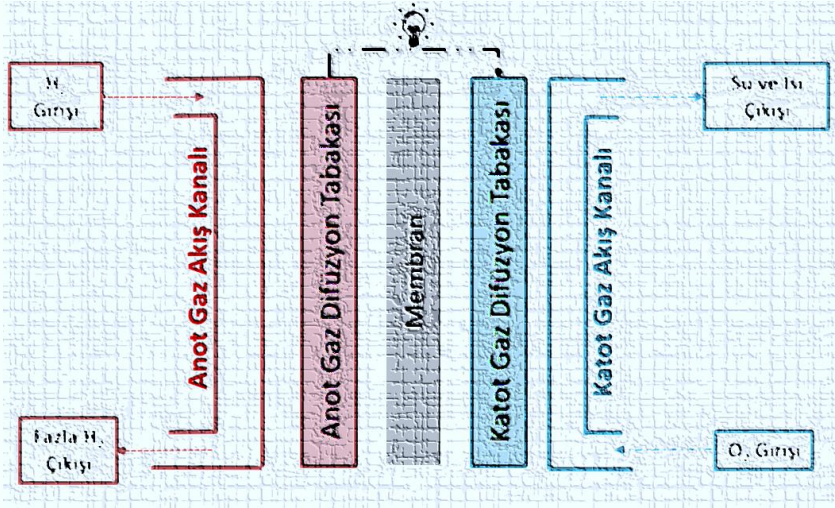


POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİNİN BİLGİSAYAR DESTEKLİ MODELLENMESİ



$$E_{T,P} = -\frac{\Delta H}{2F} + \frac{\Delta S}{2F} T + \frac{R}{2F} T \ln[P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}]$$

DR. MEHMET EKREM ÇAKMAK

**POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRESİNİN
BİLGİSAYAR DESTEKLİ MODELLENMESİ**

(Computational Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Yazar

Mehmet Ekrem ÇAKMAK, PhD

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Yalova, Türkiye

0000-0002-4073-096X *ORCID*



Copyright © 2022 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced,
distributed or transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or
mechanical methods, without the prior written permission of the publisher,
except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other
noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic
Development and Social
Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TURKEY TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.
Iksad Publications – 2022©

ISBN: 978-625-8405-43-9
Cover Design: A. ÇAKMAK
February / 2022
Ankara / Turkey
Size = 14,8x 21 cm

ÖN SÖZ

Şol gökleri kaldıranın, donatarak
dolduranın, Ol deyince olduranın,
doksan dokuz adıyla...

Kıymetli okuyucularımız; bu rehber kitap polimer elektrolit membran yakıt hücresinin (PEMYH) bilgisayar destekli modellemesi ve benzetimi konusunda kendisini geliştirmek isteyen ilgililerin başvurabileceği, Türkçe yazılmış kaynaklara destek olması arzusu ile hazırlanmıştır. Kitabın hedefi okuyuculara ayrıntılı bilgi sunmaktan daha çok konunun rahat bir şekilde kavranabilmesi için rehberlik etmektir.

Bu sebeple eğer bilimsel kaynaklarda modeli açıklamak için birden fazla denklem veya yaklaşım önerildiyse, bunların açıklamaları yapıp, daha ayrıntılı bilgi edinmek arzu eden okuyucularımız için başvurabilecekleri bilimsel kaynaklar ayrıntılı olarak verilmiştir. Bununla beraber yabancı dildeki kaynaklarla kendilerini geliştirmeye devam etmek isteyenlere kolaylık olması amacı ile de bir PEMYH'nin incelenmesinde kullanılan terimlerin İngilizce karşılıkları parantez içerisinde yazılmıştır.

Siz kıymetli okuyucularımızdan 3zel olarak ricamız, kitabın bir sonraki baskısının daha hatasız ve g3zel olması için, karşılaştığınız her t3rl3 hatayı, sorularınızı, yorumlarınızı ve eklenmesini arzu ettiğiniz noktaları bize e-posta aracılığı ile iletmenizdir. Hatalar için affınızı ve yardımlarınızı istirham ediyoruz. alışmak bizden, destek sizden, başarı Allah'tandır. Saygılarımızla.

Mehmet Ekrem ÇAKMAK

řubat 2022

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....	i
GİRİŞ.....	1
1. KAVRAMSAL VE MATEMATİKSEL MODEL.....	7
1.1. PEMYH Çalışma Şekli.....	7
1.2. Azami ve Net Elektrik Üretim Modeli.....	12
1.3. Gerilim Kayıplarının Modellenmesi.....	19
1.3.1. Aktivasyon Kayıpları.....	20
1.3.2. Ohmik Kayıplar (İç Dirençler).....	23
1.3.3. Konsantrasyon Kayıpları.....	24
1.3.4. Net Gerilim Modelinin Çözümü.....	26
2. HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ MODELİ.....	28
2.1. Gaz Akışlarının Modellenmesi.....	30
2.2. Gaz Konsantrasyonlarının Modellenmesi.....	32
2.3. Membrandaki Su Konsantrasyonunun Modellenmesi.....	36
2.4. Yük Dağılımının Modellenmesi.....	37
2.5. Eşleşik Çözüm ve Stokiyometrinin Etkisi.....	40
2.6. Modelle İlgili Kabuller.....	43

2.7. Ağ ve Sayısal Çözüm Tekniği.....	44
SON SÖZ.....	50
KAYNAKLAR.....	52

GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler sayesinde insanoğlunun hayat aktivesi gittikçe artmaktadır. Bu aktivitenin meydana gelmesi için gereken temel kaynak ise enerjidir. Gelişen pil teknolojisinin enerjiyi taşınabilir hale getirmesi ise bu hareketliliği daha öte bir noktaya taşımaktadır. Bu teknolojinin bir üst versiyonu olan yakıt hücresi teknolojisi, yine pil teknolojisi gibi mobil ama elektrik üretimini doğrudan sağlayabilmesi ile alternatif bir teknoloji olarak önümüze çıkmaktadır.

Birçok yakıt hücresi çeşitleri içerisinde ise polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) işletim kolaylığı, az atık ısı ve doğa ile dost atık maddeler üretmesi sebebiyle diğer yakıt hücresi çeşitlerine göre günlük aktiviteler için elektrik enerjisi üretiminde kullanım sahası daha fazladır. Özellikle menzili belirli ve hızı sabit olması sebebiyle otobüs, tren vb. toplu taşıma araçlarında ya da yüksek performans istenen taşıtlarda hibrit motor olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Pillerin şarj problemini aşmak için askeri alanda kullanılan mobil cihazlar ve uzay araçlarında da elektrik kaynağı olarak PEMYH tercih edilebilmektedir (Sharaf ve Orhan, 2014).

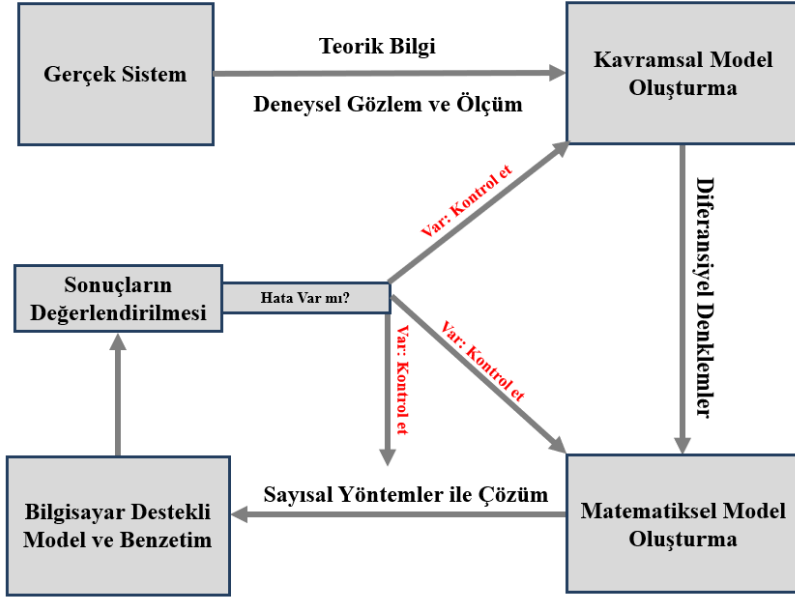
Her ne kadar PEMYH üzerinde gayet yoğun bir şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiş olsa bile bir hücrede görülen alt-süreçler

(*sub-processes*) hakkında halen bilinmeyen birçok nokta vardır. Hücreleri incelemek için kullanılan teknik ve yöntemler arasında bilgisayar destekli modelleme ve simülasyon (*computational modeling and simulation*) gelecek vaat eden yöntemler arasında gösterilmektedir ki bu sayede hücre içinde gerçekleşen mikro ölçekteki süreçlerin daha iyi anlaşılabilceği umulmaktadır. Hücrelerin çalışma şeklini incelemek için geliştirilen birçok bilgisayar modeli mevcut olmasına rağmen, şimdiye kadar geliştirilmiş olan tüm modellerin kendilerine has avantaj ve dezavantajları vardır ve halen kapsamlı modellere ihtiyaç hissedilmektedir.

Özellikle bilgisayar ile hesap hızının son 20 sene içerisinde çok yüksek seviyelere çıkması ile bilgisayar destekli model geliştirilmesi (*computational modeling*), benzetim tabanlı (*simulation-based*) sistem tasarımı (*engineering design*) ve hata tespiti/teşhisi (*fault detection and diagnosis in engineering systems*) için gayet kullanışlı ve çekici hale gelmiş olan bir mühendislik aracıdır.

Bir sistemin bilgisayar destekli modelini geliştirmek isteyen ilgililerin takip etmeleri gereken belki de en güzel yöntem, öncelikle ilgilendikleri sistemin kavramsal bir modelini (*conceptual model*) zihinlerinde oluşturmaları ve sonra bu model yardımı ile geliştirecekleri matematiksel modelin bilgisayar programları aracılığı ile çözümünü yapıp bu sistemin bilgisayar destekli benzetimlerini (*computational simulation*) elde etmeleridir (Şekil 1). Şunu

unutmamak gerekir ki modelleme ve benzetim (*simulation*) işlemlerinde bilgisayarlar sadece hesaplama kolaylığı sağlayacaklardır. Benzetim kavramı aslında ilgilenilen sistemin çalışmasındaki tüm alt-süreçlerin, olabildiğince tüm ayrıntıların, matematiksel olarak tanımlanması (*governing equations*) ve bu denklemlerin bilgisayar aracılığı ile çözümleridir. Yani bilgisayarlar ve benzetim programları sadece birer araçtır. Bu programların yaptığı hesapların sonuçlarının doğruluğundan emin olmak modeli oluşturanın sorumluluğundadır. Mesela; bir süreci modellemek için seçilen matematiksel denklem ve sınır/başlangıç şartları (*boundary/initial conditions*) yanlışsa veya süreci tam olarak açıklamakta eksik kalıyorsa denklem analitik/sayısal (*analytical or numerical*) olarak çözülebilsen bile sonuç sistemin gerçek hayatta vereceği tepkiyi istenilen doğrulukta açıklayamayacağı için büyük hatalar yapılma olasılığı yüksektir.



Şekil 1. Bilgisayar destekli modelleme ve benzetim akış şeması

İncelenen bir sistemin çalışmasını istenilen doğrulukta yansıtan matematiksel modeli bulma basamağına validasyon (kurgulanan modelin hükmünün her şart altında cari olması, “*validation: solving the right equations*”) denir. Bilgisayar destekli modelleme ve benzetim konularında kendini yetiştirmek arzusunda olanların yaptıkları en genel hata verifikasyon ve validasyon kavramlarını birbirine karıştırmalarıdır. Verifikasyon denilen işlem seçilen denklemlerin doğru çözümlerini elde edebilmektir (“*verification: solving the equations right*”, çözüm sonucunun doğruluğunu tasdik etmek, ispat etmek, tahkik etmek) (Boehm, 1981; Blotner, 1990;

Roache, 1997; Oberkamp ve Trucano, 2008). Diğer bir deyişle, ister bilgisayar kodu yazarak ister ticari bir bilgisayar programı kullanarak bir sonuç elde edilmesi bu sonuçların doğruluğunu ve geliştirilmiş olunan kavramsal ve matematiksel modellerin genel kullanılabilirliğe sahip olduğunu ispatlamaz, belki ancak model kurgusunu yaparken kullanılan girdilere uygun olarak istenen sonuçları verebilir. Kurgulanan modelin mutlaka önce verifikasyon adımı ile elde edilen sonuçların belirli şartlar (tüm çalışma parametreleri sabit tutularak) altında çalışmakta olan gerçek bir sistemden alınan sonuçlar ile karşılaştırılmalı. Ve sonrasında kurgulanmış olan modelin genel kullanılabilirliğe sahip olduğunun ispat edilebilmesi için daha önce geliştirilen sayısal modellerin ve gerçek sistemlerin parametreleri kullanılarak kontrol edilmesi gereklidir (validasyon) (Brooks ve Tobias, 1996).

Bu bağlamda PEMYH'nin bilgisayar destekli benzetiminde iki farklı yaklaşımdan bahsedilebilir:

Birincisi polarizasyon eğrilerinin statik (boyutsuz) matematiksel denklemler yardımı ile ortaya konabildiği grafiksel benzetimlerdir. Bunlar ancak birçok varsayımlar ve kabuller yapılarak geliştirilebilmektedir. Bununla beraber konuya aşina olmayan ilgililer PEMYH'nin kavramsal modelini bu tip model ve benzetim şekli yardımı ile daha kolay kavrayabileceklerdir.

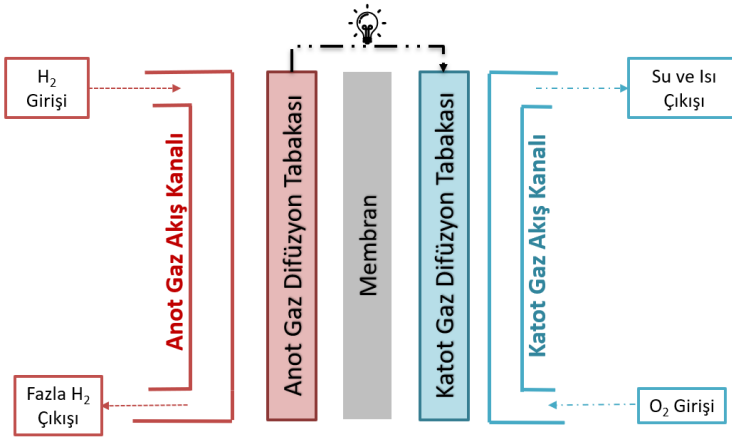
İkincisi ise sistemde görülen tüm alt-süreçlerin ayrıntılı olarak benzetimlerinin yapıldığı hesaplamalı akışkanlar dinamiğı (*computational fluid dynamics*) mantığı ile oluşturulan çoklu fizik (*multi-physics*) benzetimleridir. İkinci benzetim şekli büyük oranda birinci benzetim şeklindeki model kavramının ve mantığının anlaşılmasına bağılı olduğu için öncelikle birinci benzetim şekli üzerinde durulacaktır ve sonrasında ikinci benzetim türü hakkında bilgiler verilecektir.

1. KAVRAMSAL VE MATEMATİKSEL MODEL

Herhangi bir sistemin bilgisayar destekli benzetiminin (*computational simulation*) yapılabilmesi için öncelikle sistemin çalışması için gerekli olan temel fiziksel/kimyasal/biyolojik tüm ana ve alt süreçlerin tam olarak ortaya konması gereklidir. Bu sayede oluşturulacak kavramsal (*conceptual / theoretical*) modelin yardımı ile kullanılacak olan ön kabuller ve bunlara bağlı olarak tanımlanan matematiksel denklemler ve bu denklemleri çözmek için gerekli olan sınır ve başlangıç şartlar net olarak ortaya konulabilecektir. Okuyucunun zihninde böyle bir kavramsal modelin oluşması için ilk olarak bir PEMYH'nin çalışması esnasında sistem içerisinde meydana gelen fizikokimyasal alt-süreçlerden ve bu alt-süreçlerin matematiksel olarak tanımlarından bahsetmek yerinde olacaktır.

1.1. PEMYH Çalışma Şekli

Tipik bir Hidrojen/Oksijen ikilisi ile çalışan PEMYH'nde hidrojen gazının beslendiği tarafa anot adı verilir. Oksijen gazının (ya da hava) beslendiği tarafa da katot adı verilir. Her iki tarafta da akış kanalları ve gaz difüzyon (*diffusion*) tabakaları mevcuttur. Bu iki bölümün ortasında membran bulunur (Şekil 2).

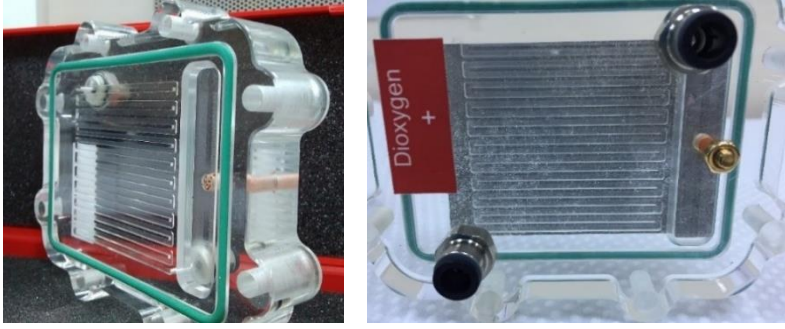


Şekil 2. PEMYH bileşenleri ve çalışma şeması

Hidrojen gaz halde anot tarafındaki akış kanalları ve oksijen de yine gaz halde katot tarafındaki akış kanalları marifeti ile sisteme verilir (Resim 1). Akış kanalları reaksiyona girecek gazların difüzyon (yayınım) tabakası içine dengeli bir şekilde difüze olabilmeleri için yeterli uzunlukta olmalıdır.

Sisteme beslenen hidrojen gazı akış kanalına bitişik halde olan gaz difüzyon tabakası yolu ile katalizör tabakaya ulaşır ve burada elektron ve protonlara (Denklem 1) (*anode half reaction*) ayırır.

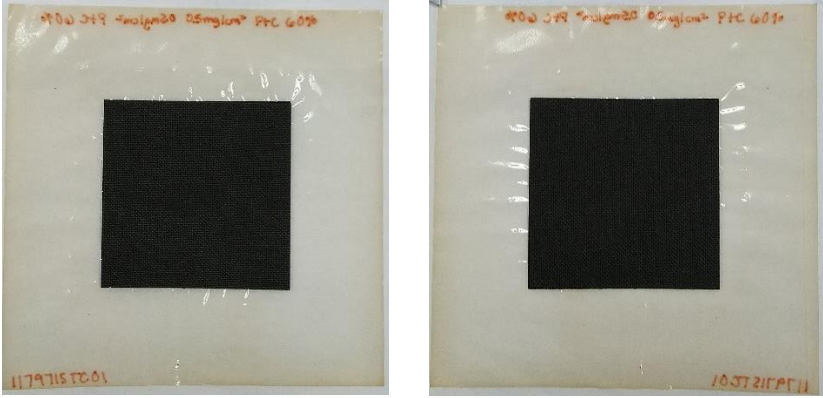




Resim 1. Gaz Akış Kanalları (serpentine tip)¹

Genel olarak gaz difüzyon tabakalarının membrana temas eden tarafları belirli bir oranda platin ile kaplanarak katalizör tabaka oluşturulur. Reaksiyonlar sonucu meydana gelecek olan suyun etkisini dengelemek için nadiren de olsa membranın yüzeyi de doğrudan katalizör tabaka ile kaplanabilir. Ortasında membran bulunduracak şekilde membrana temas eden, yüzeyleri katalizör tabaka ile kaplanmış bileşenler “*Membrane Electrode Assembly*” olarak tabir edilir (5 katlı – 5 layer MEA) (Resim 2).

¹Pragma Industries (Fransa) şirketine ait anot çıkışı (*dead-end anode*) ve katot yüzeyi (*closed cathode*) kapalı aktif alanı 5 cm² olan bir sistem (ClearPak™). Fotoğraflar yazar tarafından çekilmiştir.



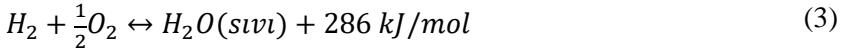
Resim 2. Beş katlı MEA

Bir yandan protonlar polimer elektrolit membran (genelde Nafion®) aracılığı ile katot tarafına hareket ederken ve elektronlar da aynı anda kapalı durumda olan rezistif devre üzerinden katot kısmına doğru ilerlerler (Şekil 2). Membranın elektronları geçirmeyen ama protonları (iyonları) iletebilmesi için de nemli kalabilme özelliklerine olması önemlidir.

Oksijen gazı ise katot tarafındaki gaz difüzyon tabakasından geçerek katot katalizör tabakasına ulaşır ve burada Denklem 2'ye göre anottan farklı yollarla gelen elektron ve protonlarla birleşerek su oluşumu gerçekleşir (*cathode half reaction*):



Bu iki denklemin birleşimi aslında hidrojen gazının yanma² (*combustion*) denklemini vermektedir (Denklem 3). Yanma işlemi ısı açığa çıkaran (*exothermic*) bir işlem olduğu için toplam reaksiyonda oluşan ısının da belirtilmesi daha doğru olacaktır. 25 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta (1 atm) bu reaksiyon (*overall reaction*) Denklem 3 ile ifade edilir.



Yukarıdaki denklemlerdeki çift yönlü ok işareti reaksiyonların *elektrokimyasal* olarak çift yönlü gerçekleşebileceğini (*tersinir/reversible*) göstermektedir. Ama *termodinamik* olarak bu mümkün değildir. Denklem 3'te ortaya çıkan ısı değer üst ısı (*higher heating value*) değeridir. Pratikte ise bu reaksiyondan ortaya çıkan ortaya çıkan ısı enerjisi mutlak olarak bu üst ısı değerine ulaşamaz. Zaten bu değer de hidrojenin yanmasından elde edilebilecek azami (*maximum*) enerjidir (entalpi değeri) ve bir PEMYH verimi için hesaplanması gereken bu enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülebilen kısmıdır.

²*Burning*: Bir maddenin ısı enerjisiyle birlikte alev de çıkartarak yanması olarak tanımlanır. *Combustion*: Bir maddenin alev oluşturmadan kimyasal olarak ısı enerjisi ortaya çıkarması olarak tanımlanır.

1.2. Azami ve Net Elektrik Üretim Modeli

Hidrojenin üst ısıl değerine göre yapılan termodinamik³ hesaplarda hücre potansiyeli (ya da termonötral potansiyel) 1,482 Volt (Denklem 4) olarak bulunsa da *teorik* olarak elde edilecek⁴ azami hidrojen/oksijen yakıt hücre potansiyeli 1,23 Volt'tur (Denklem 5).

$$E_0 = \frac{-\Delta H}{nF} = \frac{286000 \text{ J mol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,482 \text{ Volt} \quad (4)$$

ΔH : Denklem 3'teki reaksiyonun entalpi değeri, -286000 (J/mol)

F : Faraday sabiti, 96485 (Coulomb/mol)

n : Birim H_2 molekülü başına ortaya çıkan elektron sayısı (2 elektron)

$$E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta H}{nF} + \frac{T\Delta S}{nF} \quad (5)$$

$$E_0 = \frac{[286000]}{2 \times 96485} + \frac{[25 + 273] \times [-163,285]}{2 \times 96485} = 1,229 \text{ Volt}$$

ΔG : Denklem 3'teki reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi, -237361 (J/mol)

ΔS : Denklem 3'teki reaksiyonun entropi değeri, -163,285 (J/[mol·K])

T : Hücrenin çalışma sıcaklığı (Kelvin)

³Tüm entalpi değerinin (-286 kJ/mol) elektrik enerjisine dönüşebildiği varsayımı ile

⁴Tüm Gibbs serbest enerjisinin (-237,4 kJ/mol) elektrik enerjisine dönüşebildiği varsayımı ile

Denklem 4 ve 5 ile bulunan bu değerler 25°C ve 1 atm basınç için geçerlidir ve *Nernst* Denklemi (*the Nernst Equation*) yardımı ile hücrenin gerçek çalışma sıcaklığı ve reaksiyona giren gazların kısmi basınçlarına göre bu değer düzeltilir (Denklem 6).

$$E_{T,P} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (6)$$

$E_{T,P}$: Hücrenin hesaplanmak istenen sıcaklık ve basınçtaki potansiyeli (Volt)

R : Gaz sabiti, 8,314 (J/mol·K)

P_{H_2} : Hidrojen gazının kısmi basıncı, (atm)

P_{O_2} : Oksijen gazının kısmi basıncı, (atm)

P_{H_2O} : Buhar fazındaki suyun kısmi basıncı, (atm)

Reaksiyonlar sonucu meydana gelen tüm suyun sıvı halde olduğu kabul edildiğinde ise Denklem 7 bu işlem için kullanılabilir.

$$E_{T,P} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}] \quad (7)$$

Mesela; hidrojen/hava ikilisi ile çalışan bir hücrenin çalışma sıcaklığı 313,15 Kelvin (40°C) olarak ölçülmüş olsun. Atmosferik basınçtaki (1 atm) havanın %21'ini oksijen gazının oluşturduğunu ve hidrojen gazının saf olarak 0,5 bar (0,4935 atm) basınçta hücreye

beslendiği bir durumda Denklem 7 ile hücre potansiyeli 1,197 Volt olarak bulunur.

Tablo 1. *Nernst* denkleminin farklı gösterimleri (T: Kelvin, P: atm)

$E_{T,P} = -\frac{\Delta H}{2F} + \frac{\Delta S}{2F} T + \frac{R}{2F} T \ln[P_{H_2}P_{O_2}^{0,5}]$	(7)
${}^5E_{T,P} = 1,482 - 0,000845 T + 0,0000431 T \ln[P_{H_2}P_{O_2}^{0,5}]$	(8)
${}^6E_{T,P} = 1,229 - 0,00085 (T - 298,15) + 0,000043085 T \{\ln[P_{H_2}] + 1/2 \ln[P_{O_2}]\}$	(9)
${}^7E_{T,P} = 1,229 - 0,000846 (T - 298,15) + 2,303 \frac{R}{2F} T \log \left[\frac{P_{H_2}P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right]$	(10)
${}^8E_{T,P} = 1,229 - 0,00085 (T - 298) + 0,000043 T \{\ln[P_{H_2}] + 1/2 \ln[P_{O_2}]\}$	(11)
${}^9E_{T,P} = 1,23 - 0,0009 (T - 298) + 2,3 \frac{R}{4F} T \log[P_{H_2}^2 P_{O_2}]$	(12)
${}^{10}E_{T,P} = 1,229 - 0,0009 (T - 298) + 2,3 \frac{R}{4F} T \log[P_{H_2}^2 P_{O_2}]$	(13)
${}^{11}E_{T,P} = 0,0025 T + 0,2329$	(14)

Farklı kaynaklarda *teorik açık devre gerilimini (theoretical open circuit potential)* hesaplamak için kullanılan *Nernst*

⁵ Barbir (2013), s.30

⁶ Amphlett vd. (1995)

⁷ Zhang vd. (2013), s.127

⁸ Kunusch vd. (2012), s.15

⁹ Bernardi ve Verbrugge (1992)

¹⁰ Guvelioglu ve Stenger (2005)

¹¹ Parthasarathy vd. (1992)

denklemleri¹² Tablo 1’de özetlenmiştir. Bu denklemin türetilme mantığı için okuyucularımız verilen kaynakları inceleyebilirler.

Tablo 1’de verilen denklemler kullanılarak elde edilen sıcaklığa karşı hücre potansiyeli değişiminin ters orantılı olduğu görülecektir. Ama deneysel çalışmalarda ise sıcaklık yükseldikçe açık devre geriliminin yükseldiği de görülmüştür. Bu deneysel bilgiyi dikkate alarak açık devre geriliminin sıcaklıkla ilişkisini hesaplamak isteyen araştırmacılar Denklem 14’ü kullanmayı tercih etmişlerdir¹³.

Uygulamada ise hücrenin gerilim üretme randımanını etkileyen birçok faktör vardır. İşletmeye alınan bir PEMYH’nde rezistif (direnc) devre kapalı hale getirilmeden önce *ölçülen açık devre geriliminin (measured open circuit potential)* ise 1,00 Volt’tan aşağı olduğu görülür.

Konuya aşina olmayanlar için açık devre gerilimi ölçümünün biraz daha açıklanması iyi olacaktır. Bir PEMYH’nin anot kısmında hidrojen gazının katalizör tabakada elektron ve protonlarına ayrışmasından sonra protonlar (pozitif yüklü olan iyonlar) membran üzerinden katot kısmına ilerlerler. Elektronları ise katota iletecek

¹² $2,303 \log(x) = \ln(x)$ dönüşümüne ve paydadaki 2F değerinin logaritmik parantez içerisindeki üstel değerlerin ikişer katına çıkarılması ile 4F değerine dönüşmesine dikkat edilmeli.

¹³Gurau vd. (1998), Guvelioglu ve Stenger (2005)

farklı bir yola ihtiyaç duyulur. Bunun için anot ve katot arasında basit bir devre konulur ki elektronlar bu devre üzerinden katot kısmına ilerleyebilsin. Bu devrenin üzerinde mutlaka bir direnç vardır (akım çekecek bir lamba, basit bir vantilatör, v.b.). Bununla beraber, deneysel amaçlarla, incelenen hücrenin farklı direnç yüklemelerine vereceği tepkiyi ölçebilmek için genel olarak bu devrenin üzerine direnci değiştirilebilir yükler konur (*electronic load*). Bir PEMYH çalıştırıldıktan bir süre sonra dengeye gelir. Denge halindeyken hücreye bağlı olan bu elektronik yük devresi açık hale getirilir. Yani anot ve katot arasında elektron akışı (sıfır Amper akım) engellenir ve hücrenin anot ve katot tarafında biriken elektron ve proton potansiyeli (ya da dengesi denilebilir) ölçülür. İşte bu ölçümde okunan gerilim değerine *ölçülen açık devre potansiyeli* adı verilir.

Nernst denklemi (Tablo 1) yardımı ile üzerinde çalışmakta olunan bir PEMYH'nin gerçek çalışma sıcaklık (T) ve basıncında (P_{H_2} , P_{O_2}) üretebileceği azami (maksimum) teorik gerilimi bulunur (Şekil 3). Bu denklem matematiksel modelin temelini teşkil etmektedir. Çünkü bu teorik değerden, hücre içindeki çeşitli sebeplerden dolayı, meydana gelen kayıpları¹⁴ çıkarmak suretiyle elde edebilecek net gerilim bulunur (Denklem 15).

¹⁴Gerilim kayıpları için kullanılan farklı terimlerle karşılaşılabılır: *loss*, *polarization*, *overpotential*

$$E_{net} = E_{T,P} - \eta_{akt} - \eta_{ohmik} - \eta_{konst} \quad (15)$$

E_{net} : Bir PEMYH'nin net gerilim üretimi (Volt)

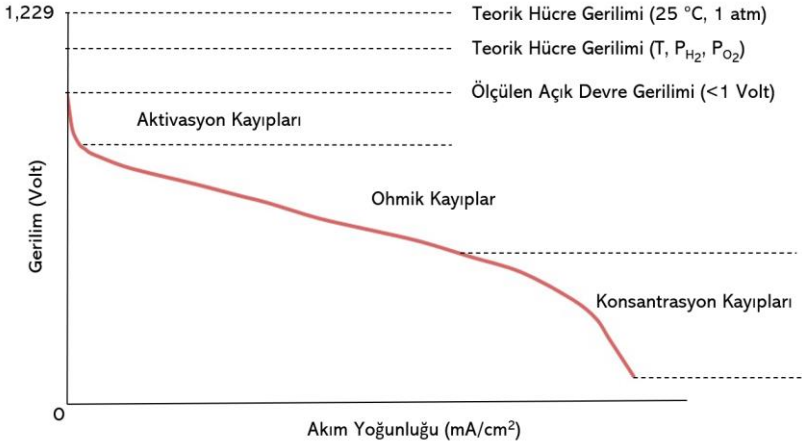
$E_{T,P}$: Teorik Nernst gerilim değeri (Denklem 7) (Volt)

η_{akt} : Aktivasyon kayıpları (Volt)

η_{ohmik} : Ohmik kayıplar (Volt)

η_{konst} : Konsantrasyon kayıpları (Volt)

Bu net gerilim değerini veren matematiksel modeldeki (Denklem 15) parametrelerin çeşitli yöntemler yardımıyla bulunması sayesinde bir PEMYH'nin iki eksenli bir grafik üzerinde basit bir benzetimi rahatlıkla yapılabilir. İşte bu tür grafikler; bir hücrenin elektrik üretim verimini etkileyen gerilim kayıplarının ayrıntılı incelemesinde ve farklı hücrelerin randımanlarının karşılaştırılmasında da sıklıkla kullanılır ve bunlara polarizasyon eğrileri (*polarization curves*) ismi verilir (Şekil 3). Bu grafikler hücreye bağlı olan, elektronik yük olarak da tabir edilen, rezistif devrelerdeki direnç miktarının değiştirilmesi ile devreden geçmesi sağlanan farklı akım değerlerine karşılık hücre gerilimindeki değişikliğin grafiğe dökülmesi ile çizilirler. Genelde sistemin birim aktif alanından çekilebilecek farklı yoğunluktaki akımların (A/m^2 veya A/cm^2 gibi) hücre potansiyeline (V) etkisini gösterirler (Şekil 3).



Şekil 3. Örnek bir polarizasyon eğrisi

Hesaplama akışkanlar dinamiği yaklaşımı kullanılarak yapılacak olan model ve benzetimlerde ise bu matematiksel denklem türetilirken kullanılan varsayımlar sayesinde sabit kabul edilen birçok parametredeki değişiklikler ayrı ayrı incelenebilmekte ve bu sayede daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilmektedir. Ama değişken sayısının artmasına sebep olan bu tür gerçekçi benzetimleri yapabilmek o kadar da kolay değildir. Çünkü değişken sayısı arttıkça sistemi incelemek için kullanılması gereken denklemlerin doğrusallığı bozulmakta (*highly non-linear*) ve bu bozulma, sayısal yöntemlerle ilgilenenlerin de bildiği gibi, denklemlerin sayısal çözümlerini zorlaştırmaktadır.

PEMYH'nin matematiksel modellemesi ve bilgisayar destekli benzetimi ile ilgilenenler için belirli şartlar ve varsayımlar altında elde edilen bu matematiksel denklem(ler) yardımı ile polarizasyon

eğrilerinin oluşturulmasını öğrenmenin çok isabetli bir başlangıç olacağını düşünmekteyiz. Okuyucularımızın bilgi ve tecrübeleri geliştikçe bu ana omurgayı oluşturan denklem(/ler)deki parametrelerin de ayrı ayrı denklemler yardımı ile incelenmesine devam etmeleri işlerini kolaylaştıracaktır. Diğer bir deyişle, benzetimi geliştirmek için atılan her bir adımında ana omurgayı oluşturan denkleme yeni bir denklem eklenmesi ile sistemin çalışmasına etki eden bağımsız birçok değişkenin (parametrenin) etkisi ayrıntılı olarak incelenebilecektir.

1.3. Gerilim Kayıplarının Modellenmesi

Bir PEMYH'nde gerilim kayıplarının sebepleri genel olarak dört kısma ayrılmaktadır. Birincisi, normalde anot tarafından katot tarafına geçmesi istenmeyen hidrojen gazı ve/veya elektron kaçaklarından kaynaklanan kayıplardır (*hydrogen crossover and internal currents*). Gerçekte bu kayıplar ihmal edilebilir seviyededir ama açık hücre gerilimi ölçülürken veya düşük akımlarda çalışılırken baskın hale gelirler. Bu sebeple, genelde hücrenin normal akım yoğunluklarında çalıştırıldığı kabulü ile bu kayıplar matematiksel denkleme eklenmezler. Yine bu kayıplar, ölçülen açık devre geriliminin, *Nernst* denklemi ile hesaplanan, teorik hücre geriliminden

daha düşük olmasına sebep olarak gösterilirler (Şekil 3) ve deneysel olarak tespit edilmeleri kolay değildir¹⁵.

İkincisi, özellikle yine düşük akım yoğunluklarında önemli olan aktivasyon kayıplarıdır. Üçüncüsü, ohmik (iç direnç) kayıplar. Ve dördüncüsü de konsantrasyon kayıplarıdır.

1.3.1. Aktivasyon Kayıpları

Yakıt hücresinden elektrik elde edilmesi için meydana gelmesi gereken elektrokimyasal tepkimelerin başlayabilmesi için gereken başlangıç enerjisinden kaynaklı kayıplar olarak açıklanabilir (*activation losses*). Bu tür kayıplar, özellikle düşük akım yoğunluklarında, her iki elektrotta da gerilim düşmesine sebep olur. Bununla birlikte anot tarafında gerçekleşen hidrojen yükseltgenmesi (*oxidation*, Denklem 1), katot tarafında gerçekleşen oksijen indirgenmesinden (*reduction*, Denklem 2) daha hızlı olduğu için aktivasyon kayıplarını neredeyse her zaman katot tarafı belirler. Yani yavaş olan basamak tüm sistemin hızını belirler. Hücreden düşük miktarda akım çekildiği zaman bu kayıplar baskın haldedirler (Şekil 3).

Bu tür kayıpların matematiksel olarak ifadesi için *Tafel* denklemi kullanılır (Denklem 16).

¹⁵Bu tür kayıpların etkileri hakkında ayrıntılı bilgi edinmek için: Larminie ve Dicks (2003), s.53; Zhang vd. (2006); Zhang vd. (2013), s.190.

$$\eta_{akt} = a \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (16)$$

η_{akt} : Aktivasyon kayıpları (Volt)

a : Tafel eğimi (Tafel slope)(Volt) $a = 2,303 \frac{RT}{n\alpha F}$

α : Yük iletim katsayısı

n : Birim hidrojen/oksijen molekülü başına ortaya çıkan elektron sayısı: 2 ve 4

i : Akım yoğunluğu, (Amper/m²)

i_0 : Değişim akım yoğunluğu, (Amper/m²)

Tafel denklemi Denklem 17'deki gibi doğal logaritma kullanılarak da gösterilir.

$$\eta_{akt} = A \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] \quad (17)$$

A : Tafel eğimi (Tafel slope)(Volt), $A = \frac{RT}{n\alpha F}$

Denklem 16'daki parametreler deneysel olarak, hücrenin düşük akımlarda (mili Amper seviyelerinde) çalıştırılması ile elde edilen polarizasyon grafikleri ile bulunabilir (x-ekseni akım yoğunluğunun logaritmik değerlerini ve y-ekseni de doğrudan gerilim değerlerini gösterecek şekilde çizilerek).

Tafel denklemi elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyonundan kaynaklanan gerilim kaybını doğrudan hesaplamak için kullanıldığı

gibi, Denklem 17'yi *doğrudan akım yoğunluğunu* (i , Akım/birim aktif alan) hesaplamak için düzenlersek, elde edeceğimiz denkleme *Butler-Volmer* denklemi ismi verilir (Denklem 18). Modelleme yaparken bu kısımda en çok ihtiyaç duyulan parametre değişim akım yoğunluğu (i_0) değeridir ki katot kısmındaki elektrotta bu değer anot kısmına göre çok düşük olur, hatta bazen 10^5 kat kadar düşebilir. Çünkü anottaki gerilim kaybı (*overvoltage*) katottaki kayba oranla ihmal edilebilir bir kayıptır. İşte bu sebeple PEMYH için aktivasyon kayıpları genelde sadece katot kısmı için hesaplanabilir.

Tafel denkleminde α sabiti yük iletim katsayısı (*charge transfer coefficient*) olarak isimlendirilir ve anot (yani $n=2$ iken) için 0,5 değeri kullanılabilir. Katot (yani $n=4$ iken) için ise 0,1 ve 0,5 aralığında değerler kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus vardır; *Tafel* ve *Butler-Volmer* denklemleri anot ve katot reaksiyonlarının her ikisini de içerecek şekilde yazıldıklarında (*Bkz. Bölüm 2.4*), denklemlerdeki n sayısı anot için 2, katot için 4 olacaktır. Bazı kaynaklarda da n sayısı denklemde gözükmez ama bu durumda α sabiti bu tür gösterimlerde aslında $n\alpha$ çarpımına eşittir¹⁶.

$$i = i_0 \exp \left[\frac{n\alpha F \eta_{akt}}{RT} \right] \quad (18)$$

¹⁶Mesela Barbir (2013) tarafından verilen denklemlerde n sayısı yoktur ve platin elektrotlar için verilen $\alpha=1$ değeri aslında $n\alpha$ çarpımının değeridir.

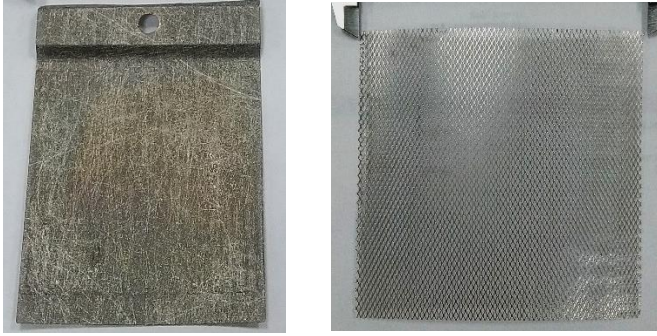
Bir hücredeki tüm kayıpların sadece katot aktivasyon kayıplarından kaynaklandığı kabul edilirse net gerilim denklemi Denklem 19 olarak yazılabilir.

$$E_{net} = E_{T,P} - \eta_{akt} = E_{T,P} - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] \quad (19)$$

1.3.2. Ohmik Kayıplar (İç Dirençler)

PEMYH'nin anot elektrotunda ortaya çıkan elektronların anot ve katot tarafında bulunan akım toplayıcılar¹⁷ (*current collector*, Resim 3) arasında yerleştirilen devreden katot elektrotuna akması istenir. Reaksiyonun tamamlanması için de anot elektrotunda oluşan protonların ise membran içinden geçerek katot elektrotunda devre üzerinden gelen elektronlarla buluşması gereklidir. İşte elektron ve protonların bu akış yollarında karşılaştıkları dirençlerden kaynaklanan kayıplar ohmik kayıplar (*ohmic losses*) olarak isimlendirilir.

¹⁷Genelde gaz akış kanalları ve gaz difüzyon tabakası arasına veya akış kanalının öncesine yerleştirilirler. Eğer akış kanalları elektron iletken bir metalden imal edilmişlerse doğrudan akım toplayıcı olarak da kullanılabilirler.



Resim 3. İki farklı malzemeden yapılmış akım toplayıcı

Bu tip kayıplar Denklem 20 ile ifade edilir. Ohmik direncin genelde $0,1 \times 10^{-4}$ ile $0,2 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ değerleri arasında olduğu söylenebilir. Hücrenin iç direncinin nem ve sıcaklık ile güçlü bir alakası vardır.

$$\eta_{ohmik} = i R_{ohmik} \quad (20)$$

i : Akım yoğunluğu, (Amper/m²)

R_{ohmik} : Hücre içi direnç ($\Omega \cdot m^2$)

Hücrede oluşan gerilim kayıplarına iç direnç kayıplarını da eklersek net gerilim denklemini şöyle yazılabilir:

$$E_{net} = E_{T,P} - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] - i R_{ohmik} \quad (21)$$

1.3.3. Konsantrasyon Kayıpları

Hücre içi reaksiyonların devamı ve kararlılığı için reaksiyona girecek maddelerin reaksiyon bölgelerine iletilmelerinde karşılaşılan

zorluklardan dolayı oluşan kayıplar (*concentration losses/mass transfer losses/diffusion losses*) olarak tanımlanabilir. Denklem 22 teorik olarak türetilen bir denkleme değildir, deneysel olarak bulunmuş, daha çok kabul gören, bir denklemdir (Kim vd., 1995; Laminie ve Dicks, 2003; Weber ve Newman, 2004). Hücreden yüksek miktarda akım çekilmek istendiği zaman baskın hale gelir (Şekil 3). Konsantrasyon kayıplarının genelde oksijen yerine hava kullanıldığında, hidrojenin saf olarak verilmediği durumlarda, hücre içinde oluşan suyun uzaklaştırılması esnasında ve yine hava kullanıldığı zamanlarda havadaki azot gazının oksijen ile rekabetinden gibi sebeplerden kaynaklandığı söylenebilir.

$$\eta_{konst} = m_k \exp(n_k \cdot i) \quad (22)$$

m_k : Deneysel (empirical) bir katsayı, (yaklaşık 3×10^{-5} Volt)

n_k : Deneysel (empirical) bir katsayı (yaklaşık 8×10^{-4} m²/Amper)

i : Akım yoğunluğu, (Amper/m²)

Tüm kayıplar *Nernst* deklemleri ile bulunan teorik açık hücre potansiyelinden çıkartılırsa hücrenin istenilen akımlarda karşılayabileceği net potansiyel hesaplanır (Denklem 23) ve yakıt hücresi için polarizasyon eğrisi (grafığı) oluşturulur. Tekrar hatırlamakta fayda vardır ki Denklem 23 anot kayıplarının katot kayıplarına oranla ihmal edilebileceği durumlarda kullanılır.

$$E_{net} = E_{T,P} - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] - i R_{ohmik} - m_k \exp(n_k \cdot i) \quad (23)$$

1.3.4. Net Gerilim Modelinin Çözümü

Unutmamak gerekir ki Denklem 21 ve 23 ile ifade edilen modeller ve benzerleri (Kim vd., 1995; Amphlett vd., 1995; Biyikoglu, 2005; Saadi vd., 2013) anottaki kayıpların ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve katottaki kayıpların baskın olması kabulüne dayanır. Bu tür modeller statik (yarı-ampirik, analitik, sıfır boyutlu) modeller (*static, semi-empirical, analytical models, zero-dimensional*) olarak isimlendirilmektedir.

Denklem 23 kullanılarak polarizasyon grafiği oluşturabilmek için öncelikle α , i_0 , R_{ohmik} , m , n parametrelerinin değerlerini deneysel ya da sayısal yöntemler kullanarak bulmak gereklidir.

Bu parametrelerin deneysel olarak bulunmaları ile ayrıntılı bilgiye Kunusch vd. (2012, s.123) ulaşılabilir. Denklemlerin hem anot hem katot için ayrı ayrı türetilmesini incelemeyi arzu eden okuyucularımız için tavsiye edilebilecek bir kaynak Zhang vd. (2012, s.23).

Her şeye rağmen deneysel yöntemlerle bu parametrelerin bulunması kolay olmamaktadır. Çünkü deneysel olarak gerekli olan cihaz ve ölçüm yöntemleri ya çok pahalı ya da çok yüksek uzmanlık

gerektirebilmektedir. Bu sebeple bu parametrelerin sayısal tahminlerine yönelik çalışmalar da önem kazanmıştır. Uygulaması en rahat ve hızlı olan yöntem kök ortalama kare hatası (*root mean square error*) yöntemi olduğu söylenebilir. Bu ve benzeri sayısal yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi için (Priya vd., 2018; Ohenoja ve Leiviska, 2020; Yang vd., 2020).

2. HESAPLAMALI AKIŞKANLAR DİNAMİĞİ MODELİ

Bölüm 1’de bir PEMYH’nin çalışma şekli anlatıldı ve yarı-ampirik matematiksel model yardımıyla polarizasyon eğrisinin benzetiminin yapılması konusu üzerinde duruldu. Bu bölümde ise Denklem 23’ü türetirken bahsedilen her bir prosesin ayrıntılı etkilerini incelemek üzere hesaplamalı akışkanlar dinamiği yöntemi ile çoklu fizik içerecek şekilde bir PEMYH’nin modelinin ve benzetiminin oluşturulması anlatılacaktır.

Bu tür modelleme ve benzetim tekniğinde ilk adım modelin oluşturulması için kullanılan geometrinin iyi kavranmasıdır. Bir hücrenin üç boyutlu olarak tüm bileşenlerini içerecek şekilde geometrik olarak modellenmesi daha sonra tanımlanacak olacak matematiksel denklemlerin çözümlerini zorlaştıracaktır. Bu sebeple bu tip yöntemleri öğrenmeye yeni başlayanlar için PEMYH’nin iki boyutlu model geometrisi¹⁸ üzerinden anlatılması daha verimli olacaktır¹⁹.

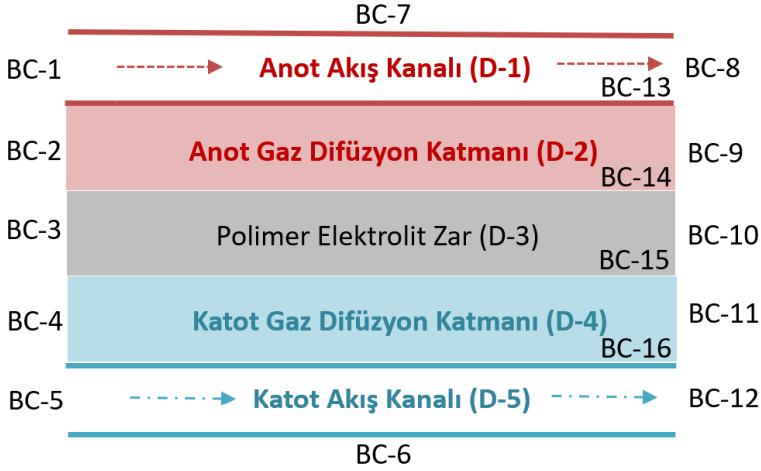
Resim 1’de görüldüğü gibi akış kanalları gerçekte tek bir uzun kanal olarak değil, gazların alıkonma zamanlarını ve temas yüzeylerini

¹⁸Bu bölümde kullanılacak olan parametreler ve yaklaşım şekli Guvelioglu ve Stenger (2005) tarafından yapılan çalışma temel alınarak ama bazı farklılıklar içerecek şekilde anlatılacaktır.

¹⁹Çalışmalarda tercih geometrik yaklaşımları incelemek için Siegel (2008) ve Barbir (2013, s.228) tavsiye edilir.

artırmak için, çok farklı desenlerde üretilmektedir. Şekil 4'te ise böyle bir sistemin iki boyutlu geometri olarak modellenirken tek kanal ve diğer hücre bileşenlerinin bu kanala bağlı bir şekilde kabul edildiği kanal boyu plan kesit modeli (*along the channel*)²⁰ görülmektedir. Modelin boyutları Tablo 2'de özetlenmiştir. Model beş alt bölümden (*sub-domain*) oluşmaktadır. D-1 ve D-2 sırasıyla anot akış kanalı ve gaz difüzyon katmanı. D-5 ve D-4 sırasıyla katot akış kanalı ve gaz difüzyon katmanı. D-3 ise membrandır. Katalizör tabakalar ise diğer bölümlere göre en/boy (*aspect ratio*) çok küçük olduğu için (eni mikrometre seviyelerindedir) reaktif sınır (*reactive boundary*) olarak değerlendirilecektir (membran ve gaz difüzyon katmanları arasındaki sınır çizgileri). Yani katalizör tabakalar için özel bir matematiksel denklem tanımlamak yerine bu kısımlar için bir sınır değeri (*boundary condition*) tanımlanacaktır. Çünkü en/boy oranı çok düşük geometrilere tanımlanan matematiksel denklemlerin çözümü için gerekli en dengeli ağı (*mesh, discretization*) oluşturmak çok meşakkatlidir.

²⁰Guvelioglu ve Stenger (2005) model geometrisini iki boyutlu en kesit (*across the cell*) olarak, hücrenin akış kanalları hariç geri kalan parçalarındaki işlemleri içerecek şekilde kabul etmiştir.



Şekil 4. İki boyutlu kanal boyu plan kesit geometri modeli²¹

Tablo 2. Örnek PEMYH modelinin boyutları

Boyutlar	Kısımlar		
	Akış Kanalları	Gaz Difüzyon Tabakaları	Membran
En (y)	1 mm	0,26 mm	0,23 mm
Boy (x)	20 mm	20 mm	20 mm

2.1. Gaz Akışlarının Modellenmesi

Akış kanallarındaki hidrojen gazı ve havanın hareketleri (D-1 ve D-5) *Navier-Stokes* (Denklem 24) ve *süreklilik* (Denklem 25) denklemlerinin sıkıştırılamaz ve kararlı halde çözümleri ile benzetimleri yapılabilir.

²¹Şekiller gerçek ölçüleri yansıtmamaktadır. Sayfaya sığması ve yazıların net okunması amacıyla bu şekilde verilmiştir.

$$u \cdot \nabla u = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 u \quad (24)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (25)$$

u : Akışkanın hızı (m/s)

ρ : Akışkanın yoğunluğu (kg/m³)

P : Akışkanın basıncı (Pascal)

μ : Akışkanın dinamik viskozitesi (Pascal·s)

Katot ve anottaki gaz karışımlarının yoğunlukları ise Denklem 26 ile hesaplanabilir:

$$\rho = \frac{\sum_i x_i \cdot MW_i}{RT} P \quad (26)$$

x_i : Bileşenin mol kesri (0-1)

$x_{O_2} = 0,1904$, $x_{H_2O,katot} = 0,0934$, $x_{N_2} = 0,7162$

$x_{H_2} = 0,8444$, $x_{H_2O,anot} = 0,1556$

MW_i : Bileşenin molekül ağırlığı (kg/mol)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol·Kelvin)

T : Sıcaklık (353 Kelvin)

P : Her bir kanaldaki toplam basınç (Pa, Tablo 3)

Katot ve anottaki gaz karışımlarının dinamik viskoziteleri ise Denklem 27 ve 28 ile hesaplanabilir.

$$\mu_a = 1,378 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{298} \right)^{1.02} \quad (27)$$

$$\mu_c = 1,094 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{298} \right)^{1.05} \quad (28)$$

μ_a : Anottaki akışkanın dinamik viskozitesi (Pascal·s)

μ_c : Katottaki akışkanın dinamik viskozitesi (Pascal·s)

Navier-Stokes denkleminin çözümü için gerekli olan sınır değerler (*boundary conditions*) Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Navier-Stokes denkleminin çözümünde kullanılan sınır değerler

Sınır Numarası	Değeri
BC-1	Hız (<i>velocity</i>): 1 m/s
BC-8	Basınç (<i>pressure</i>): 303975 (Pascal)
BC-12	Hız (<i>velocity</i>): 0,1 m/s
BC-5	Basınç (<i>pressure</i>): 506625 (Pascal)
BC-6 ve BC-7	Kaymama (<i>no-slip</i>)
BC-13 ve BC-16	Süreklilik (<i>continuity</i>)

2.2. Gaz Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Gaz difüzyon tabakaları (D-2 ve D-4) gözenekli ortam (*porous medium*) oldukları için bunların içindeki akışkan hareketini modellemek için *Darcy* ya da *Brinkman* denklemlerinden biri tercih edilebilir. Konsantrasyon dağılımlarını hesaplamak için Konveksiyon-Difüzyon denklemi ve difüzyon modelinin oluşturulması ve difüzyon katsayısının hesaplanması için ise *Fick* kanunu ya da *Maxwell-Stefan* yaklaşımları kullanılabilir.

Literatür incelendiğinde yukarıda bahsedildiği üzere birçok denklem ve bu denklemlerin kombinasyonlarının denendiği görülmüştür. Bu durum kullanılan geometrinin boyutlarına ve çözüm yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Eklenen her bir özellik denklemlerin zaten lineer olmayan yapılarını daha da lineer olmaktan uzaklaştırdığı için çözümlerde çok dikkatli hareket edilmesi gereklidir (Guvelioglu ve Stenger, 2005; Siegel, 2008; Song ve Meng, 2013; Wu, 2016).

Burada difüzyon tabakaları (D-2 ve D-4) için *Brinkman* denklemi kullanımı tercih edilmiştir²² (Denklem 29). Akış kanalları ve gaz difüzyon katmanları arasındaki sınırlarda (BC-13 ve BC-16) *Navier-Stokes* denkleminin çözümünden elde edilen hız ve basınç değerleri *Brinkman* denkleminin giriş sınır değerleri olacaktır.

$$\rho u \nabla \frac{u}{\varepsilon} = -\varepsilon \nabla P + \mu (\nabla^2 u) - \varepsilon \frac{\mu}{\kappa} u \quad (29)$$

ρ : Yoğunluk (kg/m^3)

u : Hız (m/s)

ε : Gözeneklilik (porosity) (0,6 her iki tabaka için de aynı)

P : Basınç (Pa)

κ : Geçirgenlik (permeability - isotropic) ($1,76 \times 10^{-11} \text{ m}^2$)

μ : Dinamik viskozite ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$)

²²Guvelioglu ve Stenger (2005) *Darcy* denklemini kullanmayı tercih etmiştir.

Gaz difüzyon tabakalarındaki (D-2 ve D-4) konsantrasyon dağılımları Denklem 30 (Konveksiyon-Difüzyon) ile hesaplanır ve düşük yoğunluktaki gazlar için, çoklu bileşenli difüzyonu *Maxwell-Stefan* yaklaşımı ile tanımlamak daha uygundur.

$$\nabla \cdot \left(\rho w_i \sum \left(D_{ij} \nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla P}{P} \right) + \rho w_i u \right) = 0 \quad (30)$$

ρ : Yoğunluk (kg/m^3)

w_i ve w_j : İkili bileşenlerin kütle kesirleri (0-1)

x_j : İkinci bileşenin mol kesri (0-1)

u : Hız vektörü (m/s)

P : Basınç (Pa)

D_{ij} : Maxwell – Stefan ikili yayılım(difüzyon) katsayısı (m^2/s)

Maxwell-Stefan ikili yayılım (difüzyon) katsayıları ise Denklem 31 ile hesaplanır.

$$D_{ij} = D_{ij}^0(T_0, p_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (31)$$

D_{ij} : Maxwell – Stefan ikili yayılım katsayısı (m^2/s)

D_{ij}^0 : Referans basınç ve sıcaklıklardaki Maxwell – Stefan ikili yayılım katsayısı (Tablo 4)

T_0 : Referans sıcaklık (Tablo 4)

p_0 : Referans basınç (1 atm)

T : Çalışma sıcaklığı (353 Kelvin)

p : Çalışma basıncı (Tablo 3)

Tablo 4. Akışkan çiftleri için *Maxwell – Stefan* ikili yayılım katsayıları

Gaz İkilisi	Referans Sıcaklık (T_0) (Kelvin)	İki Yayılım Katsayısı (D_{ij}^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	$2,82 \times 10^{-5}$
$D_{O_2-N_2}^0$	293,2	$2,20 \times 10^{-5}$
$D_{H_2O-N_2}^0$	307,5	$2,56 \times 10^{-5}$

Ama gaz difüzyon tabakalarının gözenekli yapısından dolayı ikili yayılım katsayıları gözeneklilik ile orantılı olarak düzeltilmeleri gereklidir. Bu işlem *Bruggeman* düzeltimi ile yapılır (Denklem 32).

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \varepsilon^{1.5} \quad (32)$$

D_{ij}^{eff} : Düzeltilmiş *Maxwell – Stefan* ikili yayılım katsayısı (m^2/s)

D_{ij} : *Maxwell – Stefan* ikili yayılım katsayısı (m^2/s)

ε : Gözeneklilik (porosity) (0,6)

Tablo 5. *Brinkman* denkleminin çözümünde²³ kullanılan sınır değerler

Sınır Numarası	Değeri
BC-1	Hidrojenin mol kesri
BC-5	Oksijen ve Suyun mol kesirleri
BC-8 ve BC-12	İçeri akı sıfır (<i>total in-flux is zero, Outflow</i>)
BC-2, BC-9, BC-7	Sıfır akı (<i>no-flux, total in and out flux is zero</i>)
BC-14 ve BC-15	Akım dağılımını hesapladıktan sonra çoklu fizik olarak reaktif sınır olarak tanımlanır

²³*Navier-Stokes* ve *Brinkman* denklemlerinin çoklu fizik olarak eşleşik (*coupled*, Bkz. Bölüm 2.5) çözümleri yapılması kabulü ile.

2.3. Membrandaki Su Konsantrasyonunun Modellenmesi

Hidrojen, oksijen ve azot gazının (*nitrogen*) membrana girişleri ve içinden geçişleri ihmal edilebilecek kadar azdır. Membran içindeki suyun hareketi yine *Brinkman* denklemi ile modellenebilir. Membran içindeki su akısının hesaplanması için gereken ilk parametre membranın su içeriğinin (*water content*) bulunmasıdır. Su içeriğinin hesaplanması Membran içindeki yük dağılımının hesaplanması için önemlidir. Çünkü su içeriğinin bilinmesi sayesinde Denklem 33 yardımı ile *Nafion*[®] tipi membranların iletkenliği (*conductivity*) hesaplanabilmektedir.

$$\sigma_m = \exp \left\{ 1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times (0,5139 \lambda - 0,326) \quad (33)$$

σ_m : Çalışma sıcaklığına göre düzeltilmiş Membran iletkenliği (Siemens/m)

T : Hücre çalışma sıcaklığı (353 Kelvin)

λ : Membranın su içeriği (birimsiz)

Su içeriğinin hesaplanması içinse membran içindeki su dengesinin net su akısı yardımı ile hesaplanması gereklidir. Yeni başlayanlar için bu hesap zaten meşakkatli olan model kurgusunu daha da zorlaştıracığı için su içeriğinin sabit olarak $\lambda = 9$ olarak

alınması yeterli olacaktır²⁴. Su içeriğinin sadece sıvı fazda olarak kabul edilmesi de çok önemli bir kabuldür.

2.4. Yük Dağılımının Modellenmesi

Reaksiyona giren ve çıkan maddelerin konsantrasyon dağılımlarını yukarıdaki denklemler yardımı ile elde ettikten sonra yük dengesi (*charge balance*) modeli hesaplanmalıdır. Bu dengenin gaz difüzyon tabakaları (Denklem 34) ve membran (Denklem 35) için modellenmesi gerekir. Bunun için kütlenin korunumu kanunundan yola çıkılarak türetilen süreklilik denklemi kullanılabilir²⁵.

$$-\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \Phi_s) = 0 \quad (34)$$

$$-\nabla \cdot (\sigma_m \nabla \Phi_m) = 0 \quad (35)$$

σ_s : Gaz difüzyon tabakalarının iletkenliği (570 S/m)

σ_m : Elektrolit (membran) iletkenliği (Denklem 33) (S/m)

Φ_s : Elektrot (gaz difüzyon tabakası da dahil) potansiyeli (Volt)

Φ_m : Elektrolit (membran) potansiyeli (Volt)

²⁴Su akısının ve su konsantrasyonunun ayrıntılı hesabını merak edenler için: Guvelioglu ve Stenger (2005)

²⁵Alternatif olarak *Nernst-Planck* denklemi tercih edilebilir. Bu şekilde hem konsantrasyon dağılımları hem de yük dağılımları aynı denklem ile hesaplanabilir: Kurgan (2017).

Model kurgulanırken Denklem 34 ve 35'in çözümleri için başlangıç değeri olarak (*initial condition*) D-2 ve D-3 ve D-4 için $\Phi_m=0$, D-2 ve D-3 için $\Phi_s=0$, D-4 için $\Phi_s=V_{hücre}$ alınır. BC-13 için $\Phi_s=0$ (*electric ground*) ve BC-16 için $\Phi_s=V_{hücre}$ (*electric potential*) yani operasyonel hücre gerilimi ($V_{hücre}$) olarak tanımlanır. Bu değer ($V_{hücre}$) model için seçilen bir başlangıç değeri olup modeli oluşturan parametrelere göre bir değer atanabilir (mesela 0,68 Volt gibi). Yük dengesi için modelde geri kalan sınırlar (BC-2, BC-3, BC-4, BC-9, BC-10, BC-11) için izolasyon (*insulation*) kabul edilir.

Katalizör tabakalar diğer tabakalara göre çok ince olduğu için bu tabakalar doğrudan sınır değeri (*boundary condition*, BC-14 ve BC-15) olarak tanımlanabilir. Bu sınırlarda *Butler-Volmer* kinetik denklemi (Denklem 36 ve 37) kullanılabilir.

$$i_a = i_{0,a} \left[\exp\left(\alpha_a^- \frac{F}{RT} \eta_{akt,a}\right) - \exp\left(-\alpha_c^- \frac{F}{RT} \eta_{akt,a}\right) \right] \quad (36)$$

$$i_c = i_{0,c} \left[\exp\left(\alpha_a^+ \frac{F}{RT} \eta_{akt,c}\right) - \exp\left(-\alpha_c^+ \frac{F}{RT} \eta_{akt,c}\right) \right] \quad (37)$$

i_a ve i_c : Sırasıyla anot ve katottaki bölgesel akım yoğunluk dağılımları (A/m^2)

α_a^- ve α_c^- : Anot tarafındaki anodik ve katotik yük transfer katsayıları (0,5)

α_a^+ ve α_c^+ : Katot tarafındaki anodik ve katotik yük transfer katsayıları (1)

$i_{0,a}$ ve $i_{0,c}$: Sırasıyla anot ve katottaki değişim akım yoğunluk dağılımları (A/m^2)

$\eta_{akt,a}$ ve $\eta_{akt,c}$: Sırasıyla anot ve katottaki aktivasyon polarizasyonları (Volt)

Dikkat edilecek olunursa Denklem 36 ve 37'deki yük transfer katsayıları, Bölüm 1.3.1'de belirtildiği üzere, birim hidrojen ya da oksijen molekülü başına ortaya çıkan elektron sayılarını da içermektedir.

Anot ve katottaki proton konsantrasyonunun sabit olduğu kabulü ile anot ve katottaki değişim akım yoğunluk dağılımları Denklem 38 ve 39 ile hesaplanabilir.

$$i_{0,a} = k_a \cdot c_{H_2}^{\gamma_{H_2}} \quad (38)$$

$$i_{0,c} = k_c \cdot c_{O_2}^{\gamma_{O_2}} \quad (39)$$

k_a : Anot katalizör tabakaya ait sabit ($533 \{A \cdot m^{-2} / (m^3 \cdot mol^{-1})^{0,5}\}$)

k_c : Katot katalizör tabakaya ait sabit ($0,018 \{A \cdot m^{-2} / (m^3 \cdot mol^{-1})\}$)

c : Anot/katot katalizör tabakalardaki H_2 ve O_2 konsantrasyonları (mol/m^3)

γ : Konsantrasyon parametresi (hidrojen için 0,5 – oksijen için 1)

Anot ve katot reaksiyonları için aktivasyon polarizasyonları da Denklem 40 ve 41 ile hesaplanır.

$$\eta_{akt,c} = \Phi_s - \Phi_m - E_{T,P} \quad (40)$$

$$\eta_{akt,a} = \Phi_s - \Phi_m \quad (41)$$

Φ_s : Elektrot (gaz difüzyon tabakası da dahil) potansiyeli (Volt)

Φ_m : Elektrolit (membran) potansiyeli (Volt)

$E_{T,P}$: Açık devre potansiyeli (Nernst Denklemi) (Volt)

Butler-Volmer denklemine alternatif olarak; doğrusal *Butler-Volmer (linearized)*, anodik *Tafel*, katodik *Tafel* denklemleriyle veya doğrudan oksijen ve hidrojen konsantrasyonlarına bağlı olarak da yük dağılımı hesaplanabilir (Sharaf ve Orhan, 2014; Dickinson ve Hinds, 2019; Zhang vd., 2013, chp.1).

2.5. Eşleşik Çözüm ve Stokiyometrinin Etkisi

Yukarıda bahsedilen denklemlerin birbirleri ile bağlantılı çözümleri çok önemlidir. Bu noktanın iyi anlaşılması yeni başlayanlar için çok önemlidir. *Navier-Stokes* denkleminin çözümü ile elde edilen BC-13 ve BC-16 için basınç değerleri gözenekli ortam için çözülmesi planlanan denklem için bir sınır değeri olur. Gözenekli ortam içerisinde hareketleri modellenen gazların, suyun, elektronların ve protonların BC-14 ve BC-15 sınırlarındaki konsantrasyonlarının bulunması sayesinde uygulanacak olan kinetik model denkleminin çözümü için en önemli parametre olan değişim akım yoğunluğu hesaplanabilir. Değişim akım yoğunluğunun bulunması ile, tercih edilen kinetik modele göre, yerel akım yoğunluğu hesaplanır. Bu sebeple denklemler arası eşleşmeyi (*coupling*) doğru kurgulamak önemlidir.

Bu kurgu *Navier-Stokes* (Denklem 24), *Brinkman* (Denklem 29), Konveksiyon-Difüzyon (Denklem 30) denklemleri arasında dikkatle yapılmalıdır ki Denklem 30 yardımı ile konsantrasyon dağılımları hesaplanabilsin. En son yapılacak eşleme de BC-14 (anot

katalizör tabaka) ve BC-15 (katot katalizör tabaka) için yapılır. Bu sınırlarda gazların konsantrasyon akıları *Butler-Volmer* kinetik denklemleriyle eşleştirilir ve yerel akım yoğunluğu miktarları hesaplanır. Sonra bu yerel akım yoğunluğu değerleri, bu sınırlarda tüketilen (anotta H₂, katotta O₂) ve üretilen (katotta H₂O) maddeler sonucu ortaya çıkan elektronların akısını hesaplamak için (N_i) (Denklem 42) Konveksiyon-Difüzyon denkleminin aynı sınırlardaki şartları ile eşleştirilir (Denklem 43).

$$N_i = \frac{v_i i}{n F} \quad (42)$$

$$\dot{n} \cdot \left(\rho w_i \sum \left(D_{ij} \nabla x_j + ((x_j - w_j) \frac{\nabla P}{P}) + \rho w_i u \right) \right) = -N_i \quad (43)$$

v_i : Her bir reaktif madde için stokiyometrik katsayılar

i : Akım yoğunluğu (A/m²)

n : Birim H₂ ve O₂ molekülü başına ortaya çıkan elektron sayısı (2 ve 4)

F : Faraday sabiti, 96485 (Coulomb/mol)

\dot{n} : Akının iki boyuttaki sınıra dik olan normal vektörü

Peki BC-14 ve BC-15 üzerine (katalizör tabakaları) ulaşan gazların tamamı Denklem 1-3 uyarınca 100% bir oranda tüketilebiliyor mu? İşte bu sorunun matematiksel olarak cevabı Denklem 42'deki stokiyometrik katsayılar yardımı ile verilebilmektedir. Stokiyometri (*stoichiometry*); bu sınırlara ulaşabilen

gazların miktarı ile tüketilebilen gazların miktarı arasındaki orandır (Zhang vd., 2013, s.37; Barbir, 2013, s.124). Genelde hidrojen için bu oran 1,2-2,0 ve oksijen için 1,5-2,5 arasında tutulmaya çalışılır. Örnek modelimiz için stokiyometrik katsayılar hidrojen için 1, oksijen için de 1 alınabilir.

Uygulamada bu oranı 1'e yakın tutmak, yani verimi artırmak için hidrojen gazı sisteme farklı şekillerde beslenir. Anot gaz kanalının çıkışı açık (*flow through*) şekilde buradan çıkan gaz tekrar sisteme beslenir (*recirculation*) ya da anot gaz kanalı çıkışı kapalı tutularak (*dead-end anode*) yakıt kullanım verimi yüksek tutulmaya çalışılır. Anot kanalı gaz çıkışı açık sistemler için diğer bir uygulama da hidrojen gazının yüksek basınçta sisteme beslenmesidir²⁶.

Hidrojen ve oksijenin tüketilebilme oranlarına (stokiyometri) göre oluşan elektronların akıları Denklem 43 ile hesaplandığı gibi, yine BC-15 üzerindeki su akısının hesaplanması da gereklidir. Bu hesabı yaparken stokiyometrik katsayı yardımcı olmaktadır. Anot katalizör tabakası için (BC-14) suyun stokiyometrik katsayısı sıfır, katot katalizör tabakası için de (BC-15) suyun stokiyometrik katsayısı 2 kabul edilebilir. Elektro-ozmotik sürüklenme (*electro-osmotic drag*) ile iletilen protonların verime etkisi de modele eklenebilir. Bunun için

²⁶Bu konuda tavsiye edilebilecek kaynaklar: Kurnia vd. (2019), Barbir (2013, s.127)

membrandaki suyun sürüklenme katsayısı stokiyometrik katsayıya (BC-15 için) eklenebilir²⁷.

2.6. Modelle İlgili Kabuller

Hesaplamalı akışkanlar dinamiği mantığı ile kurulan modellerde de başlangıçta bazı kabuller yapılması gereklidir.

En genel kabul zamana (*time dependent/transient*) bağlı olarak meydana gelecek değişimlerden de denklemleri kurtarmak için kararlı hal (*steady-state*) kabul edilir. Bütün akışkanların gaz fazında olduğunun kabulü ise *Navier-Stokes* denkleminin tek faz (*single phase*) için çözümünü sağlamaktadır.

Ayrıntılı olarak düşünülünce yakıt hücresi içerisinde oluşan sıcaklık aslında dengeli bir dağılıma sahip olamayacaktır. Çünkü her bir parçanın ısı tutma kapasitesi farklıdır. Oluşan ısının bir bölümü meydana gelen sıvı haldeki suyun buhar fazına geçmesine sebep olabileceğinden yerel sıcaklık kayıpları oluşabilecektir. Aynı şekilde gaz difüzyon katmanlarının gözenekliliği ve elektriksel iletkenliği her noktada aynı olmayabilir. Ama çözüm kolaylığı açısından eş-sıcaklık (*isothermal*), eş-dağılımlı (*isotropic*) bir yapı kabul edilir.

²⁷Ayrıntılı bilgi için: Brett vd. (2007), Barbir (2013, p. 139)

Bunlar birer örnek olarak okuyucularımıza hatırlatma olarak verilmiştir. Unutulmaması gereklidir ki oluşturulacak modelin başlangıç kurgusuna göre bu ön kabuller tespit edilir ve model geliştirildikçe bu kabuller azaltılabilir.

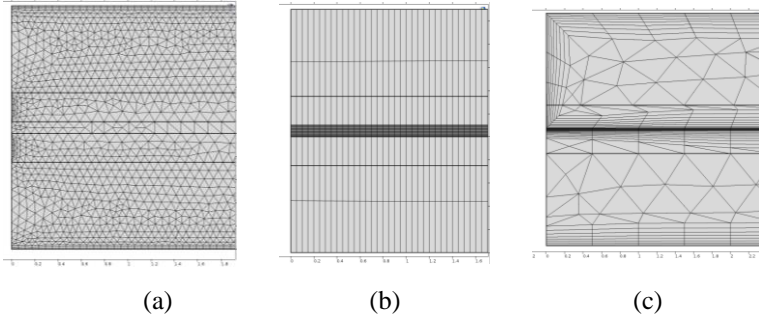
2.7. Ağ ve Sayısal Çözüm Tekniği

Bölüm 2’de bu noktaya kadar iki boyutlu geometrik modelin üzerinde tanımlanması gereken matematiksel denklemler, başlangıç değerler, sınır değerler ve bunların eşleştirilmesi anlatılarak matematiksel model oluşturuldu. Böyle bir matematiksel modelin analitik çözümü neredeyse imkansızdır. Bu sebeple sayısal (*numerical*) çözümlere ihtiyaç duyulur.

Sayısal çözümü elde etmek için en önemli basamak ağ (*grid, mesh, discretization*) oluşturma basamağıdır (Şekil 5). Çünkü çözümün yakınsayabilmesi (*convergence*) için doğru bir ağ yapısına ihtiyaç vardır. Ağın çok fazla elemandan oluşması (yoğun ve ince) yakınsar (*convergent*) bir sonucun elde edilmesi için yeterli değildir. Önemli olan çözümü yapılacak denklemlerdeki değişkenlerin değerlerinin ani değişim gösterdikleri yerlerde yoğun, daha düzenli değişim beklenen noktalarda ise daha az yoğun ağ elemanlarının oluşturulabilmesidir. Hele ki PEMYH gibi birden fazla fizik (*multi-physics*) ve eşleşme (*coupling*) içeren sistemlerde her bir denklem için ayrı ağ yapısına ihtiyaç duyulabilmektedir. Çalışmayı yapan araştırmacının ön kestirim ile yakınsayan bir ağ yapısını bulması her

ne kadar muhtemelse de yakınsar bir çözüm elde etmiş olmak sonuçların doğruluğunu sağlamamaktadır. Önemli olan hem yakınsayan hem de kabul edilebilir doğrulukta sonuç elde etmektir. Böyle bir sonuç elde etmek için yapılan hesapların birçok kez tekrarlanması gerekebilmektedir (Siegel, 2008; Secanell vd., 2011).

Ağ yapısı olarak bahsedilen geometrik şekiller (Şekil 5) aslında bu şekilleri oluşturan ağ düğümlerinden (*nodal points*) oluşmaktadır. Bu noktalar tercih edilen yöntemle göre (*finite element*, *finite volume*, *finite difference* vb.) oluşturulur. Bu yöntemler kullanım yerlerine göre birbirlerine alternatiflerdir. Önemli olan kullanıcının tecrübesi ve teorik bilgisi sayesinde en uygun yöntemi ve ağ kalitesini seçebilmesidir.



Şekil 5. Örnek ağ tipleri

Çözüm elde edilebilen bir ağ modelinin oluşturulması yeterli değildir. Bu ağ modelindeki eleman sayısının artırılmasının ya da

eksiltilmesinin sonuçlara olan etkisinin de kontrol edilmesi gereklidir. Bu uygulamaya sonuçların ağdan bağımsız hale getirilmesi (*mesh/grid independent results*) denilmektedir. Bununla birlikte bu kontrolün sağlanması kullanılan ağ modelinin her türlü şart altında kullanılabilir olduğunu ispatlamaz.

Mesela Şekil 5'te görülen ağ tipleri sonlu eleman (*finite element*) yöntemi ile oluşturulmuş ağ tipleridir. Kitapta bahsedilen iki boyutlu modeli çözerken kullanılmışlardır. Deklem 38'i çözerken kullanılan k_a sabitinin değeri 100'e düşürülünce Şekil 5(b)'deki ağ modelindeki eleman sayısı yeterli olmamıştır ve artırılması gerekmiştir. Yani modelde kullanılan parametrelerin değerleri sabit iken yakınsama elde edilip çözüm bulunması kullanılan ağ modelinin yeterliliğini ispatlamaz. Modelin yeterliliğinden kasıt geliştirilen modelin her türlü şart ve parametre değişikliğinde güvenilir sonuç verebilmesidir (*validated model*).

Ağ modellerinde dikkat edilmesi gereken diğer bir husus; en/boy oranının (*aspect ratio*) çok yüksek olduğu bölümler içeren geometrilere, bu bölümde diğer bölümlere göre daha az eleman sayısına sahip (daha kaba) olacak şekilde ağ oluşturulması gerekebilmesidir. Mutlaka ince bir ağ yapısı ile çözüm gerekiyorsa (mesela bu bölümdeki konsantrasyon dağılımının ayrıntılı bulunması gerekliyse), bu bölüm için, mümkünse, diğer bölümlerden ayrı

çözümleme yapılması gerekebilir. Diğer bir kolaylık ise bu bölümün sınır (*boundary*) olarak kabul edilmesidir.

Kullanılan ağ yöntemleri sayesinde matematiksel modeldeki denklemler cebirsel denklemlere dönüştürülür ve bu cebirsel denklemlerdeki bilinmeyenleri bulmak için oluşturulan matrislerin de çözümleriyle matematiksel modeldeki bilinmeyenler elde edilir. Matris çözümleri hakkında ayrıntılı bilgi edinmeyi arzu eden okuyucularımız sayısal yöntemler kitaplarını inceleyebilirler.

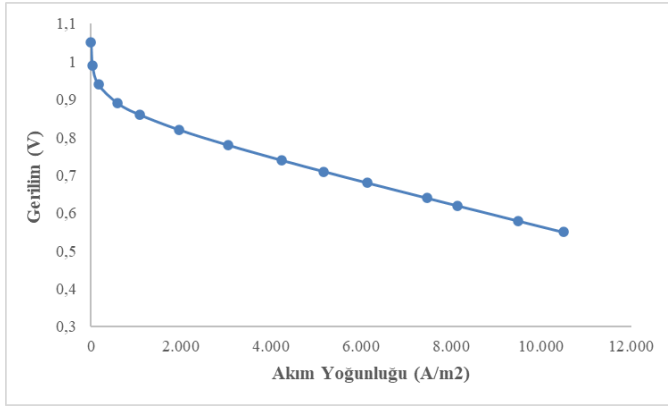
Okuyucuların hesaplamalı akışkanlar dinamiği modeli mantığı ile örnek model oluşturulabilmeleri için Bölüm 2’de gerekli parametreler verilmiştir. Bu bilgilere göre model hazır olunca, yakınsama elde edilecek en az eleman sayısına sahip bir ağ modeli ile çözümleme yapılır. Daha sonra bu çözümlemeden elde edilen sonuçların doğruluğu Tablo 6’da verilen değerlerle karşılaştırıldıktan sonra elde edilen sonucun ağdan bağımsız hale getirilmesi sağlanır.

Sonuçların birbiri ile mutlak olarak aynı olması gerekmez. Çünkü kullanılan ağ oluşturma ve hesaplama yöntemlerine göre bazı ihmal edilebilecek farklılıklar oluşabilir.

Tablo 6. Örnek model parametrelerine göre polarizasyon değerleri

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Gerilim (Volt)
5	1,05
35	0,99
164	0,94
598	0,89
1082	0,86
3040	0,78
4233	0,74
5176	0,71
6146	0,68
8134	0,62
9477	0,58
10490	0,55

Daha sonra Tablo 6’da verilen farklı hücre çalışma gerilim değerlerine karşılık elde edilen akım yoğunlukları bulunur ve grafiğe dökülerek karşılaştırılmaları yapılır (Şekil 6). Bu şekilde verifikasyon işlemi de gerçekleştirilmiş olunur.



Şekil 6. Örnek modele ait polarizasyon eğrisi (grafığı)

SON SÖZ

Bu kitabın yazılmasındaki maksat, polimer elektrot membran yakıt hücresinin bilgisayar destekli modelleme ve simülasyonu hakkında kendini geliştirmek isteyen ama özellikle matematik korkusu sebebi ile bu işten uzak kalan ilgililere, konuyu daha farklı bir yöntemle açıklayarak anlatarak, onlara yardımcı olabilmektir. Aslında kitapta değinilen yöntemler, denklemler, modeller ve yaklaşımlar genel olarak bir sistemin modelinin oluşturulmasında ve bu modelin bilgisayar destekli çözümünde genel kullanılan elemanlardır. Bu açıdan, kitabın akış mantığını çözebilen, ilgililer için kitabın bilgisayar destekli modelleme ve simülasyon mantığına aşinalık kazandıracağını umut ediyoruz.

Kitapta özellikle modellerin çözümlenmeleri üzerinde yoğun olarak durulamadı. Çünkü bu işlemleri anlatabilmek için ayrı bir kitap yazılması daha uygun olurdu. Çözümlemeyi anlamamanın temeli diferansiyel denklemlerin analitik ve sayısal çözümlerini öğrenmekten geçmektedir ki bu başlı başına farklı bir konudur.

Bu konuların tecrübe birikimi (*know-how*) olmadan ezbere öğrenilmeye çalışılması birçok hataya sebebiyet verecektir. Bilgisayar destekli modelleme ve simülasyon yönteminin

özellikle “basitleştirme” (*simplification*) basamağı kuvvetli bir tecrübe birikimi ile anlaşılabilir bir noktadır.

Kelimelerin ve cümlelerin birçok noktanın ayrıntılı açıklanmasına müsaade etmediği gerçeği ile bu tür konuların yüz yüze ve uygulamalı olarak tecrübe ve bilgi sahibi kişilerden doğrudan talim edilmesi daha güzel olacaktır.

KAYNAKLAR

- Amphlett, J., Baumert, R., Mann, R., Peppley, B. ve Roberge, P. (1995). Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(1), 9–15.
- Barbir, F. (2013). *PEM fuel cells: Theory and practice (2nd Ed.)*. USA: Academic Press.
- Bernardi, D. M. ve Verbrugge, M. W. (1992). A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(9), 2477-2491.
- Bıyıkoğlu, A. (2005). Review of proton exchange membrane fuel cell models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1181-1212.
- Blottner, F. G. (1990). Accurate Navier-Stokes results for the hypersonic flow over a spherical nodetip. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 27(2), 113-122. doi:10.2514/3.26115
- Boehm, B.W., (1981). *Software engineering economics*. New York: Prentice-Hall.
- Brett, D. J. L., Atkins, S., Brandon, N. P., Vasileiadis, N., Vesovic, V. ve Kucernak , A. R. (2007). Membrane resistance and current distribution measurements under various operating conditions in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, 172, 2-13, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.071

- Brooks, R. J. ve Tobias, A. M. (1996). Choosing the best model: Level of detail, complexity, and model performance. *Mathl. Comput. Modelling*, 24(4), 1-14.
- Dickinson, E. J. F. ve Hinds, G. (2019) The Butler-Volmer equation for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) electrode kinetics: A critical discussion, *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4), F221-F231, doi: 10.1149/2.0361904jes
- Gurau, V., Liu, H. ve Kakaç, S. (1998). Two-Dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, *AIChE Journal*, 44(11), 2410-2422.
- Guvelioglu G. H. ve Stenger H. G. (2005). Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147, 95–106. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.01.
- Kim, J., Lee, S.-M. ve Srinivasan, S. (1995) Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8), 2670-2674.
- Kunusch, C., Puleston, P. ve Mayosky, M. (2012). *Sliding-mode control of PEM fuel cells*. London: Springer.

- Kurgan, E. (2017). Distribution of the protons flow in electrolyte of the PEM fuel cell, *2017 Progress in Applied Electrical Engineering (PAEE)*, 1-5. doi: 10.1109/PAEE.2017.8009004
- Kurnia, J.C., Sasmito, A. P. ve Shamim, T. (2019) Advances in proton exchange membrane fuel cell with dead-end anode operation: A review, *Applied Energy*, 252, 113416. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113416
- Larminie, J ve Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained (2nd Ed.)*. Chichester, England: John Wiley.
- Oberkamp, W. L. ve Trucano, T. G. (2008). Verification and validation benchmarks. *Nuclear Engineering and Design*, 238, 716-743.
- Ohenoja, M. Ve Leiviska, K. (2020). Observations on the parameter estimation problem of polymer electrolyte membrane fuel cell polarization curves. *Fuel Cells*, 20(5), 516-526.
- Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J. ve Martin, C. R. (1992). Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the Platinum/Nafion interface-A microelectrode investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(9), 2530-2537.

- Priya, K., Sathishkumar, K. ve Rajasekar, N. (2018). A comprehensive review on parameter estimation techniques for Proton Exchange Membrane fuel cell modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93, 121-144. doi: 10.1016/j.rser.2018.05.017
- Roache, P. J. (1997). Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics. *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, 29, 123-160.
- Saadi, A., Becherif, M., Aboubou, A. ve Ayad, M. Y. (2013). Comparison of proton exchange membrane fuel cell static models. *Renewable Energy*, 56, 64-71. doi: 10.1016/j.renene.2012.10.012.
- Secanell, M., Wishart, J. ve Dobson, P. (2011). Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: A review. *Journal of Power Sources*, 196, 3690-3704.
- Sharaf, O. Z. ve Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853, doi: /10.1016/j.rser.2014.01.012
- Siegel, C. (2008). Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *Energy*, 33, 1331-1352. doi: 10.1016/j.energy.2008.04.015

- Song G.-H. ve Meng, H. (2013). Numerical modeling and simulation of PEM fuel cells: Progress and perspective. *Acta Mechanica Sinica*, 29(3), 318–334.
- Weber, A. Z. ve Newman, J. (2004). Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. *Chem. Rev.*, 104, 4679-4726.
- Wu, H.-W. (2016). A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cell. *Applied Energy*, 165, 81–106.
- Yang, B., Wang, J. B., Yu, L., Shu, H. C., Yu, T., Zhang, X. S., Yao, W. ve Sun, L. M. (2020). A critical survey on proton exchange membrane fuel cell parameter estimation using meta-heuristic algorithms, *Journal of Cleaner Production*, 265, 121660. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121660.
- Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Zhang, J. ve Wang, H. (2006). PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C. *Journal of Power Sources*, 163, 532-537. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.026.
- Zhang, J., Zhang, H., Wu, J. ve Zhang, J. (2013). *PEM fuel cell testing and diagnosis*. Elsevier.



ISBN: 978-625-8405-43-9