



T.C.
NIĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PEM ELEKTROLİZÖRLERİN PERFORMANSINA ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN SAYISAL İNCELENMESİ

ÖMER GENÇ

Temmuz 2013

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PEM ELEKTROLİZÖRLERİN PERFORMANSINA ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN SAYISAL İNCELENMESİ

ÖMER GENÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Prof. Dr. Mahmut D. MAT

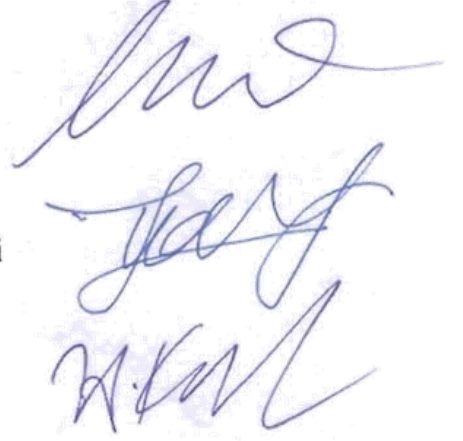
Temmuz 2013

Ömer GENÇ tarafından **Prof. Dr. Mahmut D. Mat**'ın danışmanlığında hazırlanan "**PEM ELEKTROLİZÖRLERİN PERFORMANSINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN SAYISAL İNCELENMESİ**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahmut D. MAT, Melikşah Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Tankut YALÇINÖZ, Melikşah Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi



ONAY:


Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Omer GENÇ


ÖZET

PEM ELEKTROLİZÖRLERİN PERFORMANSINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN SAYISAL İNCELENMESİ

GENÇ, Ömer

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Temmuz 2013, 47 sayfa

Bu çalışmada PEM (proton exchange membrane) elektrolizör hücresinde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olaylar ve su debisi, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin hücre performansına etkileri sayısal olarak incelenmiştir. Elektroliz hücresinde akış, kütle transferi, şarj korunumu ve elektrokimyasal olayları karakterize eden denklemler COMSOL akışkanlar mekaniği yazılımı ile çözülmüştür.

Sayısal sonuçlar kanal boyunca oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir. Hidrojen üretimi 1.48 V' da başlarken akım yoğunluğu arttıkça hidrojen üretiminin de arttığı bulunmuştur. Matematiksel model sonuçlarının doğrulanması için bir deneysel düzenek kurulmuş farklı koşullar altında elektrolizör performansı ölçülmüştür. Ölçülen sonuçlar sayısal sonuçlarla karşılaştırılmış özellikle yüksek akım yoğunluklarında matematiksel modelin deneysel sonuçları tahminde yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu durumun modelde yapılan eş sıcaklık kabulünden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Anahtar sözcükler: PEM (proton exchange membrane), elektrolizör, hidrojen, oksijen, matematiksel modelleme, COMSOL, membran, anot, katot.

SUMMARY

NUMERICAL INVESTIGATION OF PARAMETERS THAT EFFECT THE PERFORMANCE OF PEM ELECTROLYZERS

GENÇ, Ömer

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Mahmut D. MAT

July 2013, 47 pages

In this study, physical and electrochemical phenomena occurred within the proton exchange membrane (PEM) electrolysis cell and the effects of some operating parameters such as water mass flow rate, current density and temperature on the cell performance were investigated numerically. The equations which characterize flow, mass transfer, conservation of charge and electrochemical reactions were solved by using COMSOL fluid mechanics software.

Numerical results show that hydrogen and oxygen concentrations increase along the electrolyser channel. While hydrogen production initiates after 1.48 V, the production enhances at higher current densities. An experimental set-up was established to verify the numerical results and electrolyser performance was measured depending on various operating conditions. The numerical results compared with measured experimental data. It is sound that while the model satisfactorily agrees with experimental data at low current densities, it deviates at high current densities mainly because of isothermal assumption employed.

Keywords: PEM (proton exchange membrane), electrolyser, hydrogen, oxygen, mathematical modelling, COMSOL, membrane, anode, cathode.

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, PEM elektroliz hücresinde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olayları ifade eden denklemler COMSOL akışkanlar mekaniği yazılımı yardımı ile sayısal olarak çözülmüştür. Su debisi, akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi hücre performansına etki eden parametreler incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mahmut D. MAT' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Proje Asistanı Bora TİMURKUTLUK ve Yrd. Doç. Dr. Ömer F. SELAMET ve Ar. Gör. Mehmet Fatih KAYA' ya müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim.

Ayrıca bu tezin hazırlanması esnasında manevi desteklerini sürekli hissettiğim Hayat Arkadaşım Büşra TOPÇU' a, Proje Asistanı Nebi YELEGEN' e, Makine Mühendisleri Said ERGÖKTAŞ ve Mustafa AKGÜN' e minnet ve şükran duygularımı belirtmek isterim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Vahdettin GENÇ' e, annem Emine GENÇ' e, ve kardeşlerime ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER	x
ŞEKİLLER.....	xi
FOTOĞRAFLAR	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER	xiii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Enerjisi.....	2
1.1.1 Hidrojenin özellikleri	2
1.1.2 Hidrojen üretimi	3
1.1.2.1 Fosil kaynaklardan hidrojen üretimi	3
1.1.2.2 Termokimyasal yöntemle hidrojen üretimi	4
1.1.2.3 Güneş-hidrojen sistemleri	4
1.1.2.4 Fotokimyasal yöntem ile hidrojen üretimi.....	5
1.1.2.5 Foto-biyolojik sistemler.....	5
1.1.2.6 Yarı-iletken (Güneş Pili) sistemler	5
1.1.2.7 Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi	5
1.2 Literatür Taraması.....	6
1.3 Tezin amacı ve kapsamı.....	11
BÖLÜM II ELEKTROLİZÖRLER.....	12
2.1 Elektrolizör	12
2.2 Elektrolizör Çeşitleri.....	14
2.2.1 Alkali elektrolizörler	14
2.2.2 PEM elektrolizörler	16

2.2.2.1 PEM elektrolizörün elemanları	18
2.2.2.2 PEM elektrolizörlerde teorik esaslar	18
2.2.2.2.1 Termodinamik.....	18
2.2.2.2.2 Kinetik ifadeler	20
BÖLÜM III MATEMATİKSEL MODELLEME	23
3.1 Matematiksel Model Geometrisi	23
3.1.1 Yapılan kabuller	25
3.2 Kullanılan Denklemler.....	26
3.2.1 Momentum denklemi	26
3.2.2 Difüzyon ifadesi	26
3.2.3 Kütle transferi.....	27
3.2.4 Elektrot yük dengesi.....	28
3.2.5 Membran yük dengesi	28
3.2.6 Butler-Volmer eşitliği	29
3.2.7 Elektrot aşırı potansiyeli	29
3.3 Sınır Şartları.....	30
3.3.1 Anot katalizör yüzey için akım yoğunluğu sınır şartı	30
3.3.2 Katot katalizör yüzey için akım yoğunluğu sınır şartı	30
3.3.3 Anot katalizör yüzey için kütle akısı sınır şartı.....	30
3.3.4 Katot katalizör yüzey için kütle akısı sınır şartı.....	31
3.3.5 Darcy kanunu sınır şartı	31
3.5 Örgü Yapısı.....	32
BÖLÜM IV SAYISAL SONUÇLAR	35
4.1 Oksijen Konsantrasyonu	36
4.2 Hidrojen Konsantrasyonu	37
4.3 Membran İletkenliği	40
4.4 Elektrot İletkenliği	40

BÖLÜM V SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
KAYNAKLAR	43
ÖZ GEÇMİŞ.....	46

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1 Enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları (Bayhan ve Bilal, 2013). ...	1
Çizelge 1.2 Hidrojenin özellikleri.....	3
Çizelge 2.1 Suyun elektrolizi işleminde kimyasalların termodinamik özellikleri (Spiegel, 2008).....	13
Çizelge 2.2 Farklı ticari üreticilere ait farklı tipte elektrolizörler (Rajeshwar vd., 2008)	13
Çizelge 2.3 Yaygın kullanılan elektrolizör tipleri (Aksakal, 2007).....	14
Çizelge 3.1 Membran ve elektrot fiziksel özellikleri (Choi vd., 2004)	25
Çizelge 3.2 Referans basınçta türlerin difüzyon katsayıları (Berning vd., 2003).....	27
Çizelge 3.3 İşletme parametreleri	31

ŞEKİLLER

Şekil 1.1 Hidrojen üretim metotları (Turner, 1999).....	4
Şekil 1.2 Hawkes ve arkadaşlarının modellediği 60 hücreli stak (Hawkes vd., 2009).....	7
Şekil 1.3 Model verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (Laoun vd., 2008)	7
Şekil 1.4 Değişken akım şartlarında hidrojen akışı (Görgün, 2006)	8
Şekil 1.5 Grigoriev ve arkadaşlarının model geometrisi	9
Şekil 1.6 Nie ve Chen' nin model için kullandıkları hücre (Nie ve Chen, 2010).....	10
Şekil 1.7 PEM elektrolizör hücresinin kesit alanı (Garcia-Valverde vd., 2012)	10
Şekil 2.1 Alkali elektrolizör çalışma prensibi	15
Şekil 2.2 PEM elektrolizör çalışma prensibi	16
Şekil 2.3 PEM elektrolizör elemanları (Smolinka vd., 2012).....	18
Şekil 3.1 PEM elektrolizör hücresinin şematik görünüşü.....	23
Şekil 3.2 Model geometrisi	24
Şekil 3.3 600 element (a), 3500 element (b) ve 8550 element (c).....	32
Şekil 3.4 14000 element (a), 23000 element (b) ve 30000 element (c).....	33
Şekil 3.5 Model geometrisi için uygun görülen örgü dağılımı	33
Şekil 3.6 Element sayısı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi.....	34
Şekil 4.1 Deneysel ve sayısal akım yoğunluğu-voltaj eğrisi	35
Şekil 4.2 1.8 Volt için anot oksijen konsantrasyonu.....	36
Şekil 4.3 Voltajın oksijen üretimine etkisi.....	37
Şekil 4.4 1.8 Volt için katot hidrojen konsantrasyonu.....	38
Şekil 4.5 Voltajın hidrojen üretimine etkisi	39
Şekil 4.6 Deneysel ve sayısal verim karşılaştırılması	39
Şekil 4.7 Membran iletkenliğinin akım yoğunluğuna etkisi.....	40
Şekil 4.8 Elektrot iletkenliğinin akım yoğunluğuna etkisi	41

FOTOĞRAFLAR

Fotoğraf 2.1 Kompakt bir PEM elektrolizör hücresi	17
---	----

KISALTMALAR VE SİMGELER

Simgeler	Açıklama
ΔG^0	Gibbs serbest enerjisi
F	Faraday sabiti
E^0	Standart potansiyel
η	Verim
σ_m	Membran elektriksel iletkenliği
k_p	Elektrot geçirgenliği
i_{0a}	Anot değişim akım yoğunluğu
i_{0k}	Katod değişim akım yoğunluğu

Kısaltmalar	Açıklama
PEM	Proton exchange membrane
GJ	Gigajoule
MJ	Megajoule
SO ₂	Kükürtdioksit
UV	Ultraviole
V	Volt
A	Amper
s	Entropi
h	Entalpi
Pt	Platin
P _{atm}	Atmosferik basınç
Ir	İridyum
Ru	Rutenyum

BÖLÜM I

GİRİŞ

Dünya'nın enerji ile ilgili en önemli sorunlardan biri; fosil yakıt kullanımından kaynaklanan CO₂ salınımı nedeniyle atmosferin sera etkisinin giderek artması ve bunun dünya ortalama sıcaklığını artış eğilimine sokmuş bulunmasıdır. Önlem alınmazsa gelecek yüzyılda sıcaklığın 5 °C' nin üstünde bir artışla yükselmesi kaçınılmaz olacaktır. Bunun sonucunda yüzey oranları değişeceği gibi iklim dengesi bozulacak, bugünkü tarım alanları kurak alanlara dönüşecek, insanlığın yaşamı sınırlanacaktır (Ültanir, 1995). Çizelge 1.1' den görüldüğü gibi fosil kaynaklı yakıtlarla enerji elde ederken çevreye salınan zararlı gaz miktarı hidrojene göre oldukça yüksektir.

Bu aşamada dünyanın, çevreye karşı uyumu son derece yüksek, istenilen verimde diğer enerjilere dönüşebilen yeni bir yakıtta ihtiyacı vardır. 20. yüzyıla enerji taşıyıcısı olarak elektrik damgasını vurmuş iken 21. yüzyılda damgasını vuracak enerji kaynağının hidrojen olacağı düşünülmektedir.

Hidrojen enerji çevrimini kaçınılmaz yapan diğer bir olgu ise fosil kaynaklı yakıtların arzındaki gerileme ve buna karşılık bu yakıtların maliyetlerindeki artıştır. Dünya artık daha sıklıkla oluşan doğal felaketslere büyük bedeller ödemekte olduğu bir sürece girmiştir. Son yıllarda yayınlanan iklim raporlarında önümüzdeki 10 yıl geri dönülmez süreç olarak kabul edilmiştir (Ata, 2005).

Çizelge 1.1 Enerji sistemlerinde üretilen kirlenici miktarları (Bayhan ve Bilal, 2013).

Kirlenici	Fosil Yakıt Sistemi (Kg/GJ)	Kömür/Sentetik Fosil Sistem(Kg/GJ)	Solar/Hidrojen Sistemi (Kg/GJ)
CO ₂	72,40	100	0
CO	0,80	0,65	0
SO ₂	0,38	0,50	0
NO _x	0,34	0,32	0,10
HC	0,20	0,12	0
Partikül Madde	0,09	0,14	0

1.1 Hidrojen Enerjisi

Dünyada giderek hızlı bir şekilde artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek ve bunu karşılarken çevreyi kirletmeyecek ve sürekli olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen yakıtlı enerji sistemleri olduğu günümüzde hemen hemen bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisi kullanımının canlı sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğal gaz gibi fosil kaynaklarından elde edilebildiği gibi su ve biokütleden de elde edilebilen hidrojen, bir enerji kaynağı olmaktan ziyade bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Hidrojen çeşitli yöntemlerle üretimi mümkün, kolay ve güvenli bir şekilde taşınabilen ve taşınması esnasında enerji kaybı az olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden ev kullanımına kadar geniş bir alanda yararlanabileceğimiz bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesinin yanında katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da elverişli bir yakıttır.

1.1.1 Hidrojenin özellikleri

Hidrojen birer proton ve elektrondan oluşan, en küçük, en hafif ve kainatta en çok bulunan elementtir. Hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen ismi ise Antoine Lavoisier tarafından verilmiştir. Yıldızlardan yayılan ışıkların analizinden çıkan bulgular sonucunda yıldızların yapısında, güneş sisteminin yaklaşık %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir (Solmaz, 2009).

Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen, doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütleinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün %28' i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütleinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın %32,5'i olmaktadır. Metal hidrürlerin kütlelesel enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidrürlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür. Dünya nüfusundaki ve uygarlık düzeyindeki artışlarla birlikte toplam enerji gereksiniminin artmasına karşın günümüzde kullanılmakta olan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte olması alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır (Solmaz, 2009).

Çizelge 1.2 Hidrojenin özellikleri

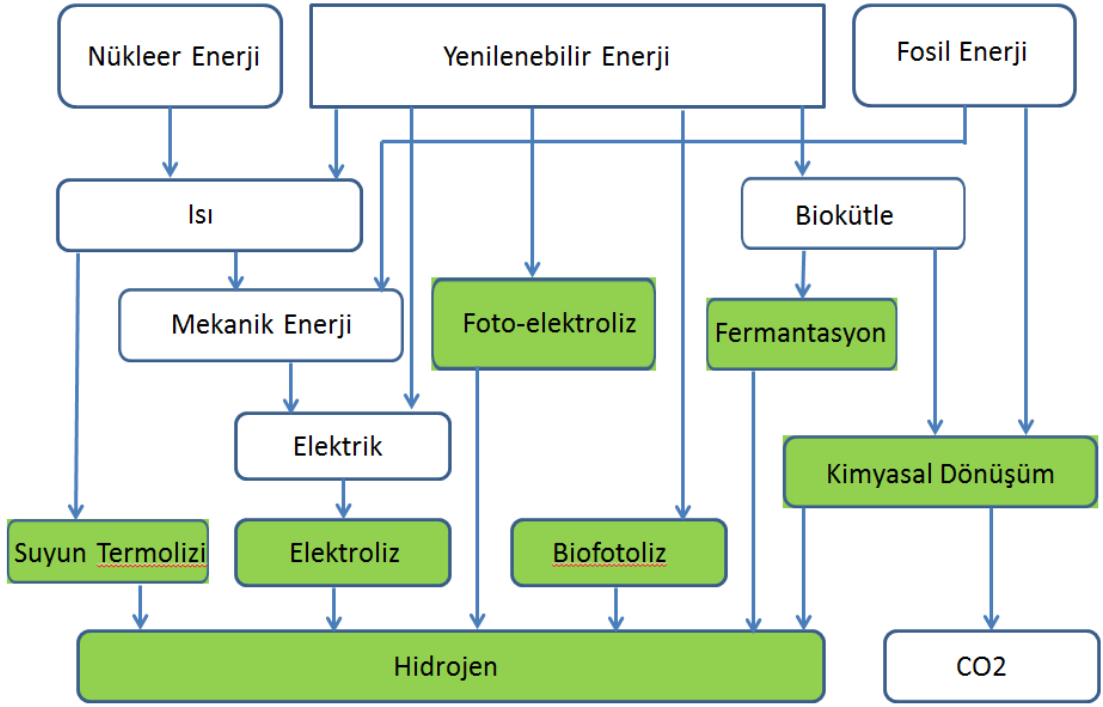
Sembol	H
Atom Numarası	1
Proton ve Elektron Sayısı	1
Nötron sayısı	0
Elektron Dizilişi	1 s ¹
Erime Noktası	-259,14 °C
Kaynama Noktası (1 atm)	-252,87 °C
Yoğunluk, Sıvı	0,071 Kg/L
Yoğunluk, Gaz	0,0852 Kg/m ³
Spesifik Isı	3,41 J/gm°C
Isıl Kapasite	14,32 J/KgK
Spesifik ağırlık, Gaz	0,07
Kritik Sıcaklık	-239,9 °C
Kritik Basınç	12,8 atm

1.1.2 Hidrojen üretimi

Hidrojen doğada tek başına bulunmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hemen hemen bütün enerji kaynakları hidrojen üretimi için kullanılabilir. Fakat kömür ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlar sınırlı rezerve sahiptir ve hidrojen üretiminde birincil enerji kaynağı olarak kullanılması çevresel zararlara neden olmaktadır. Bu nedenle hidrojeni temiz enerji kaynakları ile sudan üretmek en çevreci ve en doğru seçim olacaktır. Şekil 1.1 hidrojen üretim metotlarını göstermektedir.

1.1.2.1 Fosil kaynaklardan hidrojen üretimi

Günümüzde birçok alanda kullanılan hidrojen önemli oranda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir.



Şekil 1.1 Hidrojen üretim metotları (Turner, 1999).

1.1.2.2 Termokimyasal yöntemle hidrojen üretimi

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 °C' lik bir sıcaklık gerekmektedir. Bu yöntemde, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısıl kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.1.2.3 Güneş-hidrojen sistemleri

Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısıl (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır ya da değişik enerji çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür.

1.1.2.4 Fotokimyasal yöntem ile hidrojen üretimi

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır (Solmaz, 2009).

1.1.2.5 Foto-biyolojik sistemler

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturulmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermezler. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto-biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve ciyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır (Madamwar vd., 2000).

1.1.2.6 Yarı-iletken (Güneş Pili) sistemler

Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayırıştırmaları gerçekleştirilir ve hidrojen saf olarak elde edilir.

1.1.2.7 Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi

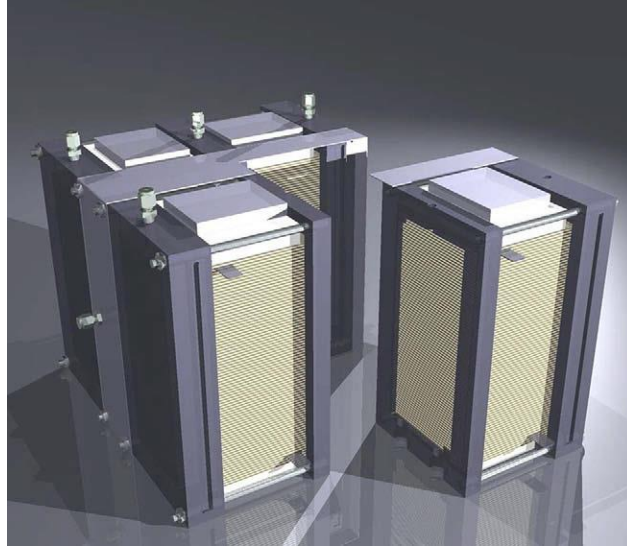
Hidrojen üretimi için en kolay ve en verimli yöntemlerden biri olan elektroliz yönteminde elektrolit içindeki su elektrik akımı yardımıyla katot tarafından çıkan hidrojene ve anot tarafından çıkan oksijene ayırışmaktadır. Faraday kanununa göre her bir amper saatte 0,037 g H_2 ve 0,298 g O_2 su' dan ayırışarak açığa çıkabilmektedir. Suyun elektrolizi için normal basınç ve sıcaklıklarda ideal olarak 1,23 V yeterlidir. Fakat aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.2 Literatür Taraması

PEM elektrolizörleri temel olarak elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği membran elektrot grubu, suyun alındığı ve anot katalizörlerine ulaştırıldığı aynı zamanda oluşan oksijenin toplandığı anot akış ve difüzyon tabakası ve oluşan hidrojenin toplandığı katot difüzyon ve akış tabakalarından oluşmaktadır. Anot ve katot akış tabakalarında suyun, oksijenin ve hidrojenin akışı elektrolizör performansı için büyük önem taşımaktadır. Her iki tabakada akış kanallarının dizaynı, kalınlığı, gözeneklilik miktarları performansı etkilemektedir. PEM elektrolizörler uzun yıllardır ticari olarak bulunmasına rağmen çok az sayıda matematiksel modelleme çalışması bulunmaktadır.

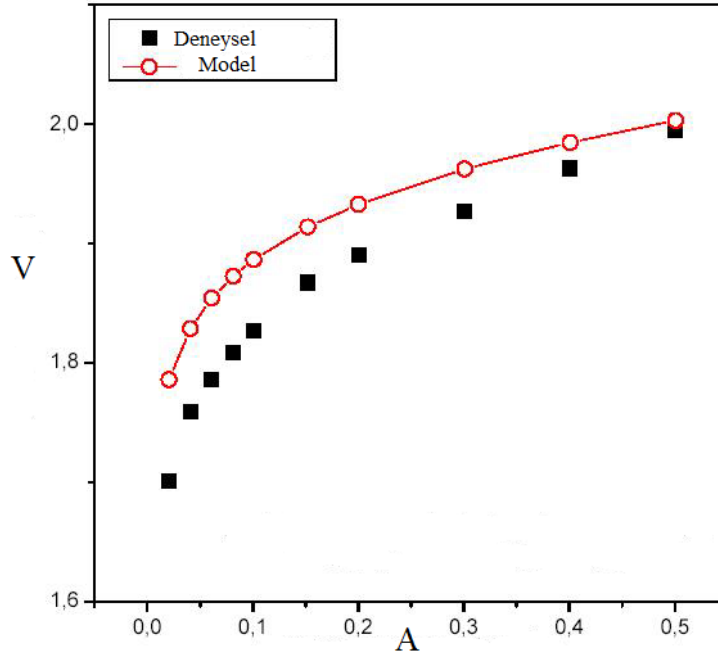
Hidrojen üretimi için PEM (Proton Exchange Membrane) kullanılarak yapılan suyun elektrolizi çalışmaları, General Electric tarafından geliştirilen ilk PEM elektrolizör hücresinden sonra belli bir seviyeye gelmiştir (Divisek,1990). PEM tabanlı elektrolizörlerin alkali elektrolizörlere göre üstünlüklerinden biri de yüksek akım yoğunluklarında ($1-3 \text{ A/cm}^2$) çalışabilmeleridir (Millet vd., 1989; Nishimura vd., 1997). PEM elektrolizörler alkali elektrolizörlere göre daha maliyetlidirler. Fakat yüksek akım yoğunluklarında çalışabilme özellikleri PEM elektrolizörlerin en önemli dezavantajı olan ilk yatırım maliyetinin göz ardı edilebileceğini tahmin ettirmektedir (Nishimura vd., 1997).

Hawkes ve arkadaşları Şekil 1.2' de görülen 60 hücreden oluşan yüksek sıcaklık buhar elektrolizörünü 3 boyutlu modellemişlerdir. Model analizi ile sıcaklık profili, Nerst potansiyeli, çalışma potansiyeli, anot gaz karışımı, katot gaz karışımı, akım yoğunluğu ve hidrojen üretim miktarı hakkında elde ettikleri sonuçlar deneysel verilere oldukça yakın çıkmıştır. (Hawkes vd., 2009).



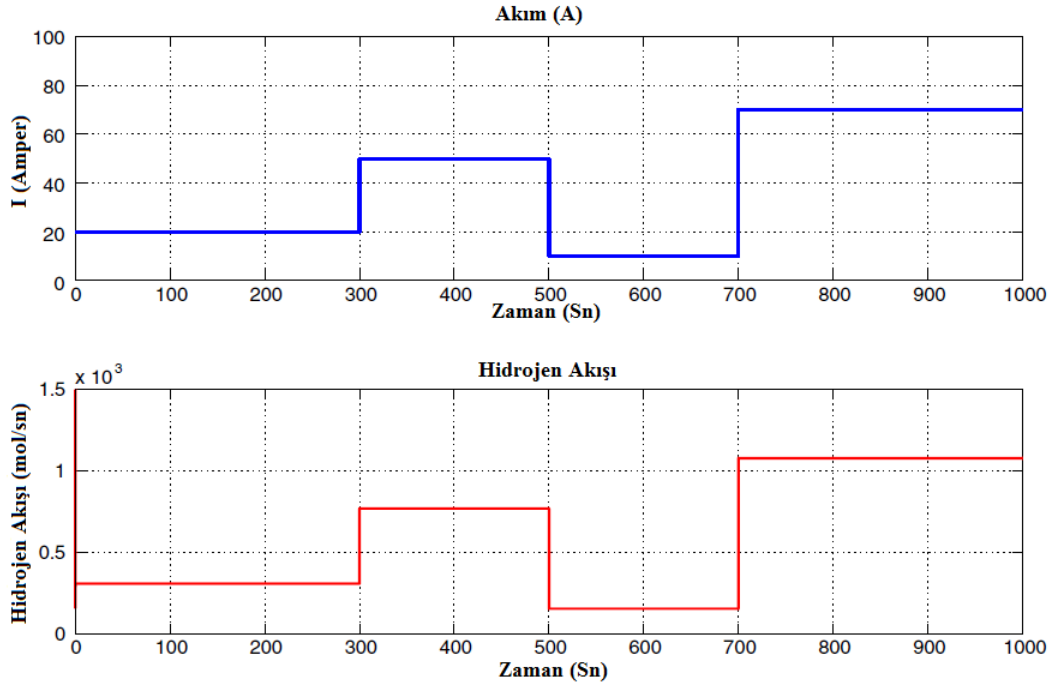
Şekil 1.2 Hawkes ve arkadaşlarının modellediği 60 hücreli stak (Hawkes vd., 2009)

Laoun ve arkadaşları platin elektrot ve katı membran elektrolit kullanılan bir elektroliz hücresi için bir model geliştirmişler. Şekil 1.3’ te görüldüğü gibi deneysel verilere yakın sonuçlar elde etmişler ve oluşturulan modeli bazı çalışma parametrelerinin hücre üzerine etkilerini anlamak için kullanmışlardır. Membran kalınlığının ve değişim akım yoğunluğunun performans üzerine etkisini incelemişlerdir. (Laoun vd., 2008).



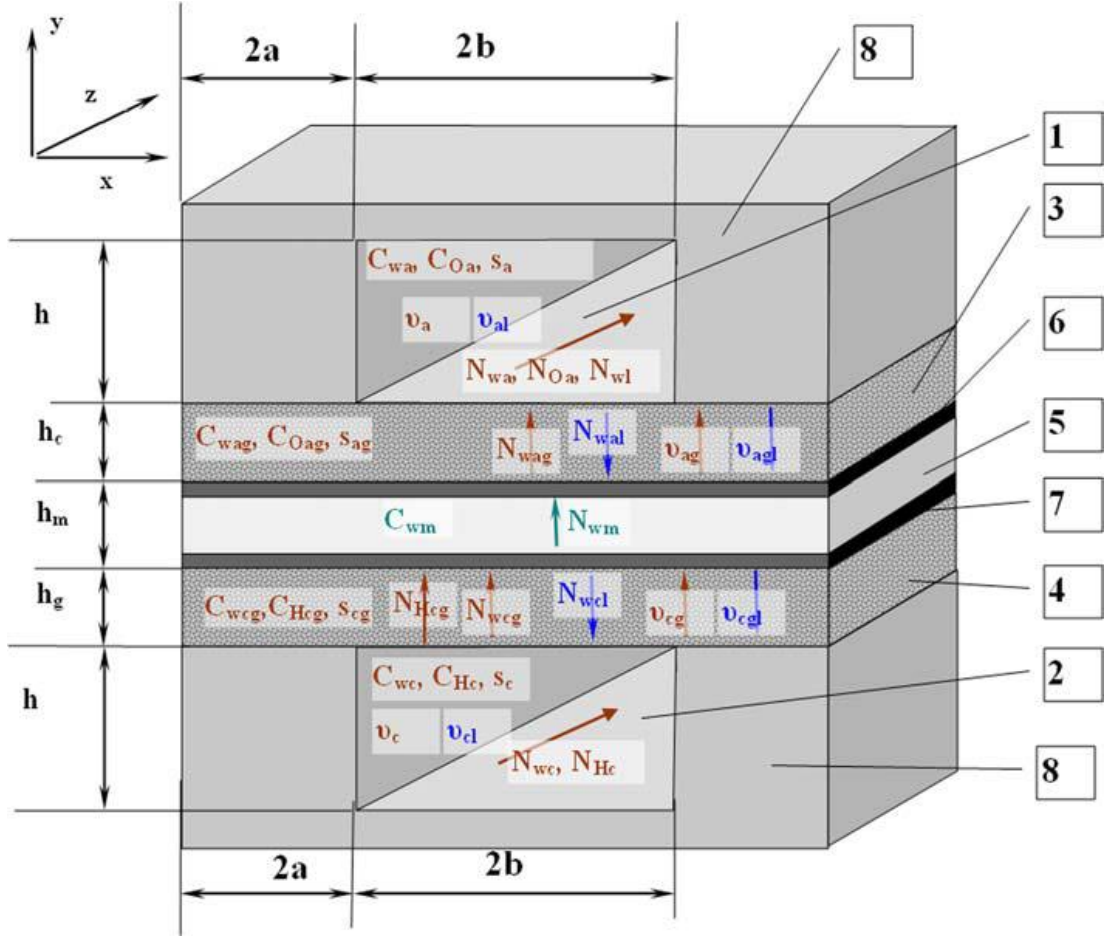
Şekil 1.3 Model verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması (Laoun vd., 2008)

Görgün, PEM elektrolizörlerin yenilenebilir enerji kaynaklarına entegre edilebilmesi konusunda, Matlab-Simulink programı ile PEM elektrolizörlerin dinamik davranışlarına uygun bir model geliştirmiştir. Şekil 1.4' te görüldüğü gibi 300 saniye boyunca 20 A akım verilmiş sonra 500. saniyeye kadar 50 A akım verilmiş ve daha sonra 700. Saniyeye kadar 10 Akım verilmiş son olarak 1000. Saniyeye kadar 70 A akım verilerek bu değişken akım şartları altında hidrojen akışını incelemiştir (Görgün, 2006).



Şekil 1.4 Değişken akım şartlarında hidrojen akışı (Görgün, 2006)

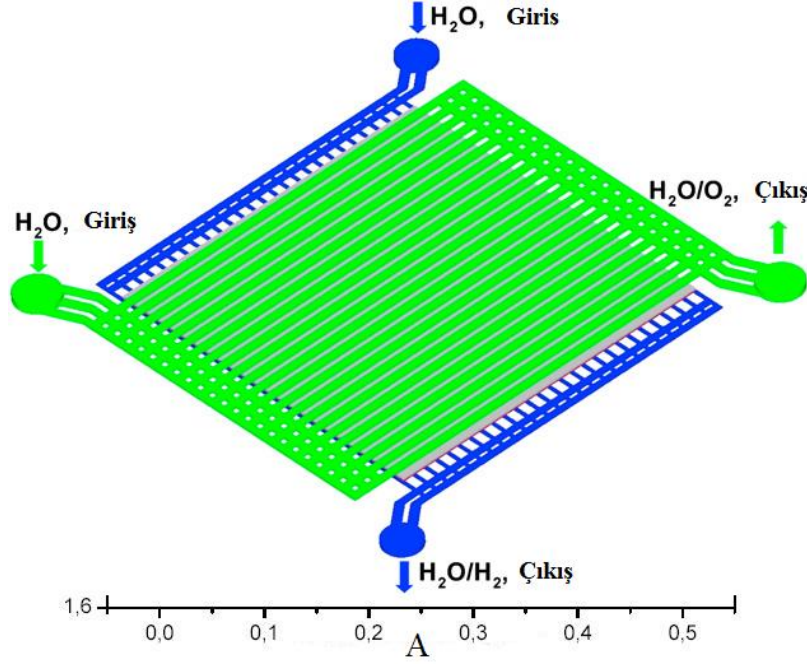
Grigoriev ve arkadaşları yüksek basınç PEM elektrolizörleri için bir model geliştirmiş ve değişken geometrik ve parametrik değerler için performans analizi yapmışlardır. Grigoriev ve ark. Kullandıkları PEM elektrolizörün şematik şekli ve detayları Şekil 1.5' te verilmiştir. PEM elektrolizör çalışma akım yoğunluğu eşliğini $0,6 \text{ A/cm}^2$ olarak belirlemişlerdir. Bu akım yoğunluğunun altındaki değerlerde faradik verimde önemli derecede azalma olduğunu tespit etmişlerdir. Güç tüketimi için optimum çalışma akım yoğunluğunu $1-2 \text{ A/cm}^2$ olarak bulmuşlardır. Kanallardaki su oranı arttığında katalitik tabakada ve akım toplayıcı üzerinde gaz miktarının arttığını görmüşler ve optimum su oranının belirlenmesi gerektiğini belirtmişlerdir (Grigoriev vd., 2010).



Şekil 1.5 Grigoriev ve arkadaşlarının model geometrisi

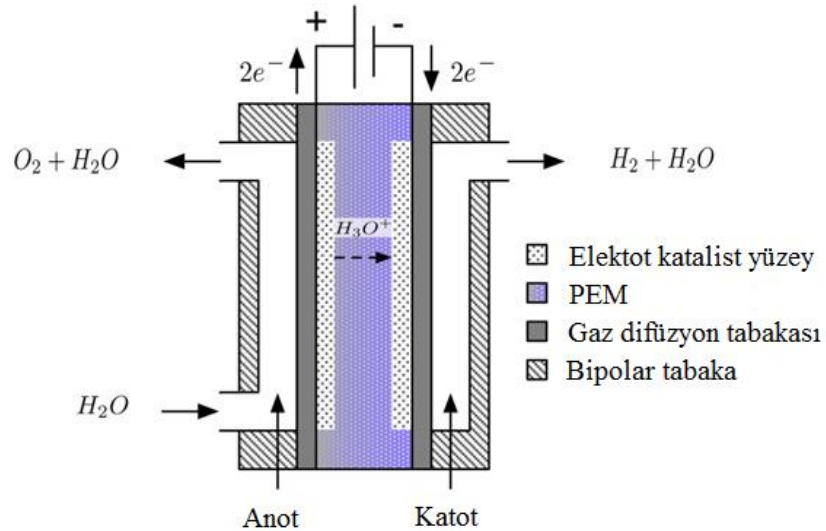
1 numara ile gösterilen bölge anot akış kanalıdır. 2 katot akış kanalını, 3 anot akım toplayıcıyı, 4 katot akım toplayıcıyı, 5 membranı, 6 katot elektro-katalitik tabakayı, 7 anot elektro-katalitik tabakayı ve 8 bipolar tabakayı göstermektedir (Grigoriev vd., 2010).

Nie ve Chen PEM elektrolizör içerisinde gerçekleşen üç boyutlu, iki fazlı su-oksijen akışını çözümlmek için Şekil 1.6' da görülen hücreyi kullanarak modelleme çalışması yapmışlardır. Simülasyonlarda anot akış kanalı için giriş sınır koşulu olarak su için 260 ml/dak kullanılmıştır. Oksijen üretimi 0, 5, 10 ve 14 mg/sn olduğu durumlar incelenmiştir. Oksijen üretim koşulu olarak 0 mg/sn durumu için akış iki fazlı değildir. Başka bir deyişle oksijen üretimi gerçekleşmemektedir. Bu sınır koşulu sadece karşılaştırma yapabilmek amacı ile verilmiştir (Nie ve Chen, 2010).



Şekil 1.6 Nie ve Chen' nin model için kullandıkları hücre (Nie ve Chen, 2010)

Garcia-Valverde ve arkadaşları atmosferik ve düşük basınçlarda çalışan bir PEM elektrolizör için elektrokimyasal olayları, sıcaklığı ve hidrojen çıkış karakteristiklerini içeren bir model geliştirmişlerdir (Garcia-Valverde vd., 2012). Şekil 1.7 Garcia ve arkadaşlarının modelde kullandıkları hücrenin kesitini göstermektedir.



Şekil 1.7 PEM elektrolizör hücresinin kesit alanı (Garcia-Valverde vd., 2012)

Geliştirdikleri model ile şarj transfer katsayısının sadece 50 °C' nin altındaki sıcaklıklarda ve çok yüksek akım yoğunluklarında 0.5' ten daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir (Garcia-Valverde vd., 2012).

1.3 Tezin amacı ve kapsamı

Yukarıdaki literatür özetinden de görüldüğü gibi PEM elektrolizörleri su+hidrojen+su döngüsü ile güneş enerjisinden her yerde ve her zaman faydalanma imkanı vermesi ve yakın bir gelecekte çok popüler olacak olmasına rağmen literatürde ticari boyutta PEM elektrolizörlerinin performansına etki eden faktörlerin kapsamlı bir şekilde incelendiği sayısal çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada PEM elektrolizörlerinde gerçekleşen kompleks akışkanlar mekaniği, kütle transferi, şarj korunumu, akım dağılımı ve elektrokimyasal reaksiyonları temsil eden bir matematiksel model adapte edilmiş ve model ticari bir akışkanlar mekaniği yazılımı ile sayısal olarak çözülmüştür. Su debisi, çalışma voltajı ve akım yoğunluğunun performansa etkisi sayısal olarak incelenmiştir.

BÖLÜM II

ELEKTROLİZÖRLER

2.1 Elektrolizör

İçerisinde iki elektrot bulunan bir elektrolit hücresine dışarıdan akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir. Elektrolizörler ise elektrik akımı kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayıran cihazlar olarak tanımlanabilir. Yakıt pillerinin tam tersi bir prensip ile çalışmaktadırlar. Reaksiyonların ters yönde işlemesi hariç bütün basit teoriler ve elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar elektrolizörler ve yakıt pilleri için oldukça benzerdir.

Suyun doğru akım yardımıyla oksijen ve hidrojene ayrılması, hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak kabul edilmektedir. Elektrolizörlerde doğru akım kaynağı elektrotlar üzerinden hücreye verildiği zaman, akım iletken sıvı içerisinde pozitif elektrottan negatif elektrota doğru hareket etmektedir. Bu hareket sonucunda elektrolit içindeki su anot tarafından çıkan oksijen ve katot tarafından çıkan hidrojene ayrılmaktadır.



Suyun elektrolizi için uygulanması gereken en düşük gerilim Çizelge 2.1' deki termodinamik değerler kullanılarak;

$$E_0 = \frac{\Delta G}{nF} = 1,229V \quad (2.2)$$

Bağıntısı ile hesaplanabilir. Bu bağıntıda ΔG Gibbs serbest enerjisini, n elektron sayısını, F ise faraday sabitini ifade etmektedir. Gibbs serbest enerjisi yakıtın ortam sıcaklığı referans alınarak kullanılabilir (veya faydalı işe çevrilebilir) kısmını ifade etmekte ve;

$$\Delta G = \left[\left(h_{H_2} + \frac{1}{2} h_{O_2} \right) - h_{H_2O(s)} \right] - T \cdot \left[\left(s_{H_2} + \frac{1}{2} s_{O_2} \right) - s_{H_2O(s)} \right] \quad (2.3)$$

Bu denklemde h_{H_2O} , h_{O_2} , h_{H_2} sırasıyla su, oksijen ve hidrojenin entalpilerini, s_{H_2O} , s_{O_2} , s_{H_2} 'de entropileri, T ise sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 2.1 Suyun elektrolizi işleminde kimyasalların termodinamik özellikleri (Spiegel, 2008)

$h_{H_2(g)}$	$h_{O_2(g)}$	$h_{H_2O(s)}$
0	0	285826
$S_{H_2(g)}$	$S_{O_2(g)}$	$S_{H_2O(s)}$
130,68	205,14	69,92

1800 yılında W. Nicholson ve Carlisle suyun elektrik enerjisi kullanılarak parçalanması olayını açıklamış ve o tarihten 1902 yılına kadar çok sayıda endüstriyel elektroliz cihazı üretilmiştir. İlk büyük ölçekli elektroliz ünitesi 1939'da 10000 Nm³/h hidrojen üretim kapasitesine sahipti. İlk Katı Polimer Elektrolit (PEM) sistem General Elektrik tarafından 1966 yılında üretilmiştir (Kreutert ve Hofmannz, 1998). Çizelge 2.2' de günümüze kadar yapılmış önemli elektrolizörler listelenmiştir.

Çizelge 2.2 Farklı ticari üreticilere ait farklı tipte elektrolizörler (Rajeshwar vd., 2008)

Üretici	Teknoloji	Alt Kapasite (kg/gün)	Üst Kapasite (kg/gün)	Basınç (Psg)
AccaGen SA	Alkali ve PEM	0,043	215,7	2900
Avalance	Alkali	0,75	300	6500
ELT	Alkali	6,47	1639,4	435
Hamilton Sundstrand	PEM	129,3	1293,3	100
Norsk Hydro	Alkali	129,4	1046,2	217,5
Hydrogenics	Alkali ve PEM	10,8	129,4	363
Proton Energy System	PEM	1,1	12,9	218
Giner	PEM	11,8	11,8	300

2.2 Elektrolizör Çeşitleri

Elektrolizörler kullanılan elektrolit tipine göre çeşitlere ayrılmaktadır. Temel olarak, elektrolizörler kullanılan elektrolitin katı veya sıvı olmasına göre sınıflandırılırlar. Sıvı elektrolit yaygın olarak alkali elektrolizörlerde, katı elektrolit ise genellikle PEM elektrolizörlerde ve katı-oksit elektrolizörlerde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3 Yaygın kullanılan elektrolizör tipleri (Aksakal, 2007).

Elektrolizör tipi	Katot Malzemesi	Anot Malzemesi	Ayırıcı Ortam	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı °C
Alkali Elektrolizör	Çelik veya Nikel	Nikel	Asbest	25-35 % KOH	50-60
Katı-oksit Elektrolizör	Nikel İçeren Zirkonyum	Pt	-	Katı Seramik Elektrolit	800-1000
PEM Elektrolizör	Pt, Ir, Ru Kaplama	Pt Kaplama	Proton Geçirgen Zar	Proton Geçirgen Zar	70-90

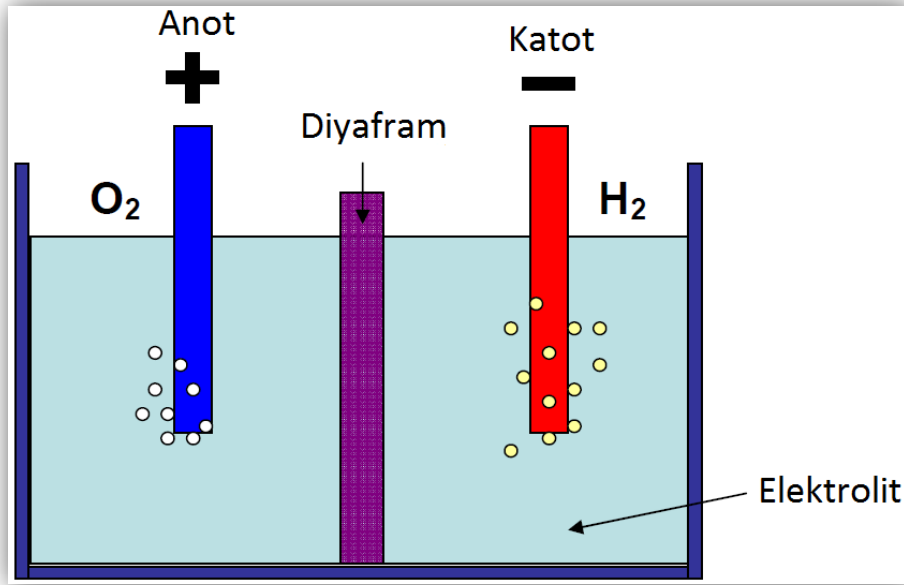
Çizelge 2.3' teki elektrolizör tiplerinden ticari olarak en yaygın kullanılanları Alkali Elektrolizörler ve PEM elektrolizörlerdir. Katı-oksit elektrolizörler henüz araştırma aşamasındadırlar.

2.2.1 Alkali elektrolizörler

Bu tip elektrolizörler ticari olarak en yaygın kullanılan elektrolizörlerdir. Çeşitli saflaştırma işlemlerinin ardından % 99 saflıkta hidrojen üretmek ve üretilen bu hidrojeni yüksek saflıkta hidrojen gerektiren yakıt pili uygulamalarında kullanmak mümkündür. Alkali elektrolizörlerde hidrojen üretim verimi yaklaşık % 80 civarındadır. Alkali elektrolizörlerde elektrolit olarak % 25-35 potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Avantajı düşük akım yoğunluklarında çalıştırıldıklarında yüksek verimleri önemli avantaj oluşturmaktadır. En büyük dezavantajı ise yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, sıvı

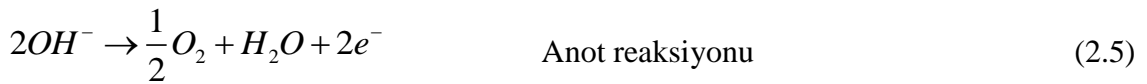
elektrolit kullanıldığından dolayı yüksek orandaki korozyon etkisidir. Bu sebeple çalışma ömürleri düşüktür (Grigoriev vd., 2006).

Alkali elektrolizörlerde katalizör olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum klorür (NaCl) kullanılmaktadır. Elektrotlar arasındaki iyon iletimi sıvı elektrolit tarafından sağlanır ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırasında tükenmez ancak sistemdeki kayıplara bağlı olarak eksildiği zaman ilave edilir.



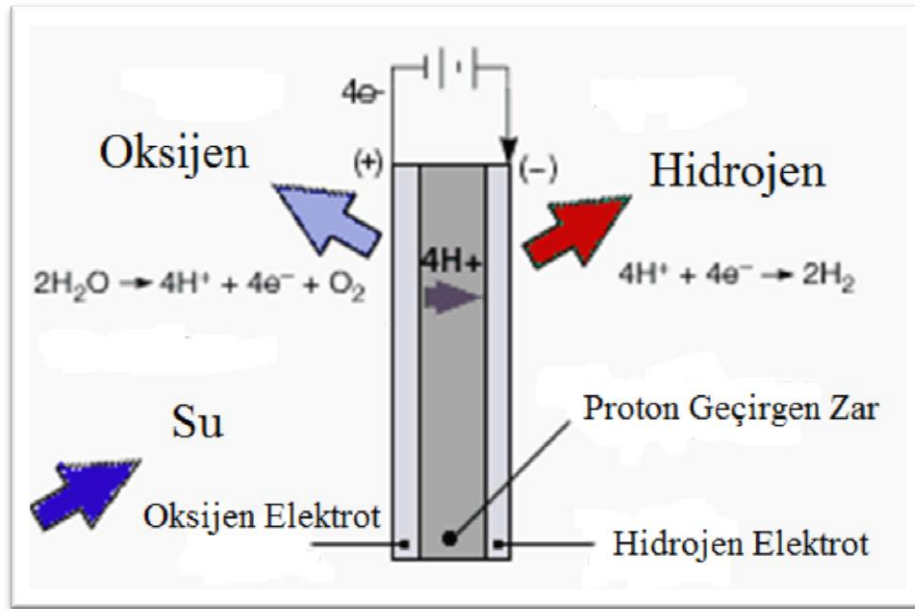
Şekil 2.1 Alkali elektrolizör çalışma prensibi

Alkali elektrolizörlerde anot, katot ve toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Fernandez ve Cano, 2013).



2.2.2 PEM elektrolizörler

PEM (Proton Exchange Membrane) elektrolizörler ilk olarak GEMINI uzay gemisi projesinin bir parçası olarak geliştirilmişlerdir. PEM elektrolizörlerde alkali elektrolizörlerden farklı olarak sıvı elektrolit yerine katı, iyon geçirgen ince bir zar elektrolit olarak kullanılmaktadır. Genellikle kullanılan bu zar yapısı nafiondur. Bu seçici geçirgen yapı sayesinde H^+ iyonları anot tarafından katot tarafına hareket ederek, dış devrede anottan katotta hareket eden elektronlarla birleşir ve anotta oluşan oksijen gazını katotta oluşan hidrojen gazından ayırır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 PEM elektrolizör çalışma prensibi

Anot reaksiyonu;



Katot reaksiyonu;



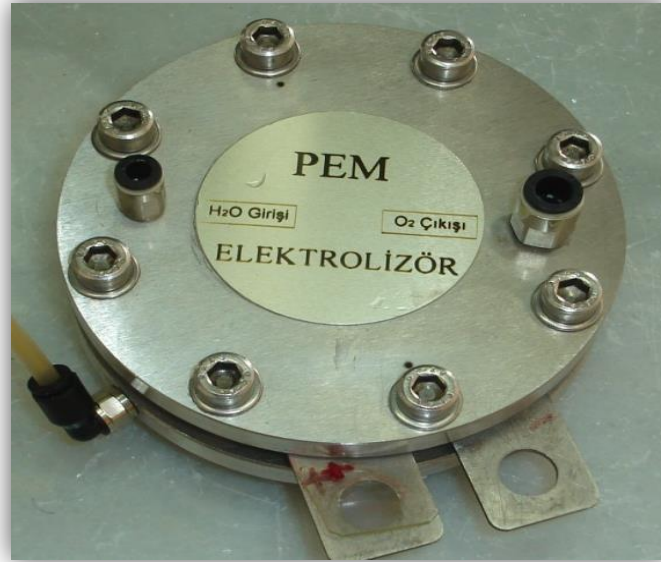
Toplam reaksiyon;



Anot tarafından hücre içerisine giren su, hidrojen iyonu ve oksijene ayrılırken elektronlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan elektronlar hücreyi tamamlayıp, seçici geçirgen zardan katot tarafına geçen hidrojen iyonları ile birleşerek, katot tarafında hidrojen gazını oluşturmaktadırlar.

Alkali elektrolizörlerin aksine PEM elektrolizörler daha değişken akım yoğunluklarında çalışabildiklerinden dolayı, enerji üretim seviyesi sürekli değişken olan yenilenebilir enerji kaynaklarına entegrasyonu daha kolay olmaktadır (Tsutomu ve Yoshinori, 2004).

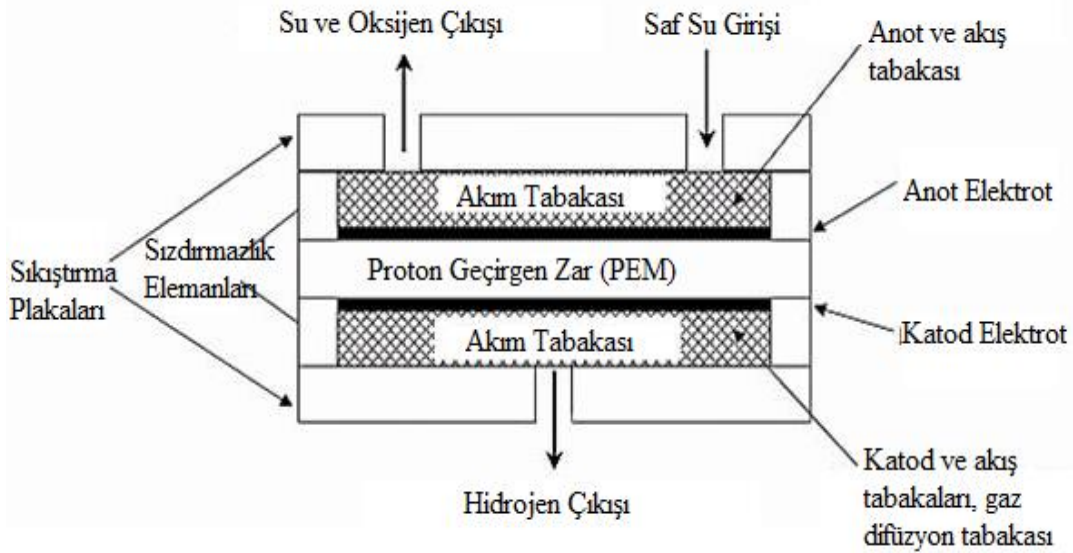
Diğer elektrolizör çeşitlerine göre PEM elektrolizörler daha basit ve kompakt bir yapıya sahiptir (Fotoğraf 2.1). Yüksek akım yoğunluklarında % 99 ve üzeri saflıkta ve yüksek verimde hidrojen üretebilme kapasitesine sahiptirler.



Fotoğraf 2.1 Kompakt bir PEM elektrolizör hücresi

2.2.2.1 PEM elektrolizörün elemanları

PEM elektrolizörlerin en temel elemanları, hücreyi bir arada tutmak ve yeterli dayanımı sağlayabilmek için kullanılan sıkıştırma plakası, hücrelerin seri bağlanmasını ve homojen bir akım sağlayarak kimyasal reaksiyonların homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan akım tabakası, anot ve katot tarafında oluşan oksijen ve hidrojenin birbirine karışmasını önlemek amacıyla kullanılan sızdırmazlık elemanı, akışın gerçekleştiği ve reaksiyon sonucu oluşan gazların kolayca hücre dışına iletimini sağlayan gaz difüzyon tabakası, elektrokimyasal reaksiyonların ve iyon geçişinin gerçekleştiği membran (Seçici Geçirgen Zar) ve akış tabakası şeklinde sıralanabilir. Şekil 2.3' te bu elemanlar görülmektedir.



Şekil 2.3 PEM elektrolizör elemanları (Smolinka vd., 2012)

2.2.2.2 PEM elektrolizörlerde teorik esaslar

2.2.2.2.1 Termodinamik

PEM elektrolizörde su aşağıdaki toplam reaksiyon ile hidrojen ve oksijen moleküllerine ayrılmaktadır.



Denklem 2.10' daki reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi Denklem 2.11 ile hesaplanabilir.

$$\Delta G = \mu_{H_2(g)} + \frac{1}{2} \mu_{O_2(g)} - \mu_{H_2O(s)} = \Delta G^0 + RT \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad (2.11)$$

Burada μ kimyasal potansiyeli ifade ederken, ΔG^0 25 °C ve atmosferik basınç altındaki Gibbs serbest enerjisi ifade etmektedir. Farklı sıcaklıklarda ΔG^0 Denklem 2.12 ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^0 = -295,6 - 0,033T \cdot \ln T + 2,81 \cdot 10^{-6} T^2 - 12,77T^{-1} + 0,38T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (2.12)$$

Suyun ayrışma reaksiyonu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.13)$$

Burada ΔH ve ΔS sırası ile reaksiyon entalpisi ve entropisidir. Tersinir potansiyel E^{ter} ΔG^0 ve sıcaklığa bağlı olarak Denklem 2.14 ile hesaplanır.

$$E^{ter} = \frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad (2.14)$$

$$= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad (2.15)$$

Burada n gerçekleşen reaksiyona katılan elektron sayısını, F Faraday sabitini ve E^0 standart potansiyeli ifade etmektedir. E^{ter} ise teorik olarak ayrışma reaksiyonunun gerçekleşmesi için iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyel farkı ifade etmektedir. 298K ve atmosferik basınç altında E^{ter} ;

$$E^{ter} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237349}{2,96487} = 1,299V \quad (2.16)$$

olarak hesaplanabilir.

ΔH , moleküler bağların oluşması veya kırılması ve reaktant ve ürünleri kendi referans fazlarına getirmek için gereken enerjidir. Eğer hücre potansiyeli $V_{hüc}$, termo-doğal potansiyel farka eşitse $V_{td} = \frac{\Delta H}{nF}$, hücre ile çevresi arasında net bir ısı transferi söz konusu değildir. Eğer $V_{hüc} < V_{td}$ ise pil çevreden ısı alıyor tam tersi ise pil dışarıya ısı kaybediyor demektir. Standart şartlar altında elektroliz potansiyeli;

$$V_{td} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{285000}{2,96487} = 1,48V \quad (2.17)$$

şeklinde olmaktadır. V_{td} göz önüne alındığında, termal enerji verimi;

$$\eta_{\Delta H} = \frac{V_{td}}{V_{hüc}} \quad (2.18)$$

ve Gibbs serbest enerjisine dayanan enerji verimi;

$$\eta_{\Delta G} = \frac{E^{ter}}{V_{hüc}} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilebilir.

2.2.2.2.2 Kinetik ifadeler

Ayrışma reaksiyonu katot ve anot reaksiyonları olmak üzere sırası ile Denklem 2.20 ve Denklem 2.21' a bölünebilir;



Bu reaksiyonlar kendilerine has yolları izlemekte ve elektrot malzemesine bağlı olarak daha farklı ara basamaklara bölünebilmektedirler. Reaksiyonun hızının hesaplanması için olası reaksiyon mekanizmasına dayanan kinetik ifadeler ihtiyacı duyulmaktadır. Kısaca, oksitlenen ve indirgenen iki madde arasındaki şarj transferi Denklem 2.22 ile ifade edilmiştir;



Bu reaksiyonda O ve R sırası ile oksitlenen ve indirgenen maddeyi gösterirken e^- alınan elektronu simgelemektedir. O ve R' nin aynı aktiviteye sahip olduğu varsayılırsa, akım yoğunluğu ile aşırı voltaj arasındaki ilişki Butler-Volmer denklemi ile ifade edilebilir;

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.23)$$

Bu denklemde i akım yoğunluğunu, i_0 değişim akım yoğunluğunu, η ise E sisteme uygulanan potansiyel fark olmak üzere $\eta = E - E^{ter}$ şeklinde ifade edilen aşırı voltajdır. Eğer Denklem 2.22 anot ve katotta yeterli miktarda gerçekleşiyorsa anot ve katot terimleri ortadan kalkar ve aşırı voltajlar η , anot ve katot Tafel denklemlerini verecek formda çözülebilir.

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i|}{i_0} \quad (2.24)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{|i|}{i_0} \quad (2.25)$$

burada b_c ve b_a katot ve anot Tafel eğrileri olup,

$$b_c = -\frac{RT,303}{(1-\alpha)nF} \quad (2.26)$$

$$b_a = \frac{RT2,303}{\alpha nF} \quad (2.27)$$

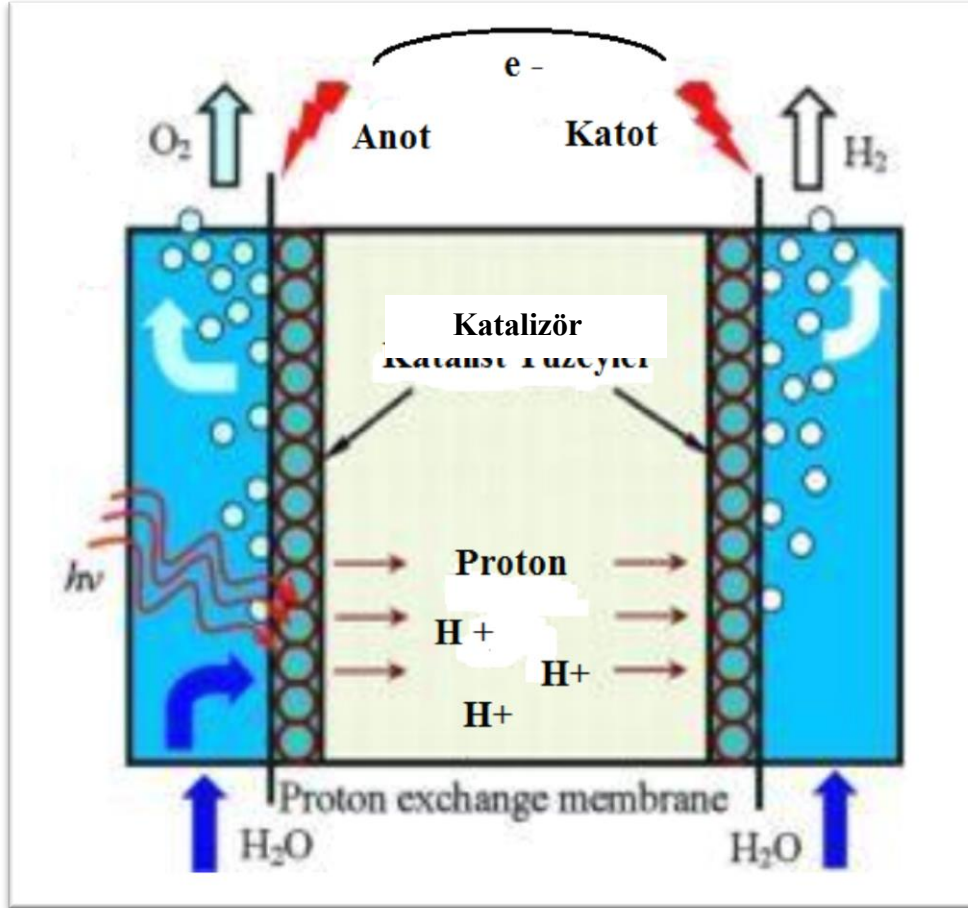
bağıntıları ile hesaplanmaktadır. Denklem 2.26 ve Denklem 2.27' de yer alan α şarj transfer katsayısıdır. Genellikle 0,5' e yakın değerlerde olup elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon bariyerini ifade etmektedir. Eğer $\alpha = 0$ ise bariyer aktivasyonsuz (kendi kendine) ve eğer $\alpha = 1$ ise bariyer yok (geri reaksiyon kendi kendine) anlamına gelmektedir.

BÖLÜM III

MATEMATİKSEL MODELLEME

3.1 Matematiksel Model Geometrisi

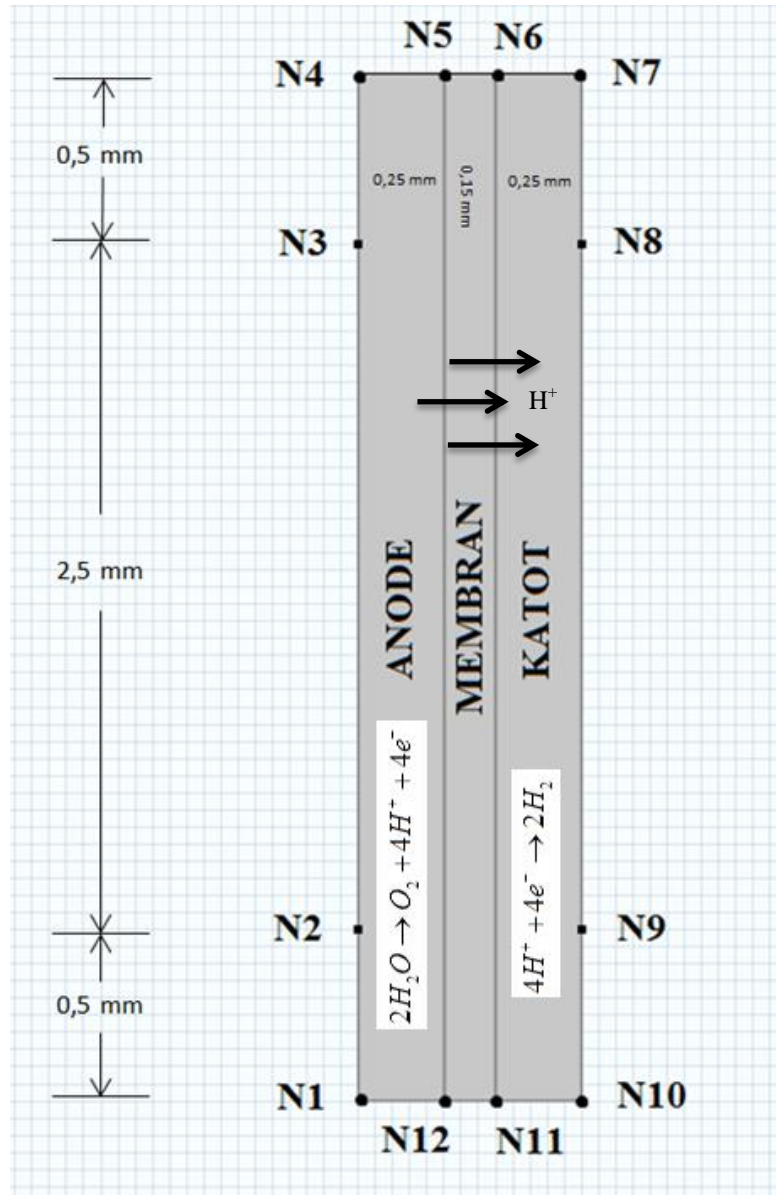
PEM elektrolizör hücresinin şematik görünüşü Şekil 3.1’ de görülmektedir. Bu şekilde membran üzerinde proton geçişini göstermek için oldukça kalın çizilmiştir. Genellikle membran elektrot kalınlığı iyon direncini azaltmak ve membran maliyetini düşürmek için oldukça ince seçilmelidir. Tez kapsamında yapılan 2 boyutlu model geometrisi de detayları ile Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.1 PEM elektrolizör hücresinin şematik görünüşü

Tez kapsamında çalışılan modelde kullanılan hücre elemanlarının boyutları deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilindiği için 0,65 mm genişliğinde, 3 mm yüksekliğinde seçilmiştir. Model 3 ana alandan oluşmaktadır. Bunlar Anot, katot ve membran alanlarıdır.

N1-N12 ve N11-N10 su giriş bölgesini, N4-N5 oksijen çıkış bölgesini ve N6-N7 hidrojen çıkış bölgesini göstermektedir. N1-N4 ve N7-N10 akım toplayıcı bölgesini ifade etmektedir.



Şekil 3.2 Model geometrisi

3.1.1 Yapılan kabuller

Sayısal çalışmada aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Fiziksel ve elektrokimyasal olaylar daimi rejimde gerçekleşmektedir
- İki boyutlu, ısı alışverişi ve üretimi ihmal edilebilecek mertebededir
- Membran sadece su ve proton geçirgendir
- Hücre sıcaklığı 80 °C olarak kabul edilmiştir
- Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit/elektrot ara yüzeyinde gerçekleşmektedir
- Membran gaz fazları için geçirgen değildir
- Membran içerisindeki su sadece sıvı fazdadır

Modelde kullanılan membran ve elektrotlar için fiziksel özellikler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Membran ve elektrot fiziksel özellikleri (Choi vd., 2004)

Parametre	Değer
Membran elektriksel iletkenliği, σ_m (S/m)	14
Anot ve katot elektrotların elektriksel iletkenliği, σ_s (S/m)	570
Elektrot geçirgenliği, k_p (m^2)	10^{-11}
Anot değişim akım yoğunluğu, i_{0a} (A/cm ²)	10^{-3}
Katot değişim akım yoğunluğu, i_{0k} (A/cm ²)	10^{-2}

3.2 Kullanılan Denklemler

3.2.1 Momentum denklemi

Momentum eşitliğinin basitleştirilmiş bir formu olan, içerisinde basınç gradyanını, akışkan viskozitesini ve geçirgenlik katsayısını barındıran Darcy kanunu gözenekli elektrotlar içindeki türlerin akışını ifade etmek için kullanılmıştır. Gözenekli yapı içerisindeki hız vektörü;

$$\bar{u} = -\frac{k_p}{\mu} \nabla p \quad (3.1)$$

Şeklinde bulunur. Burada k_p elektrot geçirgenliğini, μ suyun viskozitesini, \bar{u} hız vektörünü ve p basıncı ifade etmektedir.

3.2.2 Difüzyon ifadesi

Maxwell-Stefan eşitliği elektrot tabakasında çift fazlı difüzyonu ifade etmek için kullanılmıştır.

$$-c \nabla x_i = \sum_{j=1, i \neq j}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j \bar{N}_i - x_i \bar{N}_j) \quad (3.2)$$

Denklem 3.2' deki c karışımın konsantrasyonunu, D_{ij} türlerin birbirlerine göre olan difüzyon katsayılarını, x_i i türünün mol oranını, \bar{N}_i i türünün difüzyon akışını ifade etmektedir. D_{ij} deneysel olarak elde edilen ve sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan D_{ij}^0 değeri kullanılarak Denklem (3.3) ile elde edilir.

$$D_{ij} = D_{ij}^0 (T_0, p_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (3.3)$$

Burada p_0 referans basıncı (çalışmada referans basınç 1 atm alınmıştır) göstermektedir. T_0 ise Çizelge 3.2' de verilmiştir ve referans basınca denk gelen sıcaklığı ifade etmektedir (Berning vd., 2003).

Çizelge 3.2 Referans basınçta türlerin difüzyon katsayıları (Berning vd., 2003)

Gaz Çifti	Referans Sıcaklık T_0 (K)	Difüzyon katsayısı $D_{ij}(T_0, p_0)(m^2 s^{-1})$
$D_{H_2-H_2O}^0$	307,1	$9,15 \times 10^{-5}$
$D_{O_2-H_2O}^0$	308,1	$2,82 \times 10^{-5}$

3.2.3 Kütle transferi

Elektrolizörlerde suyun parçalanması, hidrojen ve oksijen oluşumu ve transferi

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_j \left(D_{ij} \nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) + \rho \omega_i u \right] = 0 \quad (3.4)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Mol oranı x , kütle oranı x_i ve moleküler ağırlık M ' nin bir fonksiyonu olarak;

$$x_j = \frac{\omega_j}{M_j} \cdot M_{top} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5' ten hesaplanır. i indisi anot için O_2-H_2O ' yu ifade ederken katot için H_2-H_2O ' yu ifade etmektedir. ρ karışımın yoğunluğu olup, mol oranı ve moleküler ağırlığın bir fonksiyonu olarak Denklem 3.6' da gösterilmiştir.

$$\rho = \frac{M_{top}}{RT} \cdot p \quad (3.6)$$

$$M_{top} = \frac{1}{\sum_k \frac{\omega_k}{M_k}} \quad (3.7)$$

$$\sum_{k=1}^n \omega_k = 1 \quad (3.8)$$

Burada p basıncı, T hücre sıcaklığını ve R (8,314 J/mol.K) evrensel gaz sabitini ifade etmektedir.

3.2.4 Elektrot yük dengesi

Elektrottaki yük dengesi için ifade şu şekildedir:

$$-\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) = 0 \quad (3.9)$$

σ_s elektrot elektriksel iletkenliğini ϕ_s ise elektrot elektriksel potansiyelini ifade etmektedir.

3.2.5 Membran yük dengesi

Membran yük dengesini ohm kanunundan;

$$-\nabla \cdot (\sigma_m \nabla \phi_m) = 0 \quad (3.10)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. σ_m membran elektriksel iletkenliğini ϕ_m ise membran potansiyelini ifade etmektedir.

3.2.6 Butler-Volmer eşitliği

Butler-Volmer eşitliği katalizör reaktif yüzeyindeki bölgesel akım yoğunluğu dağılımını ifade etmek için kullanılmıştır. Katalizör yüzeyindeki aktivasyon kayıpları ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir (Bard ve Faulkner, 1980).

$$i_a = i_{0a} \left[\exp\left(\alpha_a \frac{nF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left((1 - \alpha_a) \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (3.11)$$

$$i_k = i_{0k} \left[\exp\left(\alpha_k \frac{nF}{RT} \eta_k\right) - \exp\left((1 - \alpha_k) \frac{nF}{RT} \eta_k\right) \right] \quad (3.12)$$

i_a ve i_k anot ve katot akım yoğunluklarını, η_a ve η_k aktivasyon aşırı potansiyelini veya anot ve katot elektrotlardaki kayıpları, i_{0a} ve i_{0k} değişim akım yoğunluklarını, α_a ve α_k anot ve katot yük transfer katsayılarını ve n elektrokimyasal reaksiyona giren elektron sayısını ifade etmektedir.

3.2.7 Elektrot aşırı potansiyeli

Katot reaksiyonu için aşırı potansiyel şu şekilde ifade edilmiştir:

$$\eta = \phi_s - \phi_m \quad (3.13)$$

Benzer şekilde anot reaksiyonu için aşırı potansiyel elektrot, membran ve açık devre voltajının farkı olacak şekilde Denklem 3.14 ile gösterilmiştir.

$$\eta = \phi_s - \phi_m - V_{OC} \quad (3.14)$$

V_{OC} toplam reaksiyon için Nernst potansiyelidir ve ampirik olarak Denklem 3.15' te gösterilmiştir (Berning ve Djilali, 2003).

$$V_{OC} = 1,229 - 0,9 \times 10^{-3} (T - 298) + 2,3 \frac{RT}{4F} \log(p_{H_2}^2 p_{O_2}^2) \quad (3.15)$$

F Faraday sabiti olup değeri 96485,3 C/mol' dür. Denklem 3.15' in sadeleşmiş hali Denklem 3.16' da verilmiştir.

$$V_{OC} = 0,2329 + 0,0025xT \quad (3.16)$$

3.3 Sınır Şartları

3.3.1 Anot katalizör yüzey için akım yoğunluğu sınır şartı

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = i_a \quad (3.17)$$

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_m \nabla \phi_m) = -i_a \quad (3.18)$$

\vec{n} normal yöndeki birim vektörü ifade etmektedir.

3.3.2 Katot katalizör yüzey için akım yoğunluğu sınır şartı

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = i_k \quad (3.19)$$

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_m \nabla \phi_m) = -i_k \quad (3.20)$$

Katot tarafındaki akım toplayıcı potansiyeli 0 V, anot tarafındaki akım toplayıcı potansiyeli $V_{hücre}$ olarak belirlenmiştir. Çünkü potansiyel hücreye anot tarafından uygulanmaktadır.

3.3.3 Anot katalizör yüzey için kütle akısı sınır şartı

Anot tarafında oksijen ve su için kütle akısı sınır şartı şu şekildedir:

$$\bar{n} \left[-\rho \omega_{O_2} (D_{O_2-H_2O} \nabla x_{O_2} + (x_{O_2} - \omega_{O_2}) \frac{\nabla p}{p}) + \rho \omega_{O_2} \bar{u} \right] = \frac{i_a}{4F} M_{O_2} \quad (3.21)$$

$$\bar{n} \left[-\rho \omega_{H_2O} (D_{O_2-H_2O} \nabla x_{H_2O} + (x_{H_2O} - \omega_{H_2O}) \frac{\nabla p}{p}) + \rho \omega_{H_2O} \bar{u} \right] = \frac{-i_a}{4F} M_{H_2O} \quad (3.22)$$

3.3.4 Katot katalizör yüzey için kütle akısı sınır şartı

Benzer şekilde katot tarafında hidrojen için kütle akısı sınır şartı:

$$\bar{n} \left[-\rho \omega_{H_2} (D_{H_2-H_2O} \nabla x_{H_2} + (x_{H_2} - \omega_{H_2}) \frac{\nabla p}{p}) + \rho \omega_{H_2} \bar{u} \right] = \frac{-i_k}{4F} M_{H_2} \quad (3.23)$$

Katot tarafındaki suyun kütle oranı için sınır şartı :

$$\omega_{H_2O} = 1 - \omega_{H_2} \quad (3.24)$$

3.3.5 Darcy kanunu sınır şartı

Giriş basını P_{ref} , P_{atm} olarak belirlenmiş, anot ve katot basınçları ise Çizelge 3.3' te verilmiştir.

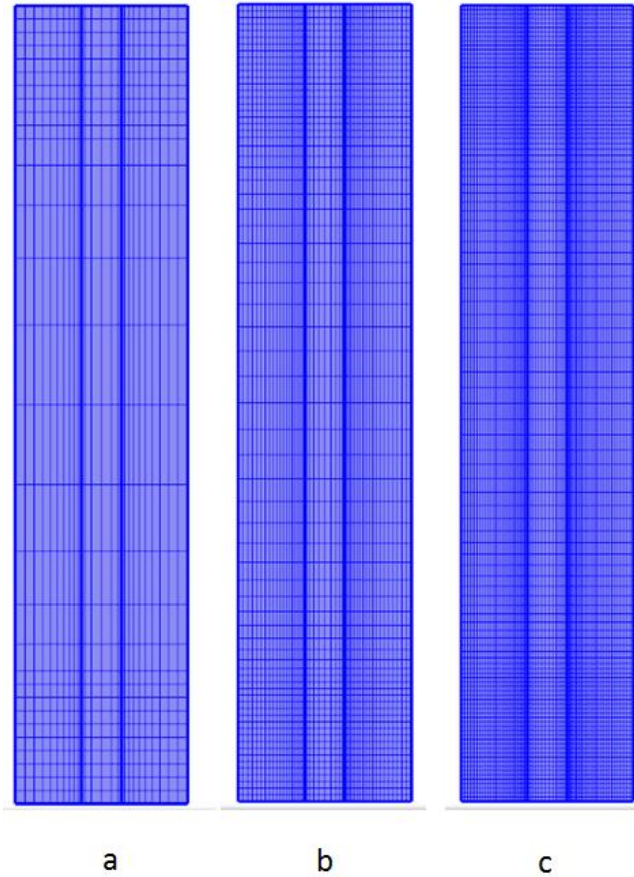
Çizelge 3.3 İşletme parametreleri

Parametre	Değer
P_a , Anot Basıncı (Pa)	111485
P_k , Katot Basıncı (Pa)	111485
$x_{H_2O_a}^0$, Anot su mol oranı	1,0
$x_{H_2O_k}^0$, Katot su mol oranı	1,0

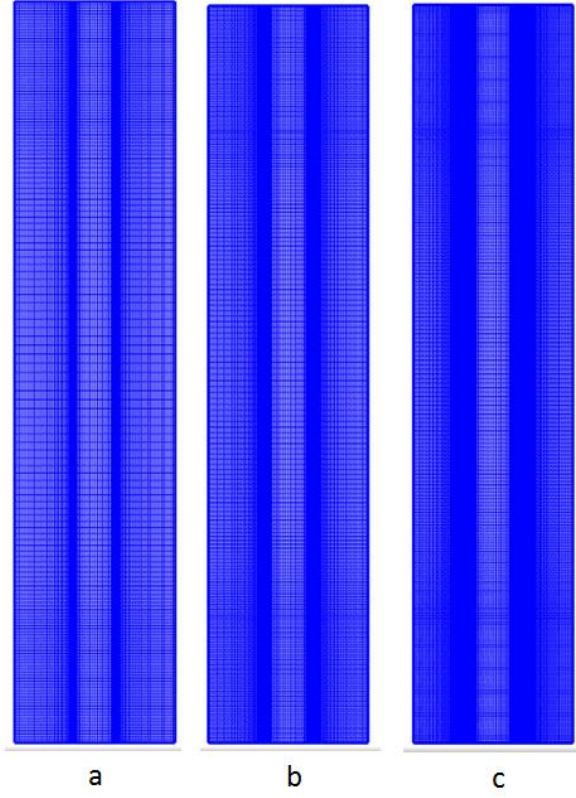
3.5 Örgü Yapısı

Matematiksel modelleme işleminden sonra COMSOL ticari yazılımında modele örgü ataması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği bölge olan membran yüzeylerine daha sık örgü ataması yapılırken diğer kısımlara daha seyrek örgü ataması yapılmıştır. Mesh' ten bağımsızlık deneyi yapılırken, 600 element' ten başlanıp 40000 element' e kadar sırayla mesh ataları yapılmıştır (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). Element sayısı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi incelenerek uygun örgü yapısı belirlenmiştir. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi 30000 element sayısından sonra hidrojen konsantrasyonunda değişim gözlenmediği için 30000 element sayısı uygun olarak kabul edilmiştir.

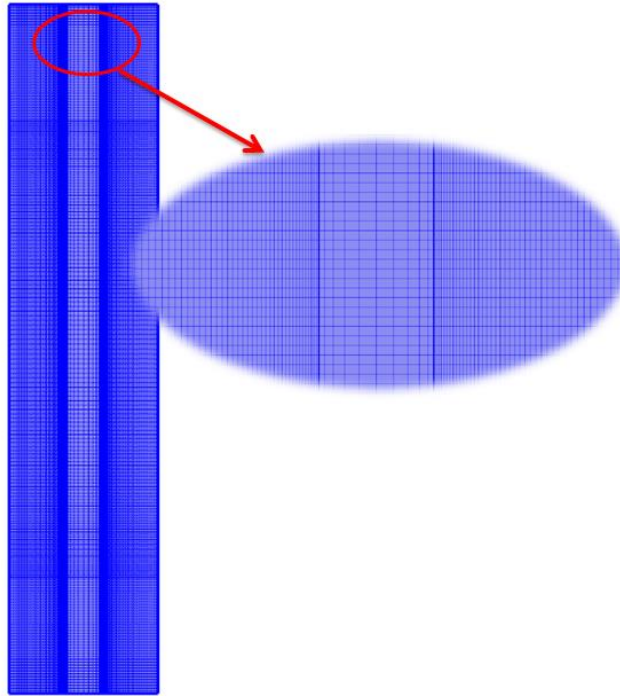
Şekil 3.5 model geometrisindeki örgü yapısını göstermektedir. Reaksiyonlar elektrolit yüzeyinde gerçekleşmektedir. Membran içerisinde reaksiyon gerçekleşmediği için membran bölgesine daha seyrek örgü ataması gerçekleştirilmiştir.



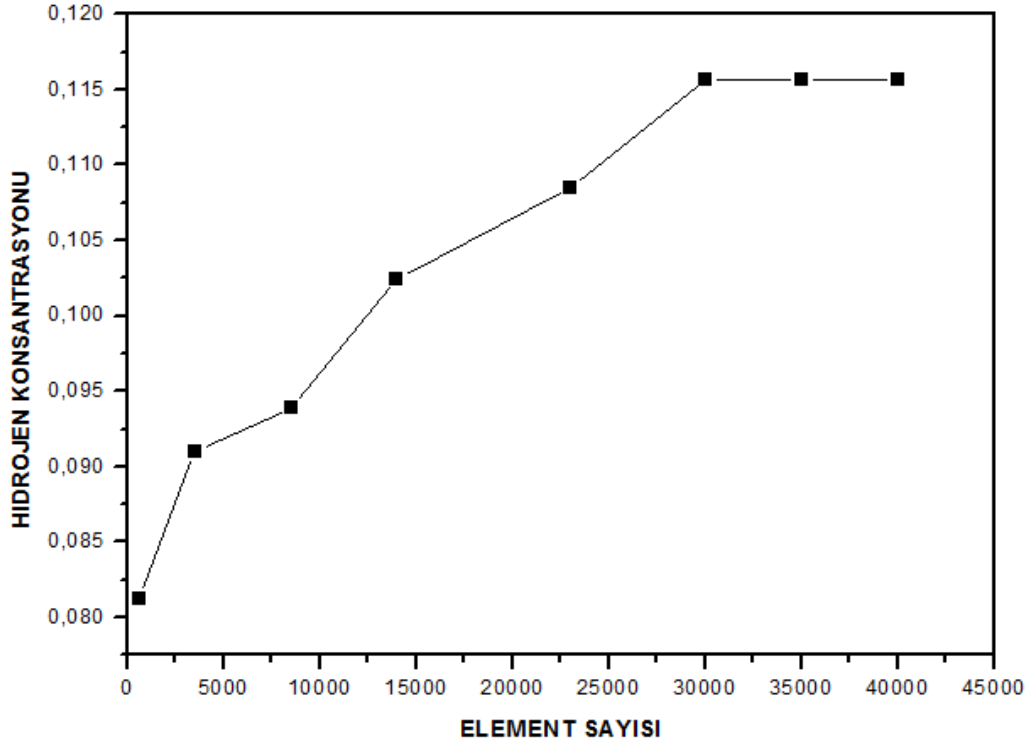
Şekil 3.3 600 element (a), 3500 element (b) ve 8550 element (c)



Şekil 3.4 14000 element (a), 23000 element (b) ve 30000 element (c)



Şekil 3.5 Model geometrisi için uygun görülen örgü dağılımı

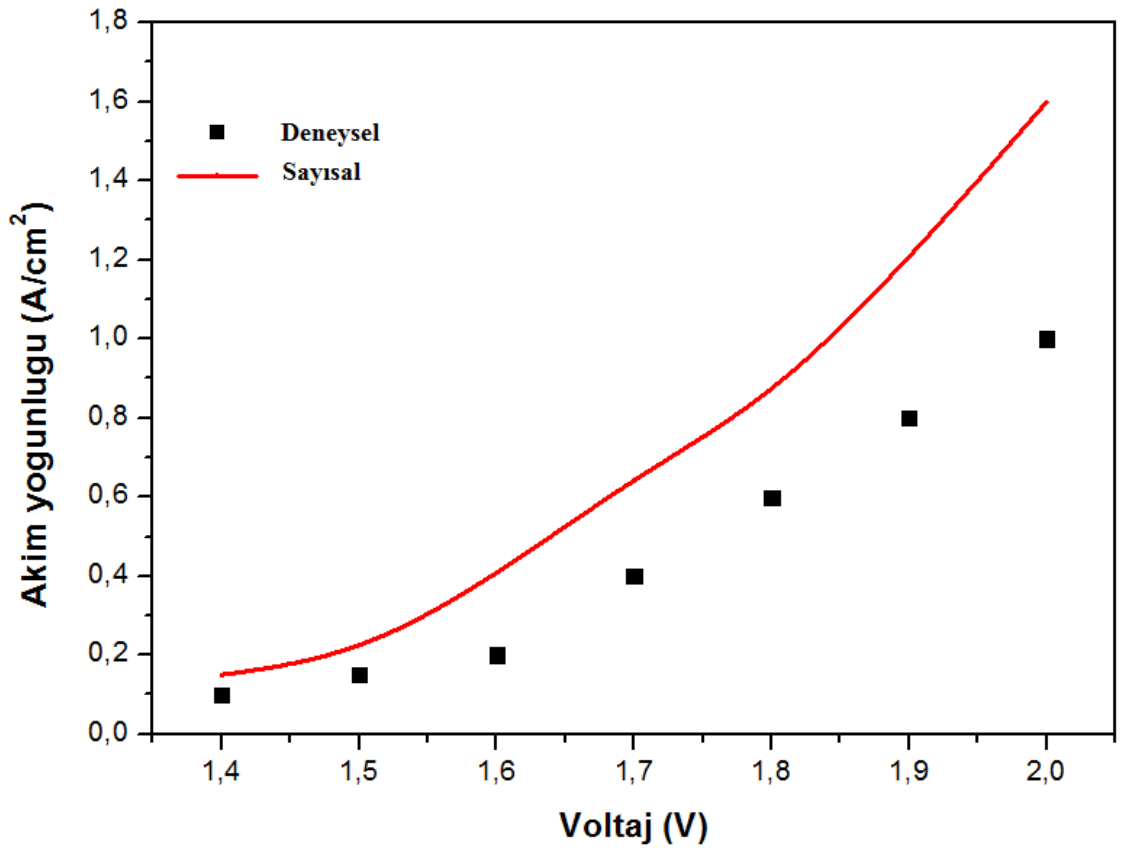


Şekil 3.6 Element sayısı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi

BÖLÜM IV

SAYISAL SONUÇLAR

Bu bölümde, tez kapsamında yapılan modelleme ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Öncelikle laboratuvarında 100 cm^2 lik hücre için yapılan deney sonucu elde edilen Akım-Voltaj eğrisi ile modelleme sonucu bulunan Akım yoğunluğu-Voltaj eğrisi Şekil 4.1' de verilmiştir.



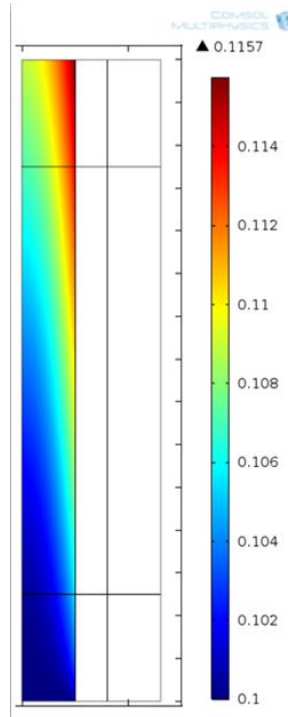
Şekil 4.1 Deneysel ve sayısal akım yoğunluğu-voltaj eğrisi

Şekildeki grafikten görüldüğü üzere 100 cm^2 aktif alana sahip PEM elektrolizör hücresi üzerinde yapılan deney sonucu elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisi ile hesaplanan akım yoğunluğu-voltaj eğrisi benzerlik göstermektedir. Akım yoğunluğu arttıkça bu akım yoğunluğunu gerçekleştirmek için gereken voltaj artmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında hesaplanan voltaj değerleri deneysel ölçümden daha yüksek çıkmaktadır. Bu durum modelde yapılan izotermal kabulden kaynaklanmaktadır.

Yüksek akım yoğunluğunu sağlayabilmek için daha fazla aşırı potansiyel gerekmekte, teorik çalışma voltajı ile çalışma voltajı arasındaki fark ısı enerjisine dönüşmektedir. Bu durumda hücrede sabit sıcaklık yaklaşımı geçerliliğini yitirmektedir. Bu nedenle hücre ısınmakta ve sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı da artmakta ve elektrolizör verimi artmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki fark akım yoğunluğu arttıkça daha fazla artmaktadır.

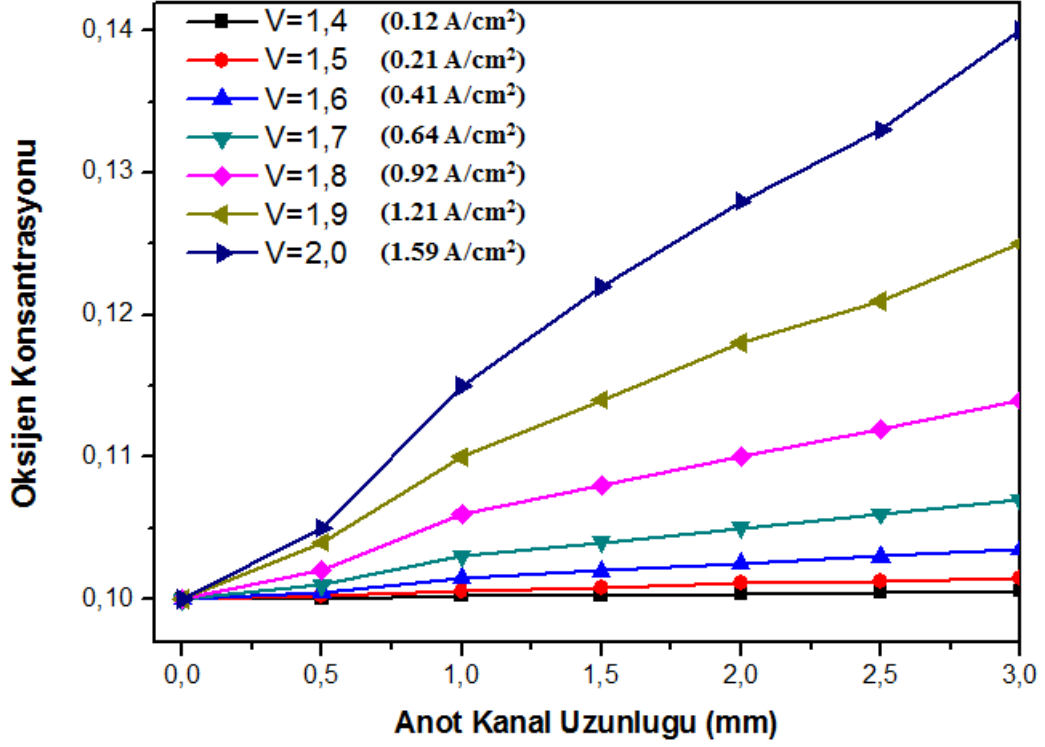
4.1 Oksijen Konsantrasyonu

PEM elektrolizörlerde su anot girişinden alınmakta ve elektrolit/elektrot ara yüzeyindeki reaksiyon ile oksijen gazı (O_2) ve hidrojen iyonu (H^+) üretilmektedir. Oksijen gazı gözenekli elektrot tabakasından hem hücreye verilen suyun sürüklenmesi hem de yoğunluk farkından oluşan akışla hücreden uzaklaşmaktadır. Şekil 4.2' de anot tarafında oluşan oksijen gaz konsantrasyonu verilmiştir. Sayısal çözümde yakınsak çözüm için giriş oksijen konsantrasyonu 0.1 olarak kabul edilmiştir. Görüldüğü gibi anot boyunca oksijen üretimi nedeniyle oksijen konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca şekilden oksijen konsantrasyonunun elektrot/elektrolit ara yüzeyinde daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 1.8 Volt için anot oksijen konsantrasyonu

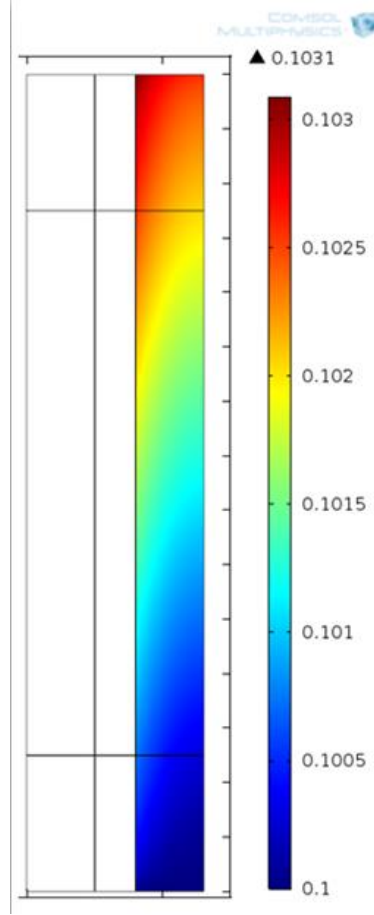
Şekil 4.3' de uygulanan voltaja göre anot boyunca oksijen konsantrasyonu değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi uygulanan voltaj artırdıkça üretilen oksijen miktarı da artmaktadır. Şekilden görüldüğü üzere oksijen üretimi 1.4 V' dan sonra başlamaktadır. Fakat önemli miktardaki oksijen üretimi 1.8 V' dan sonra gerçekleşmektedir.



Şekil 4.3 Voltajın oksijen üretimine etkisi

4.2 Hidrojen Konsantrasyonu

Anot tarafında sudan ayrılan hidrojen iyonları membrandan katot tarafına geçmekte ve burada devreyi tamamlayan elektronlarla tekrar birleşerek hidrojen molekülünü oluşturmaktadırlar. Şekil 4.4 1.8 V çalışma voltajında elektrolizör katot tarafında hesaplanan hidrojen konsantrasyonunun değişimini göstermektedir. Hidrojen kütle oranı giriş şartı çözüme ulaşabilmek amacıyla 0,1 olarak kabul edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katot boyunca hidrojen konsantrasyonu gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu artmaktadır. Şekilden yine hidrojen konsantrasyonunun elektrolit/elektrot ara yüzeyinde daha yüksek olduğu görülmektedir.

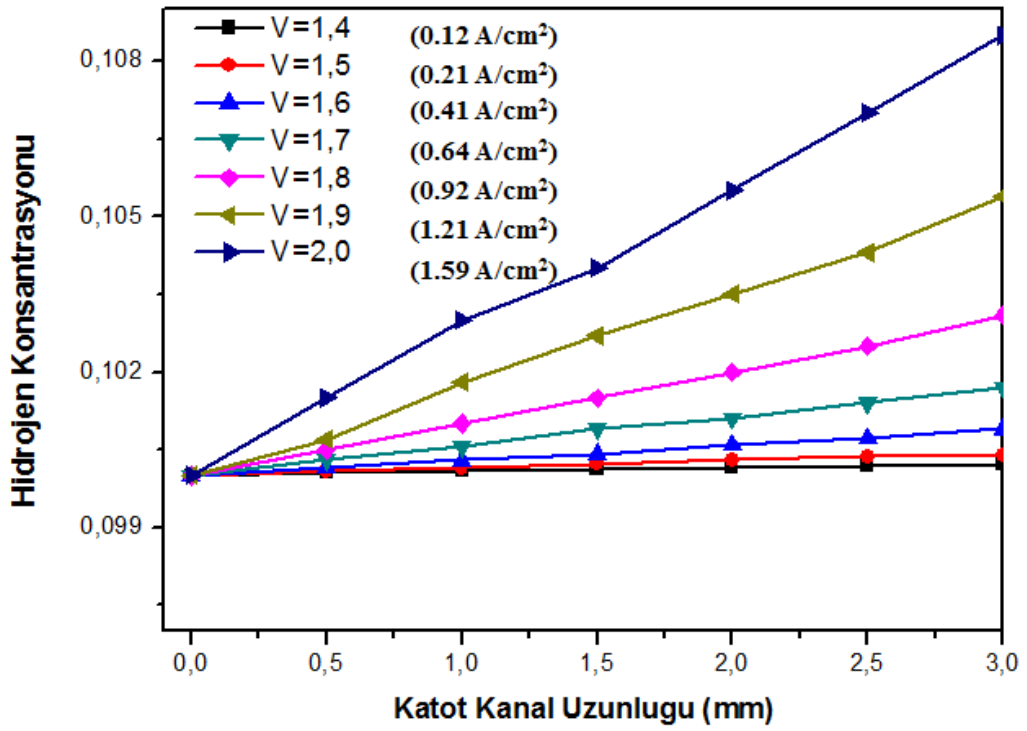


Şekil 4.4 1.8 Volt için katot hidrojen konsantrasyonu

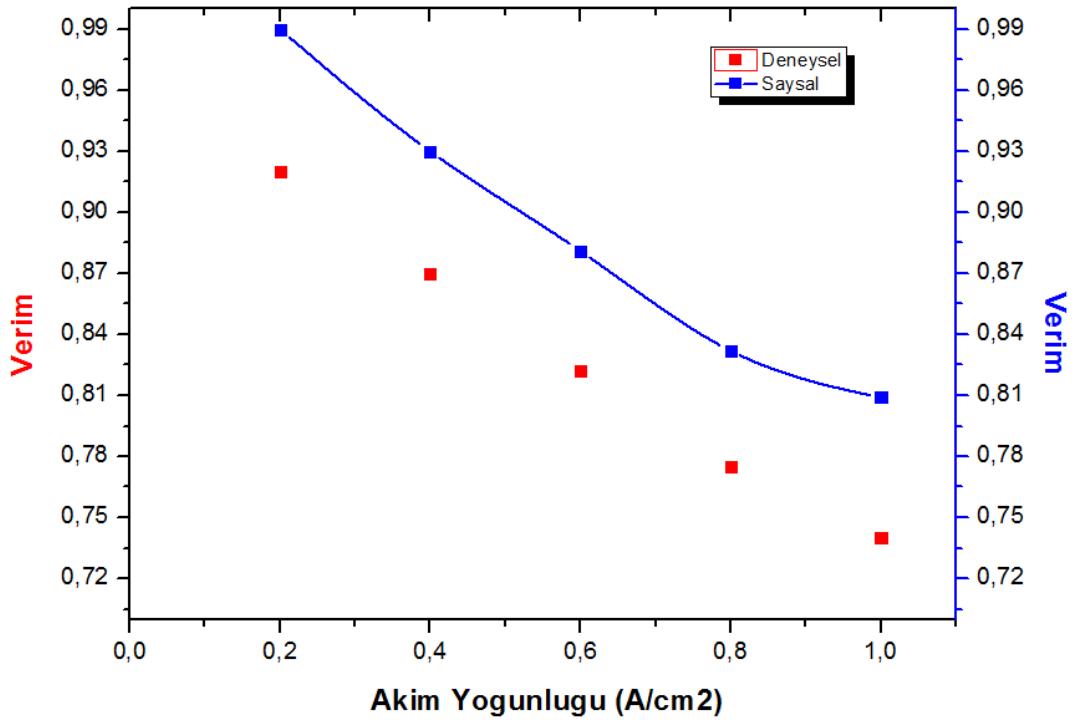
Şekil 4.5' te çalışma voltajının 1.4-2.0 V arasındaki değişimi için Katot tarafında hidrojen konsantrasyonunun değişimi karşılaştırılmıştır. Beklenildiği üzere hidrojen konsantrasyonu tüm çalışma voltajlarında katot girişinden çıkışına doğru artmaktadır. Fakat özellikle 1.5 V' a kadar önemli bir hidrojen üretiminin olmadığı şekilden anlaşılmaktadır. Hücre voltajının 1.8 V ve üzerinde uygulanması durumunda hidrojen üretimi önemli ölçüde artmaktadır. Şekil 4.6' da hidrojen üretim verimi karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi düşük voltajlarda hidrojen üretim verimi çok yüksekken voltaj arttıkça verim düşmektedir. Literatürde verim genel olarak 1 A/cm² akım yoğunluğunda hesaplanmaktadır. Şekil 4.6' da görüldüğü üzere 1 A/cm² akım yoğunluğu için elektroliz verimi;

$$\eta = \frac{V_{teorik}}{V_{çalışma}} = \frac{1.481}{1.816} = 0.815 \quad (4.1)$$

olarak hesaplanmıştır.



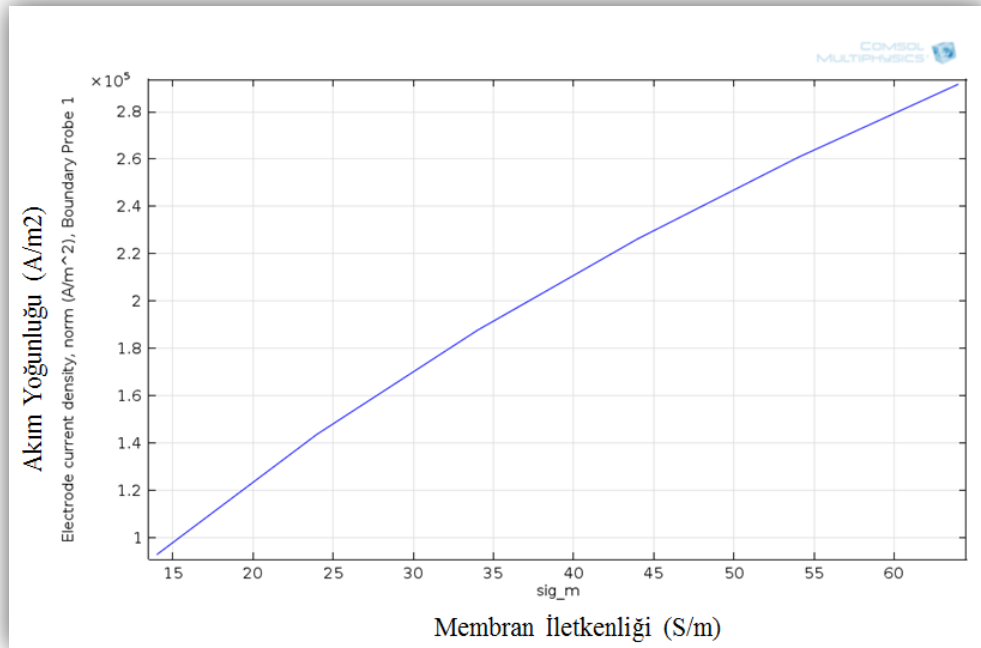
Şekil 4.5 Voltajın hidrojen üretimine etkisi



Şekil 4.6 Deneysel ve sayısal verim karşılaştırılması

4.3 Membran İletkenliği

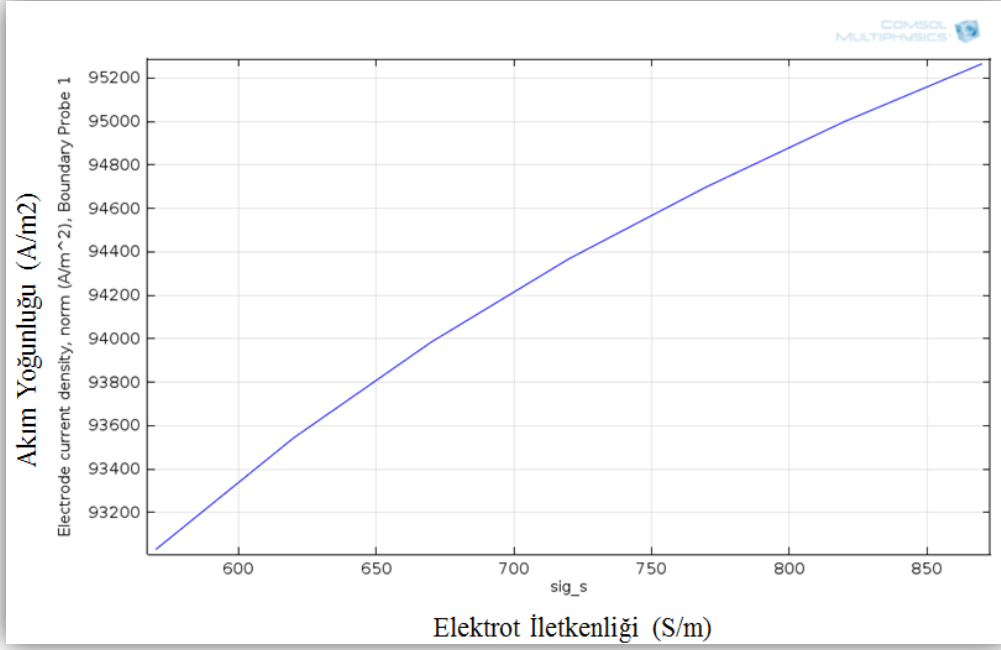
PEM elektrolizörlerde membranın iyon iletkenliği sistem performansında büyük önem arz etmektedir. Piyasada birçok farklı membran bulunmaktadır. Bu nedenle membran iletkenliğinin etkisinin araştırılması için aynı çalışma voltajında 14-70 S/m arasında iletkenlikler için parametrik çalışma yapılmıştır. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi aynı voltajda akım yoğunluğu 50 S/m' ye kadar lineer bir değişim gösterirken 50 S/m' den sonra artış hızı azalmaktadır. 50 S/m' den sonra yüzey alanı ve reaksiyon sıcaklığının artması gerektiği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.7 Membran iletkenliğinin akım yoğunluğuna etkisi

4.4 Elektrot İletkenliği

Bu çalışmada anot ve katot elektronik iletkenlikleri eşit alınmıştır. Her iki elektrodun elektronik iletkenlikleri akım yoğunluğu dolayısı ile hücre verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 4.7' de elektrot iletkenliklerinin akım yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi yine 850 S/m' e kadar lineer bir etki görülürken 850 S/m' den sonra artış hızı düşmektedir. Bu durum elektrot üretiminde göz önüne alınması gereken parametrelerin performans üzerinde ne kadar etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 Elektrot iletkenliğinin akım yoğunluğuna etkisi

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PEM elektrolizörlerinde meydana gelen akış, kütle transferi, şarj transferi ve elektrokimyasal olayları incelemek için bir matematiksel model literatürden adapte edilmiş ve model ticari hesaplamalı akışkanlar mekaniği yazılımı ile çözülmüştür. Matematiksel modelde fiziksel olaylar ve elektrokimyasal reaksiyonların daimi rejimde ve eş sıcaklık koşullarında gerçekleştiği varsayılmıştır.

PEM elektrolizörün karakteristik akım-voltaj eğrisi elde edilmiş ve Niğde Üniversitesi laboratuvarlarında yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Matematiksel modelin PEM elektrolizörde meydana gelen akış, kütle transferi ve akım yoğunluğu dağılımını gerçekçi olarak tahmin edebildiği gösterilmiştir. Deneysel sonuçlarla sayısal sonuçlar arasındaki farkın sayısal çalışmada yapılan izotermal kabulden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sayısal sonuçlar elektrolizörde hidrojen üretimi için en önemli parametrenin akım yoğunluğu olduğunu ortaya koymuştur. Akım yoğunluğu arttıkça hidrojen üretimi de önemli ölçüde artmaktadır. Diğer taraftan akım yoğunluğu arttıkça hücredeki kayıplar artmakta ve verim düşmektedir.

Çalışmada adapte edilen modelin başarılı bir şekilde PEM elektrolizörde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olayları temsil ettiği görülmüştür. Modeldeki bazı kabuller kaldırıldığında modelin deneysel sonuçları daha iyi tahmin edeceği açıktır. Örneğin modele enerji denklemi de eklenirse özellikle yüksek akım yoğunluklarında meydana gelen ısınma hesaba katılabilecektir. Enerji denkleminin de ilavesi ile model PEM elektrolizör dizaynında başarı ile kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Aksakal, C., Z., Hydrogen Production From Water Using Solar Cells Powered Nafion Membrane Elektrolizers, *Master of Science, İzmir Institute of Technology*, İzmir, s.5-7, 2007.

Ata, A., “21. Yüzyılın Enerjisi Hidrojen Enerji Sistemi”, *24. Enerji Verimliliği Konferansı*, Ankara, s. 299-320, 2005.

Bard, J., A. and Faulkner, R., L., *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.

Bayhan, Mehmet, A., Bilal, S., “Hidrojen Enerjisi”, http://makina.karaelmas.edu.tr/akademik_kadro/atopuz/adnaweb/sunular/2ogr3grup.pdf, 24 Haziran 2013.

Berning, T., Lu, M., D. and Djilali, N., “Three-dimensional computational analysis of transport in a PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 106, 284-294, 2002.

Berning, T. and Djilali, N., “Three-dimensional computational analysis of transport in a PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 124, 440-452, 2003.

Choi, P., Bessarabov, D. G. and Datta., R., “A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis”, *Solid State Ionics*, 175, 535-539, 2004.

Divisek, J., “Water electrolysis in a low and medium temperature regime”, *Electrochemical Hydrogen Technologies*, 137, 1990.

Fernandez, A., M., and Cano, U., “Alkaline Elektrolizis with Skeletal Ni Catalysts”, Intech, <http://www.intechopen.com/books/electrolysis/alkaline-electrolysis-with-skeletal-ni-catalysts>, 20 Haziran 2013.

Garcia-Valverde, R., Espinosa, N. and Urbina, A., “Simple PEM water electrolyser model and experimental validation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1927-1938, 2012.

Görgün, H., “Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 29-38, 2006.

Grigoriev, A., Poremsky, V.I., and Fateev, V.N., “Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 4-7, 2006.

Grigoriev, S., A., Kalinnikov, A., A., Millet, P., Poremsky, I., V. and Fateev, N., V., “Mathematical modelling of a high-pressure PEM water electrolysis”, *Journal of Application Electrochemistry*, 40, 921-932, 2010.

Hawkes, G., O’Brien, J. and Stoots, C., “3D CFD model of a multi-cell high-temperature electrolysis stack”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4189-4197, 2009.

Kreutert, W., and Hofmannz, H., “Electrolysis: The Important Energy Transformer In A World Of Sustainable Energy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 8, 1998.

Laoun, B., Belhamel, M. and Naceur, W., “Electrochemical Aided Model to Study Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis”, *Revue des Energies Renouvelables*, 11, 267-276, 2008.

Madamwar, D., Garg, N. and Shah V., “Cyanobacterial hydrogen production”, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 16, 757-767, 2000.

Millet, P., Pineri, M. and Durand, R., “New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, s.162-166, 1989.

Nie, J., and Chen, Y., “Numerical modelling of three-dimensional two-phase gas-liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3183-3197, 2010.

Nishimura, Y., Yasuda, Z. and Asaka, K., “High current density solid polymer electrolyte water electrolysis”, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 65, s.1122-1123, 1997.

Rajeshwar, K., McConnell, R., and Licht, S., *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, Springer, 2008.

Smolinka, T., Garche, J., and Hebling, C., “Overview on Water Electrolysis for Hydrogen Production and Storage”, *Water electrolysis and hydrogen as part of the future Renewable Energy System*, s.4-5, May, 2012.

Solmaz, R., Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s. 4-6, 2009.

Spiegel, C., “PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB”, *Academic Press*, 2008.

Ültanır, M.Ö., “Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları”, *Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Bildirileri-1*, İzmir, s.549-563, 1995.

Tsutomu, O. and Yoshinori, S., “Optimum hydrogen generation capacity and current density of the PEM-type water electrolyser operated only during the off-peak period of electricity demand”, *Journal of Power Sources* 129, 229–237, 2004.

Turner, J.A., “Hydrogen Production Pathways”, *Science* 285, 687-689, 1999.

ÖZ GEÇMİŞ

Ömer GENÇ 27.06.1987 tarihinde Kayseri' de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri' de tamamladı. 2005 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü' nden Haziran 2010' da mezun oldu. 2011-12 Öğretim yılında Gümüşhane Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü' ne araştırma görevlisi olarak atandı ve Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı' nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Bilim dalındaki ilgili alanı Termodinamiktir.

