### Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:4 (2021) 2109-2119



# Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN: 1304 - 4915 Basılı / Printed ISSN: 1300 - 1884

# Modelling of a solid oxide water electrolyzer and investigation of the cell performance on different working conditions

# Mehmet Fatih Kaya\*

Energy System Engineering Department, Faculty of Engineering, Erciyes University, 38039, Kayseri, Turkey

### **Highlights:**

## **Graphical/Tabular Abstract**

- Numerical model is developed for solid oxide electrolysis cell
- In 1000°C, almost ten times higher current density is obtained at 1.6V
- Species distributions are obtained for different conditions

### **Keywords:**

- Hydrogen production
- Solid oxide electrolyzer
- Numerical modelling

# **Article Info:**

**Research Article** Received: 08.01.2021 Accepted: 06.04.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.852230

### Acknowledgement:

Author would like to thank for their project funding to Erciyes University Scientific Projects Unit with FKB-2019-9134 grant number.

# **Correspondence:**

Author: Mehmet Fatih Kaya e-mail: kayamehmetfatih@erciyes.edu.tr phone: +90 534 227 6336



Figure A. Molar concentration of hydrogen inside the cathode channel

Purpose: This study is proposed numerically investigation of different parameters on the solid oxide electrolyzer cell performance. Some parameters and distributions are compared for different conditions which are time consuming, costly, and hard to observe in the solid oxide electrolyzer measurement experiments.

### Theory and Methods:

For the numerical simulation, charge, mass, species and momentum conservation equations are used to give mathematical expression are taken into consideration for related boundary conditions. Water vapor is used as the reactant and hydrogen and oxygen is assumed as products. Detailed calculations are conducted for different cell voltages, temperatures, and cathode thickness.

# **Results:**

In the numerical results, at 900°C cell temperature, 0.24 m s<sup>-1</sup> higher velocity and 2.51 mol m<sup>-3</sup> bigger molar fraction of hydrogen is obtained. Cell performance is increased ten times between 600-1000 °C. Hydrogen and water vapor molar fractions are observed to investigate their concentration changes along the cell. Cathode thickness effect on the cell performance is studied to make prediction about the cell design.

### Conclusion:

As a result, cell performance for different parameters is easy to measure with numerical tools. They are good to predict costly, long time experimental analysis to obtain higher cell performance parameters. Especially, observing the species distributions are very important for the further cell designs. This study demonstrates the higher temperature has the biggest cell performance and lower overpotentials inside the cell.



# Bir katı oksit elektrolizörün sayısal modellenmesi ve farklı çalışma koşullarındaki performansının incelenmesi

# Mehmet Fatih Kaya\*

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 38039, Melikgazi, Kayseri, Türkiye

## <u>Ö N E Ç I K A N L A R</u>

- Katı oksit elektroliz sistemi için sayısal bir model geliştirilmiştir
- 1000°C'de 1.6 V'da on kat daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir
- Farklı çalışma koşulları için türlerin dağılımı elde edilmiştir

Makale Bilgileri	ÖZ				
Araştırma Makalesi	Yüksek sıcaklıkta yüksek verimle suyun elektrolizi işlemini sağlayan katı oksit elektrolizörler özellikle nükleer				
Geliş: 08.01.2021	reaktörler, fabrikalar yüksek sıcaklık uygulamalarına sahip ergitme hatları gibi uygulamalardaki proses ısıları				
Kabul: 06.04.2021	ile kullanılarak hidrojen üretimi sağlayabilmeleri sebebiyle en ekonomik hidrojen üretim sistemlerinden biri-				
	olarak görülmektedirler. Bu çalışmada, katot destekli bir katı oksit elektolizör sayısal olarak modellenerek				
DOI:	farklı çalışma koşullarının performansını nasıl etkilediği ve hücre içerisinde reaktant ve ürün				
10.17341/gazimmfd.852230	konsantrasyonunun nasıl değiştiği incelenmiştir. Hücre çalışma sıcaklığı 800°C'den 900°C'ye arttırılması ile				
	kanal içerisindeki hız dağılımında 0,24 m sn <sup>-1</sup> artık olurken hidrojen üretiminde 2,51 mol m <sup>-3</sup> 'lük bir artış				
Anahtar Kelimeler:	meydana gelmiştir. Sıcaklık değerinin 600°C-1000°C arasında değişimi ile hücre performansında on katın				
Hidroien üretimi	üstünde artış meydana gelmiştir. 1,6 V gibi yüksek voltaj değerlerinde hidrojen molar oranı 4-5 mol m-3				
katı oksit elektrolizör	dolaylarında iken su buharı molar oranı 6-7 mol m <sup>-3</sup> dolaylarında gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen simülasyon				
nümerik modelleme	sonuçlarına göre kanal içerisindeki hidrojen ve su buharı konsantrasyonlarının değişimleri de				
	gözlemlenebilmiş ve yüksek sıcaklıklarda yüksek molar akı ve konsantrasyonda hidrojenin kanal ve katot				
	elektrot içerisinde dağılabildiği gözlemlenmiştir.				

# Modelling of a solid oxide water electrolyzer and investigation of the cell performance on different working conditions

HIGHLIGHTS

- Numerical model is developed for solid oxide electrolysis cell
- In 1000°C, almost ten times higher current density is obtained at 1.6V
- Species distributions are obtained for different conditions

Article Info	ABSTRACT
Research Article	Solid oxide water electrolyzers provide high temperature water electrolysis in high efficiency. They are seen
Received: 08.01.2021	as one of the most economical hydrogen production method due to their integration on nuclear power plants'
Accepted: 06.04.2021	and industrial melting furnaces' process heat. In this study, a cathode supported solid oxide water electrolyzer
	is numerically modelled to investigate the effect of different conditions on the cell performance. Increasing
DOI:	the cell operating temperature from 800°C to 900°C, velocity inside the channel is increased about 0.24 m s <sup>-1</sup> .
10.17341/gazimmfd.852230	On the other hand, hydrogen production amount is increased 2.51 mole m <sup>-3</sup> . In addition, between 600-1000°C
e	temperature values, cell performance is increased around ten times. In higher voltage values like 1.6 V, while
Keywords:	molar ratio of hydrogen is obtained as 4-5 mole m <sup>-3</sup> water vapor molar ratio is calculated as 6-7 mole m <sup>-3</sup> .
Hydrogen production, solid oxide electrolyzer, numerical modelling	Moreover, in simulation results, hydrogen, and water vapor concentration are observed and in higher temperatures, further molar fraction and concentration values are observed for hydrogen gas inside the channel and cathode electrode.

<sup>\*</sup>Sorumlu Yazar / Corresponding Author: kayamehmetfatih@erciyes.edu.tr / Tel: +90 534 227 6336 2110

# **1. GİRİŞ (INTRODUCTION)**

Fosil yakıtların tüketilmesi ile oluşan küresel ısınma sonucu enerjinin daha temiz yollardan sağlanması son zamanlarda artan bir ivme kazanmıştır. Özellikle düşük emisyonlu uygulamalarla sıfır emisyona doğru uzanan araştırma faaliyetleri artan enerji ihtiyacının karşılanmasında büyük rol oynamaya başlamıştır [1]. Özellikle petrolün kullanım alanlarının artışı ile meydana gelen fiyat artışları ve tüketimin bir sonucu olarak ortaya çıkan karbondioksit emisyonları çevre dostu otoritelerce sınırlandırılmıştır. Bu yüzden dünya genelindeki enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının daha da arttırılması gerekmektedir [2]. Temiz bir enerji taşıyıcısı olarak bilinen hidrojen, güneş, rüzgar, hidroelektrik santraller veya nükleer enerjiden elde edilen güç ile elde edilebilmenin yanı sıra termal reformasyon, foto elektrokimyasal yöntemler veya kimyasal hidrojen üretimi gibi birçok yöntemle elde edilebilmektedir [3]. Günümüzde hidrojenin büyük miktarı yine hidrokarbonlar aracılığıyla yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen buhar reformasyonu prosesi ile elde edilebilmektedir [4]. Özellikle metanın reformasyonları prosesi hidrokarbonların yüksek verimde hidrojene dönüstürülmesi konusunda ön plana cıkan teknolojilerden birisidir [5]. Ancak bu vöntem sera gazı salınımları oluşturabildiğinden sürdürülebilir bir yöntem olarak görülmemektedir. Suyun elektrolizi olarak bilinen hidrojen üretim prosesi hem düsük sıcaklıkta hem de yüksek suyun hidrojen ve diğer sıcaklıkta reaktantlara dönüstürülmesi isleminde daha sürdürülebilir bir yöntem olarak görülmektedir. Cünkü sisteme verilmesi için gereken elektrik enerjisi son yıllarda büyük gelisme gösteren, günes enerjisi, rüzgar enerjisi veya daha büyük ölçekte de nükleer enerjiden kolaylıkla sağlanabilmektedir. Yüksek verimleri ile ön plana çıkan Katı Oksit Elektroliz (KOE) sistemleri kullanılan seramik anot, elektrolit ve katot yapıları sebebiyle 600°C-900°C dolaylarında çalışabilmelerinin yanı sıra diğer elektroliz işlemlerine göre daha yüksek akım yoğunluğu değerleri sunabilmektedirler. Özellikle düşük sıcaklıkta yüksek performansta çalışabilen Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) elektrolizörlerlere göre yüksek reaksiyon oranları, yüksek kinetik enerji ve daha yüksek dönüşüm verimlerine sahiptir [4]. KOE'lerin yüksek sıcaklıkta çalışabilmeleri sebebiyle iletkenlik değerleri artan seramik komponentler düşük ohmik direnç ve yüksek elektrot kinetiği sergilemektedir [6, 7]. Bu da bu sistemlerin yüksek verimde hidrojen üretimi yapabilmelerini sağlamaktadır. Bunun yanı sıra PEM elektrolizörlerde kullanılan soy metallerin ve Nafion membran gibi pahalı ekipmanların yerini çok daha ucuz olan nikel katkılandırılmış Nikel Oksit (NiO), Yitriyum Stabilize Edilmiş Zirkonyum (YSZ), Lantanyum Stronsiyum Manganit (LSM) gibi seramiklerin alması maliyetleri de oldukça düşürmektedir [8]. Kullandığı katı hal hücre yapısı sayesinde, sıvı elektrolit kullanan sistemlerde meydana gelen buharlaşma ve korozyondan kaynaklı problemler görülmemekle beraber oldukça uzun ömürlü sistemlerdir [9]. Katı oksit yakıt pili (KOYP) teknolojisinin gelişimine paralel olarak daha da yaygınlaşmaya başlayan KOE sistemleri, yüksek sıcaklık ihtiyaçlarını ve yüksek güç gereksinimlerini rahatlıkla karşılayabilecek nükleer hidrojen üretim tesislerine entegre edilebilmelerinden dolayı oldukça avantajlı sistemlerdir [10]. Bunun yanı sıra CO<sub>2</sub> ve su buharı ile hidrojen ve oksijen gazı üretebilmeleri bazı kritik uygulamalarda bu sistemleri çok kullanışlı hale getirmektedir. Sistemin kullandığı teknolojiden kaynaklı olarak elde edilen faradaik verim, CO<sub>2</sub>'nin direk elektrolizine de imkan vermektedir [11, 12]. Örneğin, CO<sub>2</sub> gazının enerji üretimi ve dönüşümünde kullanılması sera gazı salınımlarını azaltabildiği gibi oluşan ürünler sayesinde, CO<sub>2</sub> atmosferine sahip Mars gezegen koşulları gibi ortamlarda farklı bir araştırma boyutu kazanmıştır [8, 13].

Bu yüzden KOE sistemlerinde elde edilebilecek en yüksek performansların elde edilmesi performansı düşüren kayıpların veya sistemsel tasarım problemlerinin en aza indirilmesi bu sistemlerin yaygınlaşmalarını sağlayabileceği gibi bahsi geçen verim değerlerine de daha da yaklaşılmasını sağlayabilecektir [14]. Bunun sağlanabilmesi için matematiksel ve nümerik modelleme çalışmaları çok önemli bir yere sahiptir. Literatürde KOE sistemlerinin sayısal modellenmesi icin cesitli calısmalar bulunmaktadır. Örneğin Fogel vd. [15] silindirik bir katı oksit elektrolizörü dinamik olarak modelleverek hazırladıkları çalışmada farklı gaz akış yönleri ve hızlı voltaj yüklemelerinin hücre performansına etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak hızlı voltaj uvgulamalarının hücrede herhangi bir performans değisimine sebep olmadığını ancak, paralel ve zıt akıs konfigürasyonları karşılaştırıldığında zıt akışta elektriksel ve termal olarak daha iyi bir performans olustuğunu belirtmişlerdir. Ni vd. [16] ise elektrolit destekli olarak hazırladıkları çalışmada KOE ve KOYH sistemlerini beraber modelleyerek hücrenin tersinir performansı ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Elde ettikleri sonuca göre buhar/hava oranının artması ve elektrotların daha ince hale getirilmesinin performansı kayda değer bir şekilde arttırdığını ifade etmişlerdir. Grondin vd. [17] geliştirdikleri iki boyutlu modelde elektrokimyasal termodinamik ve akışkanlar mekaniği denklemlerini modellemişlerdir.

Ancak yapılan çalışmalarda yazarın bilgisi dahilinde üç boyutlu olarak katot destekli KOE'yi modelleyerek farklı parametrelerin hücre performansına kanal ve elektrotlar boyunca etkisini inceleyen farklı komponentlerin kalınlıkların hücre performansını nasıl etkilediklerini irdeleyerek deneysel çalışmara öngörü oluşturan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada literatürdeki bu boşluğun doldurularak deneysel çalışmalarda ihtiyaç duyulan hücre içerisindeki reaktant ve ürünlerin davranışları gibi konularda kapsamlı parametrik bir sayısal model geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için katot destekli bir hücrenin geometrik ve parametrik verileri ilk olarak matematiksel olarak modellenmiştir. Matematiksel modelleme çalışmasında katot, elektrolit ve anot tabakaları için şarj dengesi, kütle ve türlerin korunumu ve momentumun korunumu denklemleri oluşturularak bunlar

sonlu hacimler yöntemi ile COMSOL Multiphysics yazılımında modellenmiştir. Yapılan çalışma literatürdeki deneysel çalışmalarla doğrulanarak farklı parametrelerin KOE hücre performansına etkileri irdelenmiştir.

# 2. SAYISAL MODELLEME (NUMERICAL MODELLING)

## 2.1. KOE Çalışma Prensibi (SOEC Working Principle)

KOE'lerde katot tarafında hidrojen üretimi gerçekleşirken anot tarafında ise oksijen üretimi meydana gelmektedir. Şekil 1'de bir KOE'ye ait reaksiyonların şematik gösterimi görülmektedir.



**Şekil 1.** Şematik olarak KOE çalışma prensibi (Schematic view of SOEC working principle)

Şekil 1'de görüldüğü gibi hava burada O<sub>2</sub> yi ortamdan uzaklaştırma ve inört ortam görevi görürken su buharı ise katottan beslenerek hidrojen gazının elde edilmesini sağlar [18]. Burada anot ve katot bölgelerinde şu reaksiyonlar meydana gelmektedir (R. 1 ve R. 2) Anot reaksiyonu:

$$2O^{-2} \leftrightarrow O_2(g) + 4e^- \tag{R1}$$

Katot reaksiyonu:

$$2H_2O(g) + 4e^- \leftrightarrow 2H_2(g) + 2O^{-2} \tag{R2}$$

KOE sistemleri elektrik enerjisini iyonik ve elektron aktarımlar sayesinde yakıtların kimyasal enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. KOE'lerde karbon monoksit üretilmesinin yanında hidrojen veya bu iki gaz karışım halinde de elde edilebilir. Sisteme su buharı ve elektrik enerjisi verilmeye devam ettiğinde ürün olarak da hidrojen gazı oluşumu devam eder.

# 2.2. Matematiksel Model (Mathematical Model)

Modelleme çalışmasında özetle elektrokimyasal modellemeyi oluşturan şarj dengesi denklemlerinin yanı sıra, kütle ve hücre içerisindeki reaktant ve ürünlerin modellendiği kütle ve türlerin korunumu denklemleri ile momentumun korunumu denklemleri kullanılmıştır. Şekil 2'de katot destekli bir KOE'ye ait sayısal modeli hazırlanmış olan geometri görülmektedir.



**Şekil 2.** Sayısal modeli hazırlanmış olan geometri (Modelling geometry)

Buna göre katot gaz kanalı, katot elektrot, elektrolit ve anot elektrottan oluşan model geometrisinde anotta NiO-YSZ, elektrolit olarak YSZ ve katot olarak da LSM malzemeleri ve bunların özellikleri kullanılmıştır. Modele ait geometrik parametreler Tablo 1'deki gibidir:

Tablo 1. Sayısal Modelin Geometrik parametrel	eri
(Geometrical parameters of the model)	

Parametre	Değeri	Açıklama
$d_c$	0,4 mm	Katot Kalınlığı
$d_{c,c}$	0,5 mm	Katot Kanal kalınlığı
W <sub>c</sub>	1 mm	Katot Genişliği
$W_{c,c}$	0,5 mm	Katot Kanal Genişliği
$d_a$	0,04 mm	Anot Kalınlığı
W <sub>a</sub>	1 mm	Anot Genişliği
$d_{e}$	0,03 mm	Elektrolit Kalınlığı
L	0,01 m	Hücre Uzunluğu

### 2.2.1. Şarj dengesi (Charge balance)

Hücre içerisindeki şarj dengesi iyonik ve elektronik iletimden kaynaklı olarak oluşan aktarımların modellenmesini sağlamakladır. Anot ve katot taraflarında kullanılan NiO ve LSM malzemeleri kompozit elektrot yapılarında bulunmakta olup elektriksel ve iyonik iletkenliğe sahip oldukları kabul edilmiştir. Ancak elektrolit tabakası O<sup>2</sup> <sup>2</sup> iyonunun transferini sağlayabildiğinden dolayı sadece iyonik iletken olarak kabul edilmiştir. Şarj dengesinin sağlanabilmesi için elektrokimyasal hücrelerde Ohm yasasından faydalanılabilir. Buna göre hücre içerisindeki elektronik şarj dengesi anot ve katot tarafında şu şekilde ifade edilebilir [4].

Anot tarafındaki elektronik şarj dengesi Eş. 1'deki gibi yazılabilir.

$$\nabla (\sigma_A^{eff} \nabla \phi_e) = i_{a,cl} A_v \tag{1}$$

Katot tarafındaki elektronik şarj dengesi Eş. 2'deki gibi yazılabilir.

$$\nabla .(\sigma_c^{eff} \nabla \phi_e) = i_{c,ct} A_{\gamma} \tag{2}$$

Hücre içerisindeki iyonik şarj dengesi ise anot, elektrolit ve katot için Eş. 3, Eş. 4 ve Eş. 5'deki gibi ifade edilebilir.

Anot tarafındaki iyonik şarj dengesi

$$\nabla .(\sigma_A^{eff} \nabla \phi_i) = i_{a,ct} A_v \tag{3}$$

Elektrolit içerisindeki iyonik şarj dengesi:

$$\nabla .(\sigma_i^{eff} \nabla \phi_i) = 0 \tag{4}$$

Katot tarafındaki iyonik şarj dengesi:

$$\nabla (\sigma_C^{\text{eff}} \nabla \phi_i) = i_{c,ct} A_v \tag{5}$$

Burada,  $\phi_e$  ve  $\phi_i$  elektronik ve iyonik potansiyeli ifade ederken,  $\sigma_{A,C}^{eff}$  ve  $\sigma_i^{eff}$  ise sırasıyla elektronik ve iyonik olarak etkin iletkenliği ifade etmektedir. Aynı zamanda "A" alt indisi anotu, "C" alt indisi ise katotu ifade ederken "i" alt indisleri de iyonik anlamını taşımaktadır. Anot, katot ve elektrolit için efektif elektronik ve iyonik iletkenlik Eş. 6 ve Eş. 7'daki gibi tanımlanır [19].

$$\sigma_e^{\text{eff}} = \xi(\frac{1-\varepsilon}{\tau})\sigma_e \tag{6}$$

$$\sigma_i^{\text{eff}} = (1 - \xi)(\frac{1 - \varepsilon}{\tau})\sigma_i \tag{7}$$

Burada,  $\xi$  elektron ileten poroz elektrotların hacimsel oranını,  $\varepsilon$  poroziteyi,  $\tau$  ise dolambaçlılığı,  $\sigma_e$  ve  $\sigma_i$  ise sırasıyla elektron ve iyonik iletkenliği ifade etmektedir.

Anot ve katottaki yerel akım yoğunluğu değerleri ise elektrokimyasal reaksiyonlarda bulunan reaktant ve ürünlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak Butler-Volmer denklemleri ile Eş. 8 ve Eş. 9'deki gibi hesaplanabilir [20]. Anot tarafındaki yerel akım yoğunluğu:

$$i_{A,ct} = i_{0,a} \left[ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) - \chi_{O_2} \frac{C_t}{C_{O_2,ref}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_a\right) \right]$$
(8)

Katot tarafındaki yerel akım yoğunluğu:

$$i_{C,ct} = i_{0,c} \begin{bmatrix} \chi_{H_2O} \frac{C_t}{C_{H_2O,ref}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta_c\right) - \\ \chi_{H_2} \frac{C_t}{C_{H_2,ref}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_c\right) \end{bmatrix}$$
(9)

Burada, F faraday sabiti, R gaz sabiti, T ise sıcaklık olup,  $\eta_a$ ve  $\eta_c$  anot ve katottaki kayıpları ifade ederken,  $C_{_{H_2O,ref}} C_{_{O_2,ref}}$ ve  $C_{_{H_2,ref}}$  ise sırasıyla su buharının, oksijenin ve hidrojenin referans konsantrasyon değerlerini ifade etmektedir.  $C_i$  ise türlerin toplam konsantrasyonlarının miktarını ifade etmektedir.  $i_{0,a}$  ve  $i_{0,c}$  ifadeleri anot ve katot değişken akım yoğunluklarını sıcaklığa bağlı olarak ifade etmektedir.  $\chi_{H_2O}$ ,  $\chi_{H_2}$  ve  $\chi_{O_2}$  ise sırasıyla su buharı, hidrojen ve oksijenin molar oranlarını ifade etmektedir. Ayrıca  $\alpha$  ise şarj transfer katsayısını tanımlamaktadır. Hücre içerisinde bulunan aktivasyon kayıpları ise iyonik ve elektriksel potansiyellere göre Eş. 10'daki gibi ifade edilebilir:

$$\eta_{a,c} = \phi_e - \phi_i - \Delta \phi_{eq} \tag{10}$$

Burada  $\Delta \phi_{eq}$  eşdeğer potansiyel farkı belirtmektedir. Yapılan sayısal modelleme çalışmasında sıcaklığa bağlı analizlerin yapılabilmesi için hücre içerisindeki komponentlerin sıcaklığa bağlı olarak parametrelerinin değişimleri oldukça önemlidir. Bu yüzden anot, katot ve elektrolit tabakalarının iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak tanımlanmalıdır. Hücreyi oluşturan komponentlerin iletkenlik değerleri Eş. 11, Eş. 12 ve Eş. 13 ile hesaplanmıştır [15]:

Katot tabakasının iletkenlik denklemi:

$$\sigma_C = 9.5.10^7 \frac{\exp\left(\frac{-1150}{T}\right)}{T} \tag{11}$$

Anot tabakasının iletkenlik denklemi:

$$\sigma_A = 4.2.10^7 \frac{\exp\left(\frac{-1200}{T}\right)}{T}$$
 (12)

Elektrolit tabakasının iyonik iletkenlik denklemi:

$$\sigma_i = 33.4.10^3 \exp\left(\frac{-10300}{T}\right) \tag{13}$$

2.2.2. Kütle ve türlerin korunumu (Mass and species conservation)

Anot ve katot elektrotlarda çoklu türlerin transferleri gerçekleştiğinden dolayı kütle ve türlerin hücre içerisindeki

transferlerinin modellenmesi için Eş. 14'de verilen Maxwell-Stefan denklemleri kullanılmıştır [4].

$$\nabla \left( \omega_{i} \rho u - \rho \omega_{i} \sum_{j=1}^{k} D_{ij} \left( \frac{M}{M_{j}} \left( \nabla \omega_{j} + \omega_{j} \frac{\nabla M}{M} \right) + \left( (x_{j} - \omega_{j}) \frac{\nabla p}{p} \right) \right) = R_{i} \quad (14)$$

$$R_i = \nu_i \frac{i_{ct_s} M_i}{n_i F} \tag{15}$$

Burada,  $R_i$  reaksiyonlar için Faraday Yasalarına göre hesaplanmış kaynak terim olup [21],  $\omega_i$  ifadesi i türüne ait kütlesel oranı göstermektedir. Aynı zamanda  $\rho$ , u ve p ise sırasıyla yoğunluk, hız ve basıncı göstermektedir.  $x_j$  ise molar oranı ifade etmekte olup,  $D_{ij}$  ise i ve j türleri için ikili difüzyon değeridir.  $D_{ij}$  ifadesi de Eş. 16'deki gibi gösterilebilir.

$$D_{ij} = \frac{1.43e^{-8}T^{1.75}}{pM_{ij}^{\frac{1}{2}}(V_i^{\frac{1}{3}} + V_j^{\frac{1}{3}})}$$
(16)

 $M_{ij}$ ile gösterilen ortalama moleküler kütle değeri ise *i* ve *j* türleri Eş. 17'daki gibi ifade edilebilir.

$$M_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}$$
(17)

Hücre içerisindeki türler için efektif difüzyon ifadesi Knudsen Difüzyonu ile ikili difüzyon katsayıları kullanılarak ifade edilebilmekte olup Eş. 18'deki gibi gösterilebilir [22].

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{D_{ij} D_{\kappa n, i}}{D_{ij} + D_{\kappa n, i}} \right)$$
(18)

Burada,  $D_{\kappa n,i}$  ifadesi *i* türü için Knudsen difüzyon katsayısını göstermekte olup Eş. 19'deki gibi hesaplanabilir.

$$D_{\kappa n,i} = \frac{97}{2} d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$
(19)

Burada  $d_{pore}$  poroz bölgelerdeki boşluk çapını göstermektedir.

Ortalama moleküler ağırlık ise molar orana bağlı olarak Eş. 20'deki gibi yazılabilir.

$$M = \sum_{j=1}^{n} x_j M_j \tag{20}$$

İdeal gaz kabulüyle yoğunluk ifadesi ise Eş. 21'deki gibi yazılabilir.

$$\rho = \frac{pM}{RT} \tag{21}$$

# 2.2.3. Momentumun korunumu (Conservation of momentum)

KOE'lerde yüksek sıcaklıklarda çalışma koşullarından dolayı kanal içerisindeki akışın modellenmesi için Eş. 22'de verilen az sıkıştırılabilir Navier-Stokes denklemleri kullanılabilir [4, 20].

$$\rho(u.\nabla)u = \nabla \left[-pI + \mu \left(\left(\nabla u + (\nabla u)^T\right) - \frac{2}{3}(\nabla u)I\right)\right]$$
(22)

$$\nabla .(\rho u) = 0 \tag{23}$$

Burada  $\mu$  viskoziteyi *I* ise momentumu ifade etmektedir. Poroz bölgelerde ise momentumun korunumu için Eş. 24'de verilen Brinkman Denklemleri kullanılmıştır.

$$\left(\frac{\mu}{K} + Q\right)u = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\left(\nabla u + (\nabla u)^{T}\right) - \frac{2}{3}(\nabla u)I\right)\right] \quad (24)$$

$$\nabla .(\rho u) = Q \tag{25}$$

Burada K ifadesi geçirgenliği ifade etmekte olup Q ise elektrokimyasal reaksiyonlardan elde edilen kütle kaynak terimini göstermektedir. Q, ifadesi şarj transfer akım yoğunluğu ile ilişkili olup şu Eş. 26'daki gibi gösterilebilir.

$$Q = \sum_{i} \frac{i_{ct} Mi}{n_i F}$$
(26)

### **3.NÜMERİK ÇÖZÜMLER VE DENEYSEL DOĞRULAMA** (NUMERICAL SOLUTIONS AND EXPERİMENTAL VALIDATION)

#### 3.1. Mesh Yapısı (Mesh Structure)

İlgili sınır şartlarında COMSOL Multiphysics yazılımında yapılan çözümlerde 7680 unsur elemanı, 3368 sınır elemanı ve 500 çizgi elemanı kullanılmıştır. Şekil 3'te çözümü yapılan KOE'ye ait mesh yapısı görülmektedir.

Çözümler meshten bağımsız hale getirilmiş olup mesh sayısının artması ile çözüm sonuçlarının değişmediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden en optimum değer olan 7680 unsur elemanı ile çözümler yürütülmüştür.



Sekil 3. Çözümü yapılan KOE'ye ait mesh yapısı (Mesh structure of solved model)

# 3.2. Sayısal Modelin Deneysel Çalışma ile Doğrulanması (Experimental Validation of Numerical Model)

Yapılan sayısal model literatürde Jin vd. [4, 20] tarafından geliştirilmiş KOE'ye ait deneysel sınır şartlarına göre hazırlanarak doğrulamaları yapılmıştır. Deneysel doğrulamaları yapılan fiziksel parametreler Tablo 2'de görülmektedir.

**Tablo 2.** Sayısal Modele ait fiziksel parametreler (Physical parameters of numerical model)

Parametreler	Değer	Açıklama
Т	900°C	Hücre çalışma sıcaklığı
ξ	0,3	İyonik taşınım için volumetrik oran
ε	0,4	Porozite değeri
<i>i</i> <sub>0,<i>a</i></sub>	1 A m <sup>-2</sup>	Anot değişken akım yoğunluğu
<i>i</i> <sub>0,c</sub>	0,1 A m <sup>-2</sup>	Katot değişken akım yoğunluğu
α	0,5	Şarj transfer katsayısı
F	96485 C mol <sup>-1</sup>	Faraday Sabiti
$S_{a,c}$	10 <sup>9</sup> m <sup>-1</sup>	Elektrot spesifik yüzey alanı
R	8,3144621 J (mol.K) <sup>-1</sup>	İdeal gaz sabiti

Şekil 4'de hazırlanan modelin deneysel çalışma ile 900°C' de doğrulanmış hali görülmektedir.

Yapılan çözümlerde hücre voltaj değeri 0,8V ile 1,4V arasında değiştirilerek hücreden elde edilen akım yoğunluğu değerleri unsur probu tekniği ile elde edilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü üzere hazırlanan sayısal model farklı sıcaklıklarla literatürde yer alan çalışmalarla V-I polarizasyon eğrileri olarak karşılaştırıldığında iyi bir uyum göstermekte ve farklı sıcaklıklarda deneysel çalışmalara yakın sonuçlar gözlenmektedir.

# 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Yapılan çözümlerde ilk olarak 800°C ve 900°C'de hücre içerisinde meydana gelen hız değişimi, yoğunluk değişimi, viskozitenin değişimi, molar konsantrasyon, molar oran değişimi ve elektrolit akım yoğunluğunun değişimleri ile ilgili kanal ve elektrotlar içerisindeki dağılımları irdelenmiştir. Şekil 5'te 800°C ve 900°C'de kanal içerisindeki reaktant ve ürünlerin oluşturduğu hız dağılımı görülmektedir.







Şekil 5. Hücre kanalı içerisindeki hız dağımı a) 800°C'de, b) 900°C'de (Velocity distribution inside the cell channel at 800°C and 900°C)

Şekil 5'ten de görüldüğü gibi 800°C'den 900°C'ye sıcaklık arttırıldığında kanal içerisindeki hız dağılımı değeri 1,56 m sn<sup>-1</sup>'den 1,8 m sn<sup>-1</sup> değerlerine ulaşmaktadır. Burada gönderilen reaktant miktarının sabit olmasına karşılık hem üretilen H<sub>2</sub> miktarının artış hem de sıcaklığın artışına bağlı olarak yoğunluk ve viskozite değerlerindeki değişim kanal içerisinde daha hızlı bir dağılım oluşmasına sebep olmaktadır. Şekil 6'da kanal ve katot elektrotu içerisindeki yoğunluğun değişimi gözlenmektedir.





Şekil 6'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça H<sub>2</sub>O gaz fazının H<sub>2</sub>'ye dönüşümü de arttığından kanal ve elektrotlardaki yoğunluk dağılımları da azalmaktadır. Bunun sebebi H<sub>2</sub> fazının oranının artması ve H<sub>2</sub>O fazının ise daha çabuk H<sub>2</sub>'ye dönüşmesidir. Moleküler ağırlıklar da dikkate alındığında yoğunluğun azalması da yapılan analiz çalışmalarında net bir şekilde gözlenmektedir. Şekil 7'de ise dinamik viskozitenin kanal ve katot elektrotta nasıl değiştiği görülmektedir.

Kanal içerisindeki türlerin dağılımını etkileyebilecek dinamik viskozite ifadesinin de sıcaklık arttırıldığında bir miktar arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi gazların viskoziteleri de sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ancak hidrojen oluşum reaksiyonundan dolayı kanal çıkışında 900°C'de çalışan hücrede 800°C'de çalışan hücreye göre daha küçük viskozite değerleri görülmektedir. Şekil 8'de ise kanal içerisinde hidrojenin molar konsanstrasyonunun değişimi gözlenmektedir.

Şekil 8'de de görüldüğü gibi kanal içerisindeki molar konsantrasyon değeri 4,29 mol m<sup>-3</sup> değerinden 6,28 mol m<sup>-3</sup> değerine çıkarak 900°C'de yaklaşık bir buçuk kat daha fazla olmaktadır. Bunun temel sebebi Nerst denklemindeki sıcaklık, basınç gibi ifadelerin yanı sıra, iyonik ve elektriksel iletkenliğin de sıcaklık artışı ile artmasıdır. Benzer şekilde H<sub>2</sub>O'ya ait molar kosanstrasyonun dağılımı da Şekil 9'de gözlenmektedir.



**Şekil 7.** Hücre içerisindeki dinamik viskozite değişimi a) 800°C'de, b) 900°C'de (Dynamic viscocity change inside the channel at at 800°C and 900°C)



**Şekil 8.** Hücre içerisinde H<sub>2</sub> molar konsanstrasyonunun değişimi a) 800°C'de, b) 900°C'de (H<sub>2</sub> molar concentration change at 800°C and 900°C)

Şekil 9'dan da görüldüğü gibi 900°C'de daha fazla su buharı tüketimi olarak H<sub>2</sub> üretimi meydana gelmesinden kaynaklı olarak molar konsantrasyon değeri 10,7 mol m<sup>-</sup> <sup>3</sup>'ten 9,25 mol m<sup>-3</sup>' değerlerine düşmüştür. Bu fark elde edilen dağılım oklarının yoğunlukları ile de kolaylıkla gözlemlenebilmektedir. Hücre içerisinde H<sub>2</sub>'nin molar oranının değişimi ise Şekil 10'da görülmektedir.

Şekil 10'dan da görüldüğü gibi sıcaklığın 800°C'den 900°C'ye değerlerine kadar arttırılması ile molar dağılımın

maksimum değerleri %38'den %61'e doğru artmaktadır. Bunun temel sebebi de daha fazla su buharının bu sıcaklıkta artan iletkenlik, kinetik aktivite, akım yoğunluğu gibi etkilerle reaksiyon oranını arttırarak H2'ye dönüşme oranının artmasıdır. Şekil 11'de de elektrolit akım yoğunluğunun farklı sıcaklıklarda nasıl değiştiği görülmektedir. Bilindiği gibi elektrolitler iyonik olarak iletken olan ancak elektriksel olarak iletken olmayan yapılardır. Şekil 11'de görülen elektrolit akım yoğünluğu değerinin 4,26 A m<sup>-2</sup> değerlerinden 8,57 A m<sup>-2</sup> değerlerine doğru artmasının temel sebebi sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenliğin de artmasıdır. Eş. 15'te verilen iyonik iletkenlik denkleminden de görüldüğü gibi sıcaklıkla artan bir davranış göstermektedir. Katot elektrot yüzeyinden elektrot akım yoğunluğu değerlerinin de bu anlamda irdelenmesi oldukça önemlidir. Şekil 12'de 600-1000°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda hücre performansının nasıl değiştiği voltajakım yoğunluğu eğrileri ile gözlemlenmektedir. Şekil 12'den de görüldüğü gibi elektrot yüzeyinde oluşan akım yoğunluğu değeri 1000°C'ye doğru on kata yakın artış gözlenmektedir.



**Şekil 9.** Hücre içerisinde H<sub>2</sub>O molar konsantrasyonunun değişimi a) 800°C'de, b) 900°C'de (H<sub>2</sub>O molar concentration change at 800°C and 900°C)

Buna göre, artan sıcaklık değeri anot, elektrolit ve katottaki elektriksel ve iyonik iletkenliği arttırdığı gibi hücre içerisinde meydana gelen aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarını da azalttığından hücrenin özellikle 800-1000°C'de dolaylarında çalıştırılması ile 50000 A m<sup>-2</sup> dolaylarında çok iyi bir performans sergileyebileceği gözlemlenmektedir.

Şekil 13'te ise sabit 900°C'de katot kanalında su buharı ve hidrojenin molar oranlarının hücre voltajına göre nasıl değiştiği görülmektedir.



**Şekil 10.** Hücre içerisinde H<sub>2</sub>'nin molar oranının dağılımı değişimi a) 800°C'de, b) 900°C'de (H<sub>2</sub>O molar fraction change at 800°C and 900°C)



**Şekil 11.** Hücre içerisindeki elektrolit akım yoğunluğunun değişimi a) 800°C'de, b) 900°C'de (Electrolyte current density change at 800°C and 900°C)

Şekil 13'ten de görüldüğü gibi 1,6 V gibi yüksek voltaj değerlerinde hidrojen molar oranı 4-5 mol m<sup>-3</sup> dolaylarında iken su buharı molar oranı 6-7 mol m<sup>-3</sup> dolaylarında gözlenmektedir. Buna karşılık 1-1,2 V gibi daha düşük voltaj değerlerinde hidrojen molar akısı 0 ile 1 mol m<sup>-3</sup> değerlerinde iken suyun molar oranının 9-10,5 mol m<sup>-3</sup> dolaylarında olduğu görülmektedir. Buradan da görüleceği üzere yüksek voltaj değeri hücre içerisinde birim zamandaki reaksiyon oranını arttıran akım yoğunluğu değerini arttırdığından kanal içerisindeki hidrojen molar oranının da artmasını sağlamıştır. Hücre içerisinde performansı değiştirebilecek diğer etken ise hücre içerisinde kullanılan komponentlerin kalınlık, malzeme içeriği gibi bazı durumlarda performansı nasıl etkilediğidir. Deneysel çalışmalarla maliyetli zahmetli tespiti ve olan komponentlerin kalınlıkların değiştirilmesinin etkisini incelemek sayısal çalışmalarla daha ucuz ve kolaydır. Elektrolit kalınlığının düşmesi büyük oranda iyonik direnci azalttığından, performansı arttırıcı de bir etki oluşturmaktadır. Bu yüzden, katot destekli bir KOE'de katot kalınlığının düşmesinin nasıl bir etki yaratacağı ile ilgili bir gözlem yapmak da önemlidir. Şekil 14'de farklı katot kalınlıklarında hücre performansının nasıl değiştiği görülmektedir.



**Şekil 12.** Farklı sıcaklıklarda hücre performansının değişimi (Cell performance change at different temperatures)



**Şekil 13.** Farklı voltajlarda katot kanalında elde edilen a) hidrojen ve b) su buharı molar oranları

(Hydrogen and water vapor molar fractions in different cell voltages)



Şekil 14. Farklı katot kalınlıklarında hücre performansının değişimi

(Cell performance change in different cathode thicness)

Şekil 14'ten de görüldüğü gibi hücre performansı 0,4 mm ile 0,2 mm kalınlıklarında %4 dolaylarında çok az bir değişiklik göstermektedir. 0,2 mm'de V-I eğrisinden de görüldüğü gibi daha düşük ohmik dirençler gözlemlenmesinin sonucu olan bu değişiklik, hücrenin mekanik olarak da termal gerilmelere karşı koyabilmesini sağlayan katot desteğinin 0,2-0,4 mm arasında çok büyük değişiklik göstermeyeceğini ortaya koymaktadır.

# 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sonuç olarak deneysel çalışmalarda elde edilmesi zor olan yoğunluğun, dinamik viskozite değerlerinin, molar oranlar, molar konsantrasyonlar gibi parametrelerin geliştirilen bu sayısal modelle kanal ve elektrotlar üzerinde nasıl bir değişim meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Özellikle farklı sıcaklıklarda hücre performansının değişimi ile 1000°C dolaylarında 600°C'ye göre on kata yakın hücre performanslarının elde edilebileceği görülmüştür. Özellikle, 800-1000°C'de dolaylarında yapılan analiz çalışmaları sonucunda 50000 A m<sup>-2</sup> dolaylarında yüksek performansta çalışabileceği gözlemlenmiştir. Hücre içerisinde yoğunluk, viskozite gibi etkilerin değişimi, üretilen hidrojen miktarını da değiştirmiş ve 900°C dolaylarında 0,24 m sn<sup>-1</sup> dolaylarında türlerin kanal içerisinde daha hızlı hareket ettikleri belirlenmiştir. Yine yüksek sıcaklıkta artan iyonik ve elektriksel iletkenlikle beraber hem elektrolit hem de elektrot akım yoğunluğu değerleri kayda değer bir şekilde artmıştır. Özellikle sıcaklığın 800°C'den sadece 100°C kadar yükseltilmesi sonucunda elektrolit akım yoğunluğu %102 artış göstermiştir. Bu sayede yüksek iyon geçişi ve su buharının daha yüksek reaksiyon oranında H2'ye dönüşümü de mümkün olmaktadır. Bu çalışma sayesinde deneysel olarak elde edilmesi zor veya çok maliyetli olan birçok performansinin parametre incelenerek hücre bu parametrelerin değişimi ile ne ölçüde değişebileceği ortaya

çıkarılmıştır. İlerleyen çalışmalarda farklı akım toplama tekniklerinin hücre performansını nasıl değiştireceği ile ilgili sayısal çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

# TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi, FKB-2019-9134 kodlu projeye çalışmaya desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

# **KAYNAKLAR** (REFERENCES)

- 1. UstaY., Köylü A., Investigations on production parameters of porous stainless steel surfaces used on fuel cells, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 27 (2), 265-274, 2012.
- Özkan G., Özkan G., Şahbudak B., The effect of water/ethanol mol ratio to h2 yield and selectivity for hydrogen production from reforming of ethanol with the pd-nio, ni-cu-pd/activated carbon catalysts, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (2),417-424, 2016.
- **3.** Winter, C.-J., Hydrogen energy-Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (14), S1-S52, 2009.
- **4.** Jin, X. ve Xue, X., Computational fluid dynamics analysis of solid oxide electrolysis cells with delaminations, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (14), 7321-7328, 2010.
- Arbağ H., Yaşyerli S., Yaşyerli N., Gülşen D., Doğu T., Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33 (1), 63-73, 2018.
- Nerat, M. ve Juričić, Đ., Modelling of anode delamination in solid oxide electrolysis cell and analysis of its effects on electrochemical performance, International Journal of Hydrogen Energy, 43 (17), 8179-8189, 2018.
- Heidari, D., Javadpour, S. ve Chan, S.H., Optimization of BSCF-SDC composite air electrode for intermediate temperature solid oxide electrolyzer cell, Energy Conversion and Management, 136, 78-84, 2017.
- Yan, J., Chen, H., Dogdibegovic, E., Stevenson, J.W., Cheng, M. ve Zhou, X.-D., High-efficiency intermediate temperature solid oxide electrolyzer cells for the conversion of carbon dioxide to fuels, Journal of Power Sources, 252, 79-84, 2014.
- **9.** Yang, X., ve Irvine, J. T. (La 0.75 Sr 0.25) 0.95 Mn 0.5 Cr 0.5 O 3 as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam.

Journal of Materials Chemistry, 18 (20), 2349-2354, 2008.

- **10.** Naterer, G., Fowler, M., Cotton, J. ve Gabriel, K., Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermochemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (23), 6849-6857, 2008.
- Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S. S., Jun, K. W., ... ve Lee, K. W., Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H2/CO and H2/CO2 syngas using Fe-and Co-based catalysts. Applied Catalysis A: General, 186 (1-2), 201-213, 1999.
- Schlitzberger, C., Brinkmeier, N. O., ve Leithner, R., CO2 capture in sofc by vapor condensation and ch4 production in soec storing excess electricity. Chemical Engineering & Technology, 35 (3), 440-444, 2012.
- Sridhar, K. R., ve Vaniman, B. T., Oxygen production on Mars using solid oxide electrolysis. Solid State Ionics, 93 (3-4), 321-328. 1997.
- 14. Laguna-Bercero, M., Campana, R., Larrea, A., Kilner, J. ve Orera, V., Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation, Journal of Power Sources, 196 (21), 8942-8947, 2011.
- **15.** Fogel, S., Kryk, H. ve Hampel, U., Simulation of the transient behavior of tubular solid oxide electrolyzer cells under fast load variations, International Journal of Hydrogen Energy, 44 (18), 9188-9202, 2019.
- **16.** Ni, M., Leung, M.K. ve Leung, D.Y., A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 163 (1), 460-466, 2006.
- Grondin, D., Deseure, J., Brisse, A., Zahid, M. ve Ozil, P., Simulation of a high temperature electrolyzer, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (5), 933-941, 2010.
- Stempien, J.P., Sun, Q. ve Chan, S.H., Solid oxide electrolyzer cell modeling: A review, Journal of Power Technologies, 93 (4), 216-246, 2013.
- **19.** Hussain, M., Li, X. ve Dincer, I., Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 161 (2), 1012-1022, 2006.
- **20.** Jin, X. ve Xue, X., Mathematical modeling analysis of regenerative solid oxide fuel cells in switching mode conditions, Journal of Power Sources, 195 (19), 6652-6658, 2010.
- **21.** Shi, Y., Cai, N. ve Li, C., Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion, Journal of Power Sources, 164 (2), 639-648, 2007.
- **22.** Weber, A.Z. ve Newman, J., Modeling gas-phase flow in porous media, International Communications in Heat and Mass Transfer, 32 (7), 855-860, 2005.