

Araştırma / Research

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

Ömer GENÇ (ORCID: 0000-0002-0313-4085)^{1,2*}
Mehmet Ali KALLIOĞLU (ORCID: 0000-0002-0313-4085)³

¹Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye
²Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
³Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye

Geliş / Received: 19.04.2017
Kabul / Accepted: 14.07.2017

ÖZ

Bu çalışmada Proton Elektrolit Membranlı (PEM) elektrolizör hücresinde meydana gelen fiziksel ve elektrokimyasal olaylar ve hücre voltajı, akım yoğunluğu gibi çalışma parametrelerinin hücre performansına etkileri sayısal ve deneysel olarak incelenmiştir. Elektroliz hücresinde akış, kütle transferi, şarj korunumu ve elektrokimyasal olayları karakterize eden denklemler COMSOL Multiphysics ticari yazılımı ile çözülmüştür. Deneysel düzeneğinde 50 cm² aktif alana sahip membran elektrot grubu (MEG) kullanılırken, anotta gözenekli titanyum, katotta gaz difüzyon tabakası olarak karbon kâğıt kullanılmıştır. Ölçülen deneysel sonuçlar hesaplanan sayısal sonuçlarla karşılaştırılmış, özellikle yüksek akım yoğunluklarında sayısal modelin hücre davranışını tahmininde öngörülen hata ile doğru sonuç verdiği görülmüştür. Bu durumun modelde yapılan eş sıcaklık kabulünden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Sayısal sonuçlar kanal boyunca oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir. Hidrojen üretimi 1,48 V'da başlarken akım yoğunluğu arttıkça hidrojen üretiminin de arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca voltaj verimi sayısal çözümde 0,809 iken deneyselde 0,871 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PEM, elektrolizör, hidrojen üretimi, matematiksel modelleme, COMSOL

NUMERICAL INVESTIGATION AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF PROTON ELECTROLYTE MEMBRANED (PEM) ELECTROLYSER

ABSTRACT

In this study, the physical and the electrochemical phenomena occurred within the proton exchange membrane (PEM) electrolysis cell and the effects of some operating parameters such as cell voltage, current density on the cell performance were investigated numerically and experimentally. The equations which characterize flow, mass transfer, conservation of charge and electrochemical reactions were solved by using COMSOL Multiphysics commercial software. In the experimental setup, the Membrane Electrode Group (MEG) which has 50 cm² active area, porous titanium at anode and carbon paper as gas diffusion layer at cathode are used. 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. The numerical results have shown that the oxygen and hydrogen concentrations increase along the channel. Also the hydrogen production starts at 1.48 V and it increase as the current density increase. However, the voltage efficiencies of PEM electrolyser for numerical and experimental study were found as 0.809 and 0.871, respectively.

Keywords: PEM, electrolyser, hydrogen production, mathematical modelling, COMSOL

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 388 225 23 53; e-mail / e-posta: omergenc@ohu.edu.tr

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

1. GİRİŞ

Hidrojen doğada tek başına bulunmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak farklı hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. 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. Hidrojeni temiz, kolay ve verimli bir şekilde elde etmenin yolu olan suyun elektrolizi yöntemi için Proton Elektrolit Membranlı (PEM) elektrolizörler kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi yönteminde su elektrik akımı yardımıyla katot tarafından çıkan hidrojene ve anot tarafından çıkan oksijene ayrılmaktadır. 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. Elektrolizör tiplerinden en olgun metod alkali elektroliz iken PEM elektrolizörler ticarileşme aşamasının başındadır. Katı-oksit elektrolizörler henüz araştırma aşamasında olup pazar erişimi bulunmamaktadır.

PEM elektrolizörler ilk olarak GEMINI uzay gemisi projesinin bir parçası olarak geliştirilmiştir [1]. Alkali elektrolizörlerin aksine PEM elektrolizörler daha değişken akım yoğunluklarında çalışabildiklerinden dolayı, enerji üretim seviyesi sürekli değişken olan yenilenebilir enerji kaynaklarına entegrasyonu daha kolay olmaktadır [2, 3]. Ayrıca PEM elektroliz yönteminin geleneksel hidrojen üretim tekniklerine göre yüksek verim, yüksek saflık ve basınçta hidrojen elde edilebilmesi ve reaksiyon ürünlerinin çevre dostu olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır [4-6]. Literatürde PEM elektrolizörler ile ilgili sınırlı sayıda matematiksel çalışma bulunmaktadır. Laoun ve arkadaşları [7] Butler - Volmer eşitliğini kullanarak PEM elektrolizörde meydana gelen aktivasyon aşırı-potansiyeli ve membrandan kaynaklanan ohmik aşırı potansiyeli teorik olarak analiz etmişler ve elde edilen sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmışlardır. Ni ve ark. [8] tarafından PEM elektrolizörü temsil eden elektrokimyasal model oluşturulmuş ve akım-gerilim karakteristiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçların literatürdeki deneysel verilerle uyduğu görülmüştür. Butler-Volmer eşitliği ve membranın su iletkenliği kullanılarak aktivasyon ve ohmik aşırı-gerilimler simüle edilmiştir. Anot aşırı-geriliminin katot aşırı-geriliminden daha etkin olduğunu ve voltaj kayıplarının büyük kısmına neden olduğunu rapor etmişlerdir. Yine Butler-Volmer eşitliği kullanılarak Nie ve ark. [9] tarafından PEM elektrolizörde hidrojen üretilmesine dayanan bir foto-elektrokimyasal model oluşturulmuştur. Çalışma ile Nernst potansiyeli, değişim akım yoğunluğu ve polimer membranın iyonik iletkenliğine dayandırılan ve verilen voltaja karşılık akımın elde edildiği bir model ortaya konmuştur. Modele sıcaklığın etkisi de dahil edilmiş ve sıcaklık ile hücreye uygulanan potansiyelin düştüğü tespit edilmiştir. Grigoriev ve arkadaşları [10] tarafından farklı geometrik parametrelerde, farklı hidrojen ve oksijen reaksiyonlarını temsil eden kinetiklerle, katı polimerin farklı gaz geçirgenliklerini inceleyen yüksek basınçlı (130 bar) PEM elektrolizör modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde basınç, sıcaklık, akım yoğunluğu gibi farklı çalışma parametrelerinin PEM elektrolizörün performansı, Faraday verimi ve suyun elektrolizi sırasında açığa çıkan ısı üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile PEM elektrolizörün çalışma parametre değerleri belirlenmiştir. Görgün [11] tarafından anot ve katot arasındaki mol dengesine dayalı PEM elektrolizör için dinamik bir model geliştirilmiştir. PEM elektrolizör modelini Matlab-Simulink kullanılarak PEM elektrolizörün zamana bağlı davranışı incelenmiştir. Busquet ve ark. [12] tarafından PEM yakıt pilleri ve elektrolizörleri simule edilebilen bir model geliştirilmiştir. Model, 4 serbestlik derecesine sahip olup, akımın sifıra yaklaştığı durumlarda bile çözümlenebilmiştir. Parametreler, 4 kW'lık PEM yakıt pili ve 3,6 kW'lık elektrolizöre uygulanabilecek şekilde seçilmiştir. Elektrolizörün, 300 cm² aktif alana sahip 16 hücreden meydana geldiği varsayılmıştır.

Bu çalışmada PEM elektrolizör için 2 boyutlu matematiksel bir model oluşturulup, COMSOL Multiphysics ticari yazılımı kullanılarak sayısal analizi gerçekleştirilmiştir. Potansiyel farkın hücrede üretilen hidrojen ve oksijen miktarına etkisi nümerik olarak incelenmiştir. Ayrıca PEM elektrolizör voltaj verimi, sayısal çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar ve 50 cm² aktif alana sahip tek hücreli bir PEM elektrolizör üzerinde yapılan deneysel sonuçlar için karşılaştırılmıştır.

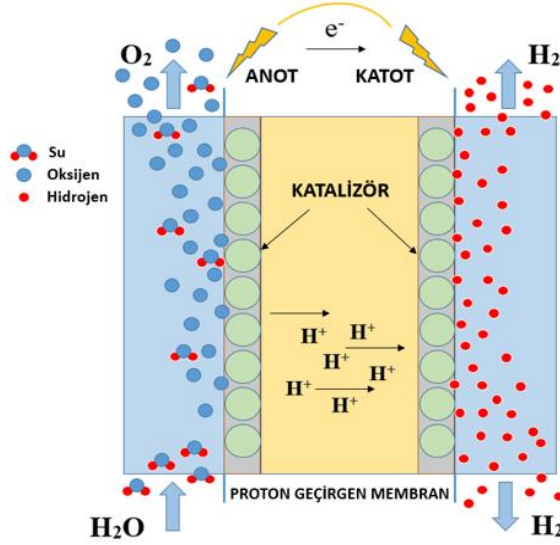
2. MATERYAL VE METOT

2.1. PEM Elektrolizör

Şekil 1'de PEM elektrolizörün çalışma prensibi verilmiştir. PEM elektrolizöre su anot bölümünden verilir. Su, anot katalizör tabakasında oksijen gazı, hidrojen iyonları ve hidrojenin elektronlarına ayrışır. Oksijen gazı hücre dışına alınırken, hidrojen iyonları (H⁺) elektrolit üzerinden katoda geçer. Elektronlar ise dış devre üzerinden

Ö. GENÇ, M.A. KALLIOĞLU

katoda geçerek katot katalizör tabakasında hidrojen iyonları ile birleşerek hidrojen gazını oluştururlar. Böylece elektroliz işlemi tamamlanmış olur.



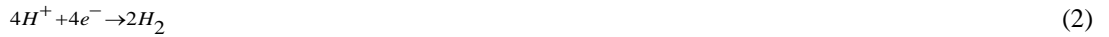
Şekil 1. PEM elektrolizör hücresinin çalışma prensibi

PEM elektrolizörlerde hidrojen ve oksijen üretimi esnasında gerçekleşen anot, katot ve toplam reaksiyon şu şekildedir;

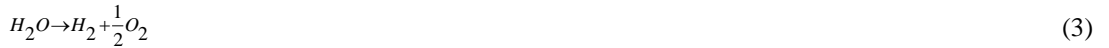
Anot reaksiyonu;



Katot reaksiyonu;



Toplam reaksiyon;



Suyun elektrolizinde teorik olarak ayrışma reaksiyonunun gerçekleşmesi için iki elektrot arasında uygulanması gereken minimum potansiyel farkını ifade eden V_0 tersinir hücre potansiyeli Tablo 1'deki termodinamik değerler ve Eşitlik 5 kullanılarak;

$$V_0 = \frac{\Delta G}{nF} = 1,229V \quad (4)$$

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:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

$$\Delta G = \left[\left(h_{H_2} + \frac{1}{2}h_{O_2} \right) - h_{H_2O(s)} \right] - T \cdot \left[\left(s_{H_2} + \frac{1}{2}s_{O_2} \right) - s_{H_2O(s)} \right] \quad (6)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Bu eşitlikte h_{H_2O} , h_{O_2} , h_{H_2} sırasıyla su, oksijen ve hidrojenin entalpilerini, s_{H_2O} , s_{O_2} ve s_{H_2} entropilerini ve T ise sıcaklığı ifade etmektedir.

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

Tablo 1. Suyun elektrolizi işleminde kimyasalların termodinamik özellikleri [18]

$h_{H2(g)}$ (kJ/kmol)	$h_{O2(g)}$ (kJ/kmol)	$h_{H2O(s)}$ (kJ/kmol)
0	0	285826
$s_{H2(g)}$ (kJ/kmol*K)	$s_{O2(g)}$ (kJ/kmol*K)	$s_{H2O(s)}$ (kJ/kmol*K)
130,68	205,14	69,92

Denklem 5’teki terimlerin değerleri yerlerine koyulursa suyun bileşenlerine ayrılabilmesi için gerekli minimum termodinamik potansiyel fark 1,229 V olmaktadır. Ancak her sistemde oluşan tersinmezlikler nedeniyle elektroliz olayı da daha yüksek bir potansiyelde başlamaktadır. Diğer bir ifade ile sistem elektrokimyasal prosesin gerçekleşmesi için dışarıdan ısı alamadığından bu enerji hücreye uygulanan ekstra potansiyel fark ile karşılanmaktadır. Tersinmezlikler hesaba katıldığında elektroliz olayının gerçekleştiği minimum potansiyel farka termo-nötral voltaj ($V_{termo-nötral}$) adı verilmektedir. Eğer hücre voltajı ($V_{hücre}$) termo-nötral voltaja eşitse hücre ile çevresi arasında net bir ısı transferi söz konusu değildir. Eğer hücre voltajı termo-nötral voltajdan küçük ($V_{hücre} < V_{termo-nötral}$) ise hücre çevreden ısı alıyor tam tersi durumda ($V_{termo-nötral} < V_{hücre}$) ise hücre dışarıya ısı veriyor demektir. Standart şartlar altında teorik hücre voltajı:

$$V_{termo-nötral} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{286 \text{ kJ/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1,48 \text{ V} \tag{7}$$

şeklinde olmaktadır. Burada ΔH moleküler bağların oluşması veya kırılması için gerekli minimum enerji (entalpi) miktarını ifade etmektedir.

Elektrokimyasal sistemlerde voltaj verimi, termodinamik verim ve faradik verim gibi farklı şekillerde verim tanımlamaları yapılmaktadır. PEM elektrolizörlerde en yaygın kullanılan verim voltaj verimidir ve termo-nötral voltaj göz önüne alındığında PEM elektrolizör hücre verimi:

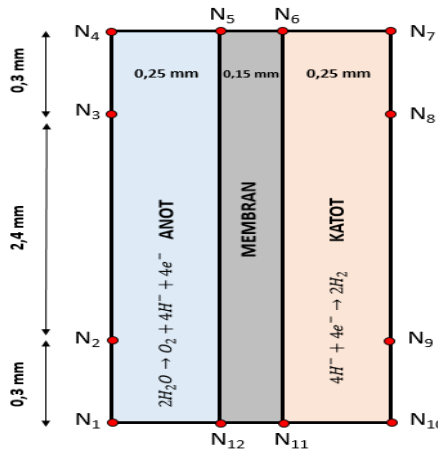
$$\eta = \frac{V_{termo-nötral}}{V_{hücre}} = \frac{1,48}{V_{hücre}} \tag{8}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

2.2. Matematiksel Model

2.2.1. Geometri

Çalışma kapsamında oluşturulan iki boyutlu (2D) model geometrisi detayları ile Şekil 2’de verilmiştir. Model oluşturulurken Şekil 1’deki PEM elektrolizörün çalışma prensibi temel alınmıştır. Sayısal çalışma kapsamında oluşturulan modelde kullanılan hücre geometrisi çözüm kolaylığı açısından 0,65 mm genişliğinde ve 3 mm yüksekliğinde seçilmiş ve 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 2. Matematiksel model geometrisi

Ö. GENÇ, M.A. KALLIOĞLU

Model üzerinde anot ve katot bölgelerindeki difüzyon için Maxwell-Stefan denklemi, türlerin akışı için Darcy kanunu ve akım yoğunluğu dağılımı için Butler-Volmer eşitliği kullanılmış ve sırasıyla şu kabuller yapılarak çözüm elde edilmiştir. Model 2 boyutlu olarak oluşturulmuş, hücre içerisinde ısı transferi olmamakta, fiziksel ve elektrokimyasal olaylar daimi rejimde gerçekleşmekte, Membran sadece su ve proton geçişine izin vermekte, reaksiyonlar elektrolit/elektrot ara yüzeyinde gerçekleşmekte ve izotermal (80°C) yaklaşım uygulanmıştır. Ayrıca, modelde kullanılan membran ve elektrotlar için fiziksel özellikler ve diğer parametreler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Modelde kullanılan membran ve elektrotlar için fiziksel özellikler ve diğer parametreler

Parametre	Değer	Ref.	Parametre	Değer	Ref
Membran elektriksel iletkenliği σ_m (S/m)	14	15	Elektrot geçirgenliği k_p (m^2)	10^{-11}	-
Elektrot gözenekliliği \mathcal{E}	0,4	14	Anot değişim akım yoğunluğu i_{0a} (A/cm^2)	10^{-12}	13
Anot ve katot elektrotların elektriksel iletkenliği σ_s (S/m)	570	-	Katod değişim akım yoğunluğu i_{0k} (A/cm^2)	10^{-3}	13
Oksijen molar ağırlığı (kg/mol)	0,032	-	Hidrojen molar ağırlığı (kg/mol)	0,002	-
Su molar ağırlığı (kg/mol)	0,018	-	Hücre sıcaklığı, T (°C)	80	-

2.2.2. Kullanılan Denklemler

Kütle korunumu denklemi: Süreklilik denklemi en genel hali ile:

$$\nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0 \tag{9}$$

şeklinde dir. Burada ρ yoğunluğu \vec{u} ise hız vektörünü temsil etmektedir.

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:

$$\vec{u} = -\frac{k_p}{\mu} \nabla p \tag{10}$$

şeklinde bulunur. Burada k_p elektrot geçirgenliğini, μ suyun viskozitesini ve p basıncı ifade etmektedir.

Difüzyon ifadesi: Maxwell-Stefan eşitliği elektrot tabakasında türlerin difüzyonunu ifade etmek için kullanılmıştır.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \cdot \omega_i + \nabla \cdot \left[-\rho \cdot \omega_i \sum_{j=1}^n D_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} \right] + \omega_i \rho u + D_i^T \frac{\nabla T}{T} = R_i \tag{11}$$

Denklemin 11’deki D_{ij} türlerin birbirlerine göre olan difüzyon katsayılarını, $\omega_{i,j}$ i veya j türünün kütle oranını, x_j mol oranını, M molar kütle, p basıncı, R_i kaynak terimi ve T sıcaklığı ifade etmektedir. D_{ij} deneysel olarak elde edilen ve sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan D_{ij}^0 ikili difüzyon katsayısı değeri kullanılarak Denklem 12 ile elde edilir.

$$D_{ij} = D_{ij}^0 (T_0, p_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \tag{12}$$

Burada p_0 referans basıncı (1 atm) göstermektedir. T_0 ise referans basınca karşılık gelen sıcaklığı ifade etmektedir. Hidrojen ve oksijen türleri için ikili difüzyon katsayıları Berning ve ark. [16] çalışmasından alınmıştır.

Tür dengesi: Elektrolizörde suyun parçalanması, hidrojen ve oksijen oluşumu ve transferi

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

$$\nabla \cdot \left[-\rho \omega_i \sum_j \left(D_{ij} \nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{\rho} \right) + \rho \omega_i u \right] = 0 \quad (13)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Mol oranı x_j ; kütle oranı ω ve moleküler ağırlık M 'nin bir fonksiyonu olarak:

$$x_j = \frac{\omega_j}{M_j} \cdot M_{top} \quad (14)$$

Denklem 14'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 15-17'de verilmiştir.

$$\rho = \frac{M_{top}}{RT} \cdot p \quad (15)$$

$$M_{top} = \frac{1}{\sum \frac{\omega}{M}} \quad (16)$$

$$\sum_{k=1}^n \omega_k = 1 \quad (17)$$

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

Elektrot yük dengesi: Elektrottaki yük dengesi için ifade şu şekildedir:

$$-\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) = 0 \quad (18)$$

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

Membran yük dengesi: Membran yük dengesini ohm kanunundan:

$$-\nabla \cdot (\sigma_m \nabla \phi_m) = 0 \quad (19)$$

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

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 temsil etmektedir [17].

$$i_a = i_{0a} \left[\exp\left(\alpha_a \frac{nF}{RT}(V-V_0)\right) - \exp\left((1-\alpha_a) \frac{nF}{RT}(V-V_0)\right) \right] \quad (20)$$

$$i_k = i_{0k} \left[\exp\left(\alpha_k \frac{nF}{RT}(V-V_0)\right) - \exp\left((1-\alpha_k) \frac{nF}{RT}(V-V_0)\right) \right] \quad (21)$$

bu denklemlerdeki i_a ve i_k anot ve katot akım yoğunluklarını, $(V-V_0)$ 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.

2.2.3. Sınır Şartları

Anot katalizör yüzey için akım yoğunluğu sınır şartı:

$$n \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = i_a \quad (22)$$

Ö. GENÇ, M.A. KALLIOĞLU

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_m \nabla \phi_m) = -i_a \quad (23)$$

bu eşitliklerdeki n normal yöndeki birim vektörü ifade etmektedir.

Katot katalizör yüzeyi için akım yoğunluğu sınır şartı:

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_s \nabla \phi_s) = i_k \quad (24)$$

$$\vec{n} \cdot (-\sigma_m \nabla \phi_m) = -i_k \quad (25)$$

katot tarafındaki akım toplayıcı potansiyeli “0”V alınırken potansiyel hücreye anot tarafından uygulandığından dolayı anot tarafındaki akım toplayıcı potansiyeli $V_{hücre}$ olarak belirlenmiştir.

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

$$\vec{n} \cdot \left[-\rho \omega_{O_2} (D_{O_2} - H_2O \nabla x_{O_2} + (x_{O_2} - \omega_{O_2}) \frac{\nabla p}{\rho}) + \rho \omega_{O_2} \vec{u} \right] = \frac{i_a}{4F} M_{O_2} \quad (26)$$

$$\vec{n} \cdot \left[-\rho \omega_{H_2O} (D_{O_2} - H_2O \nabla x_{H_2O} + (x_{H_2O} - \omega_{H_2O}) \frac{\nabla p}{\rho}) + \rho \omega_{H_2O} \vec{u} \right] = \frac{-i_a}{4F} M_{H_2O} \quad (27)$$

Katod katalizör yüzey için kütle akısı sınır şartı: Benzer şekilde katod tarafında hidrojen için kütle akısı sınır şartı:

$$\vec{n} \cdot \left[-\rho \omega_{H_2} (D_{H_2} - H_2O \nabla x_{H_2} + (x_{H_2} - \omega_{H_2}) \frac{\nabla p}{\rho}) + \rho \omega_{H_2} \vec{u} \right] = \frac{-i_k}{4F} M_{H_2} \quad (28)$$

Katod tarafındaki suyun kütle oranı için sınır şartı da:

$$\omega_{H_2O} = 1 - \omega_{H_2} \quad (29)$$

şeklinde.

Darcy kanunu sınır şartı: Giriş basıncı P_{ref} , anot ve katod basınçları atmosfer basıncı olarak belirlenmiştir. Anot ve katod su mol oranları da “1” olarak girilmiştir.

2.2.4. Örgü (Mesh) Yapısı

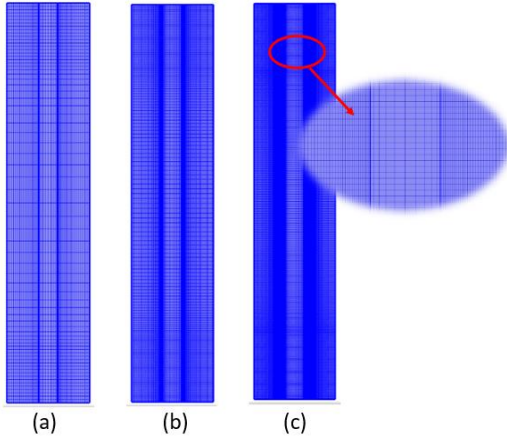
Oluşturulan matematiksel model geometrisine fizik tanımlamalarından sonra COMSOL Multiphysics ticari yazılımı kullanılarak örgü ataması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği bölge olan membran yüzeylerine daha sık eleman ataması yapılırken diğer kısımlara daha seyrek eleman ataması yapılmıştır. Eleman sayısından bağımsızlık deneyi yapılırken, Şekil 3’te görüldüğü üzere 600 elemandan başlanıp 30000 elemana kadar sırayla örgü atamaları yapılmıştır. Şekil 4’te verilen eleman sayısı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi incelenerek uygun örgü yapısı belirlenmiştir. Şekil 4’te görüldüğü gibi 30000 eleman sayısından sonra hidrojen konsantrasyonunda değişim gözlenmediği için 30000 eleman sayısı uygun örgü yapısı olarak kabul edilmiştir.

2.2.5. Deneysel Çalışma

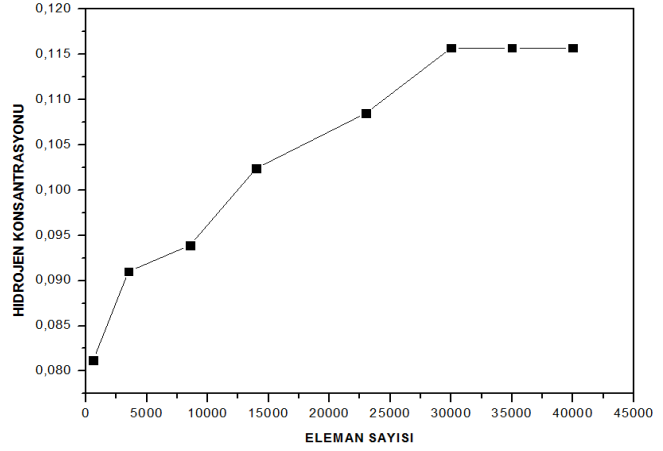
Geliştirilen matematiksel model ve sayısal analiz doğruluğu 50 cm² PEM elektrolizör hücresinin sonuçları ile karşılaştırılarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan PEM elektrolizör hücresinin tasarımı Şekil 5’te verilmiştir. Hücre elemanları daha önceki çalışmalara benzer malzemelerden seçilmiştir [5, 6]. Hücrede Giner Electrochemical Inc. firmasından temin edilmiş 50 cm² aktif alan sahip membran elektrot grubu (MEG) kullanılırken, anotta gözenekli titanyum, katotta karbon kağıt gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmıştır. Her iki bölümde de metal ızgara akış alanı olarak kullanılmıştır. Hücreye su anottan peristaltik pompa ile enerji DC güç

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI

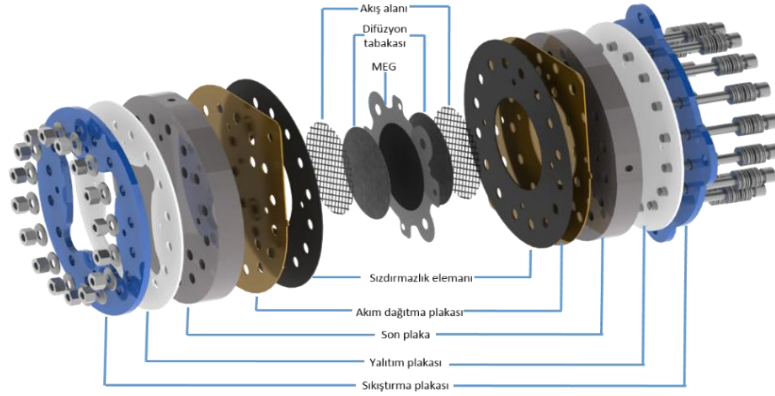
kaynağı ile verilmiş, akım değeri DC güç kaynağından ayarlanmış ve uygulanan potansiyel fark bir multimetre ile ölçülmüştür.



Şekil 3. (a) 600 eleman (b) 8550 eleman (c) 30000 eleman



Şekil 4. Eleman sayısı ile hidrojen konsantrasyonunun değişimi



Şekil 5. Deneysel verilerin elde edildiği PEM elektrolizör hücre tasarımı

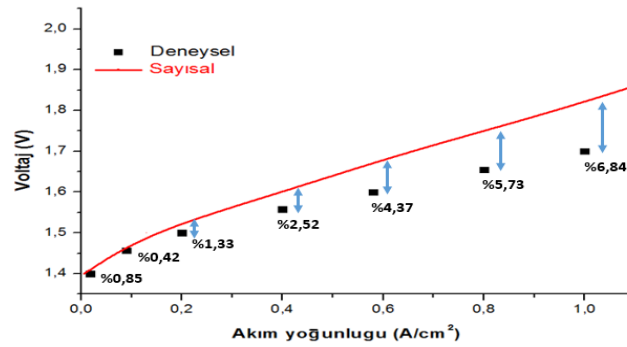
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde çalışma kapsamında yapılan modelleme ile ilgili sonuçların deneysel sonuçlar ile karşılaştırması verilmiştir.

3.1. Voltaj-Akım Yoğunluğu Eğrisi

Deney sonucu elde edilen Voltaj-Akım yoğunluğu eğrisi ile modelleme sonucu bulunan Voltaj-Akım yoğunluğu eğrisi Şekil 6'da verilmiştir.

PEM elektrolizör hücresi ile yapılan deney sonucu elde edilen voltaj-akım yoğunluğu eğrisi ve sayısal analiz ile hesaplanan voltaj-akım yoğunluğu eğrisi benzerlik göstermektedir (Şekil 6). Akım yoğunluğu arttıkça hücrede birim zamanda meydana gelen reaksiyon sayısı artmakta dolayısıyla gereken potansiyel fark artmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında sayısal modelde hesaplanan voltaj değerleri deneysel ölçümden daha yüksek çıkmaktadır. Bu durumun modelde yapılan izotermal kabulden kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel çalışmada teorik hücre voltajı ile çalışma voltajı arasındaki fark ısı enerjisi dönüşümüne, hücrede anlık sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Sıcaklık artışı ile reaksiyon kinetiği artmakta, membrandaki iyonik iletkenlik iyileşmekte ve elektrolizör verimi artmaktadır. Bu nedenle deneysel sonuçlara göre hücre aynı akım yoğunluğunda daha düşük voltajda çalışmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki fark, akım yoğunluğu arttıkça daha fazla açılmaktadır.

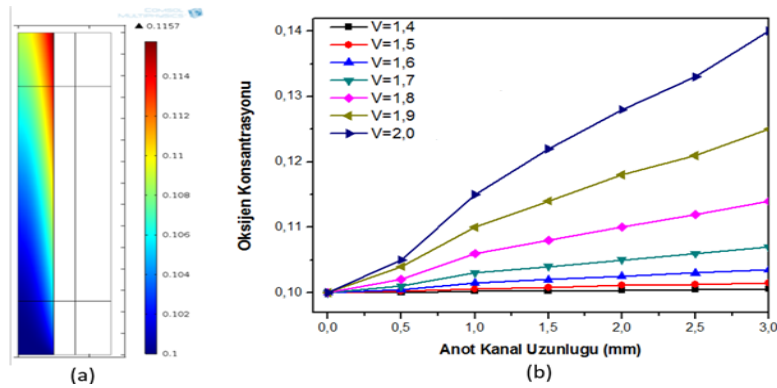


Şekil 6. Deneysel ve sayısal akım yoğunluğu-voltaj eğrisi

3.2. 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, hücreye verilen suyun sürüklenmesi, difüzyon farkı, basınç farkı ve sıvı-gaz yoğunluk farkından oluşan akışla hücreden uzaklaşmaktadır. Şekil 7a'da sayısal analiz sonucu 1,8 V için anot tarafında oluşan oksijen gaz konsantrasyonu verilmiştir. Sayısal çözümde yakınsak çözüm için giriş oksijen konsantrasyonu 0,1 olarak kabul edilmiştir. Anot boyunca oksijen üretimi nedeniyle oksijen konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca, oksijen konsantrasyonunun reaksiyonun gerçekleştiği elektrot/elektrolit ara yüzeyinde daha yüksek olduğu, kanalın diğer bölümlerine doğru azaldığı görülmektedir.

Şekil 7b'de uygulanan voltaja göre anot kanalı boyunca oksijen konsantrasyonu değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi uygulanan voltaj artırıldıkça üretilen oksijen miktarı da artmaktadır. Grafikten görüldüğü üzere oksijen üretimi 1,48 V'dan sonra başlamaktadır. Oksijen konsantrasyonunun kanal boyunca neredeyse doğrusal arttığı söylenebilir. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinden eşit miktarda oksijen gazı üretilse de kanalın giriş bölümünden itibaren üretilen oksijen miktarının kanal boyunca üretilen oksijene eklenerek kanalın sonuna doğru konsantrasyonunun maksimum seviyeye ulaşmasına sebep olmaktadır.

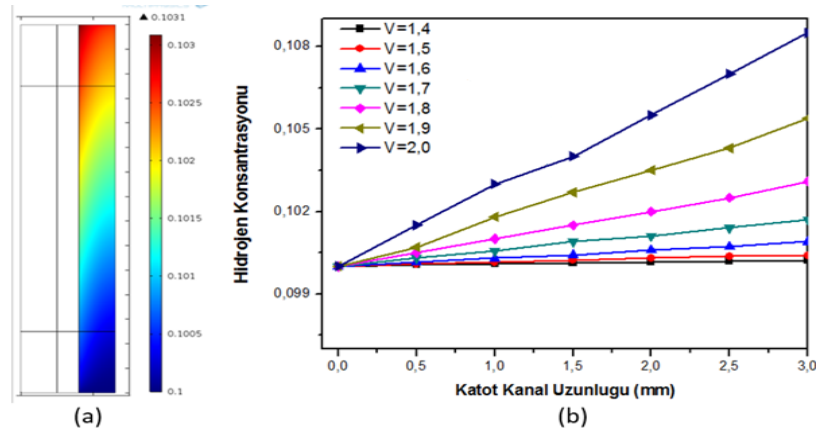


Şekil 7. (a) 1,8 V için anot oksijen konsantrasyonu (b) Voltajın oksijen üretimine etkisi

3.3. Hidrojen Konsantrasyonu

Anot tarafında sudan ayrılan ve elektronları kopan hidrojen iyonları membrandan katot tarafına geçmekte ve burada devreyi tamamlayan elektronlarla tekrar birleşerek hidrojen molekülünü oluşturmaktadır. Şekil 8 (a) sayısal analiz sonucu 1,8 V çalışma voltajında elektrolizörün katot bölümünde hesaplanan hidrojen konsantrasyonunun değişimini göstermektedir. Katot kanalı boyunca hidrojen konsantrasyonu gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu artmaktadır. Ayrıca, anottaki oksijen konsantrasyonuna benzer şekilde, katotta hidrojen konsantrasyonunun elektrolit/elektrot ara yüzeyinde daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 8 (b)'de çalışma voltajının 1,4-2,0 V arasındaki değişimi ile katot tarafında hidrojen konsantrasyonunun değişimi verilmiştir. Beklenildiği üzere hidrojen konsantrasyonu tüm çalışma voltajlarında katot girişinden çıkışına doğru artmakta; fakat özellikle yaklaşık 1,5 V'a kadar önemli bir hidrojen üretiminin olmadığı görülmektedir.

PROTON ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) ELEKTROLİZÖRÜN SAYISAL İNCELENMESİ VE DENEYSEL DOĞRULANMASI



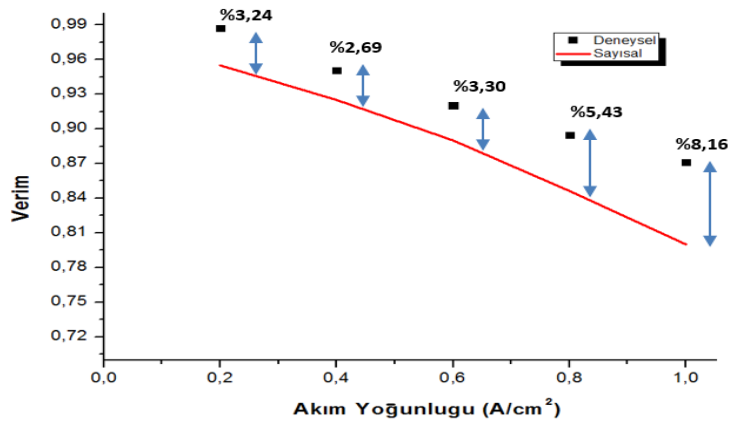
Şekil 8. (a) 1,8 V için katot hidrojen konsantrasyonu (b) Voltajın hidrojen üretimine etkisi

3.4. Voltaj Verimi

Şekil 9’da sayısal ve deneysel voltaj verimi karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi düşük akım yoğunluklarında verim yüksek iken akım yoğunluğunun artması ile kayıpların artmasına bağlı olarak verim düşmektedir. Literatürde verim genel olarak 1 A/cm² akım yoğunluğunda hesaplanmaktadır. Şekil 9’da görüldüğü üzere 1 A/cm² akım yoğunluğu için sayısal elektroliz verimi Denklem 30’dan:

$$\eta = \frac{V_{\text{termo-nötral}}}{V_{\text{hücre}}} = \frac{1.481}{1.83} = 0.809 \quad (30)$$

olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde 1 A/cm² akım yoğunluğunda deneysel elektroliz verimi de 0.871 olarak hesaplanmıştır. Sayısal ve deneysel verim değerleri arasındaki fark sayısal modelde yapılan kabullerden ve deney esnasındaki potansiyel kayıplardan dolayı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 9. Deneysel ve sayısal verimin karşılaştırılması

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada PEM elektrolizörlerde meydana gelen akış, kütle transferi, şarj transferi ve elektrokimyasal olayları incelemek için bir matematiksel model geliştirilmiş ve model COMSOL Multiphysics ticari 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 gerçekleştirilen deneylerin 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 üretilen hidrojen miktarının akım yoğunluğu ile doğrusal olarak arttığını ortaya koymuştur. 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 fiziğin geliştirilmesi ve daha gerçekçi kabullerin kullanılması ile modelin deneysel sonuçları daha iyi tahmin edeceği düşünülmektedir.

Gelecek çalışmalarda 3 boyutlu model oluşturulup modele enerji denklemi de ilave edilerek, özellikle yüksek akım yoğunluklarında meydana gelen ısı artışının da hesaba katılması planlanmaktadır. Enerji denkleminin de ilavesi ile model PEM elektrolizör dizaynında başarı ile kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KONOPKA, A., GREGORY D., “Hydrogen Production by Electrolysis: Present and Future”, 10th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1184-1193. New York, USA, 1975.
- [2] TSUTOMU, O., 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.
- [3] SLADE, S., CAMPBELL, S., RALPH, T., WALSH, F., “Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes”, Journal of Electrochemical Society, 149, A1556-A1564, 2002.
- [4] SELAMET, O.F., PASAOGULLARI, U., SPERNJAK, D., HUSSEY, D.S.D., JACOBSON, L., MAT, M.D., “Two-phase Flow in a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Visualized in Situ by Simultaneous Neutron Radiography and Optical Imaging”, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 5823-5835, 2013.
- [5] SELAMET, O.F., ACAR, C.M., MAT, M.D., KAPLAN, Y., “Effects of Operating Parameters on the Performance of a High-Pressure Proton Exchange Membrane Electrolyzer”, International Journal of Energy Research, 37, 457-467, 2013.
- [6] SELAMET, O.F., BECERİKLİ, F., MAT, M.D., KAPLAN, Y., “Development and Testing of a Highly Efficient Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Stack”, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 11480-11487, 2011.
- [7] LAOUN, B., BELHAMEL, M., NACEUR, W., SERIR, L., “Electrochemical Aided Model to Study Solid Polymer Electrolyte Electrolysis”, Revue des Energies Renouvelables, 11, 267-276, 2008.
- [8] NI, M., LEUNG, M.K.H., LEUNG, D.Y.C., “Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production”, World Hydrogen Energy Conference, Paris, France, 13-16 June, 2006.
- [9] NIE, J., CHEN, Y., BOEHM, R.F., KATUKOTA, S., “A Photochemical Model of Proton Exchange Water Electrolysis for Hydrogen Production”, Journal of Heat Transfer, 130, 042409-1-042409-6, 2008.
- [10] GRIGORIEV, S.A., KALINNIKOV, A.A., MILLET, P., POREMBSKY, V.I., FATEEV, V.N., “Mathematical Modeling of High Pressure PEM Water Electrolysis”, Journal of Applied Electrochemistry, 40, 921-932, 2010.
- [11] GORGUN, H., “Dynamic Modelling of a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer”, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 29-38, 2006.
- [12] BUSQUET, S., HUBERT, C., E., LABBE, J., MAYER, D., METKEMEIJER, R., “A New Approach to Empirical Electrical Modelling of a Fuel Cell, an Electrolyser or a Regenerative Fuel Cell”, Journal of Power Sources, 134, 41-48, 2004.
- [13] CHOI, P., BESSARABOV, D., G., DATTA, R., “A Simple Model for Solid Polymer Electrolyte (SPE) Water Electrolysis”, Solid State Ionics, 175, 535-539, 2004.
- [14] BERNARDI, D.M., VERBRUGGE, M.W., “A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell”, Journal of Electrochemical Society, 139, 2477-2491, 1992.
- [15] SCOTT, K., TAAMA, W., CRUICKSHANK, J., “Performance and Modelling of a Direct Methanol Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell”, Journal of Power Sources, 65, 159-171, 1997.
- [16] BERNING, T., DJILALI, N., “Three-Dimensional Computational Analysis of Transport in a PEM Fuel Cell”, Journal of Power Sources, 124, 440-452, 2003.
- [17] BARD, J.A., FAULKNER, R.L., “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, Wiley, New York, 1980.
- [18] SCHROEDER, D.V., “An Introduction to Thermal Physics”, Addison Wesley, 2000.