carbon20Nanotubes/Catalytic20Synthesis%20of%20Carbon%20Nanotubes.htm>
- <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube/nanotube.html>
- <http://www.nanotech-now.com/nanotechnology-art-gallery.htm>