



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALKALİ ELEKTROLİZDE HİDROJEN ÜRETİMİNİN KÜTLE
TRANSFER TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

ARZU COŞKUN AVCI

**DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ETHEM TOKLU**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ ELEKTROLİZDE HİDROJEN ÜRETİMİNİN KÜTLE
TRANSFER TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Arzu COŞKUN AVCI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Nedim SÖZBİR

Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Ömer ÖZYURT

Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Doç. Dr. Suat SARIDEMİR

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Yaşar ŞEN

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 04/07/2018

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

04 Temmuz 2018

Arzu COŞKUN AVCI

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında değerli fikir, tavsiye ve yardımlarını esirgemeyen, şahsıma hoşgörü ve sabır gösteren tez danışmanım, çok değerli hocam Doç. Dr. Ethem TOKLU'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Desteklerini tüm yaşamımda hissettiğim oğluma, eşime, anneme ve babama derin sevgi ve şükranlarımla...

04 Temmuz 2018

Arzu COŞKUN AVCI



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
SİMGELER	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
EXTENDED ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	3
2.1. HİDROJEN NEDİR?	3
2.2. HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	5
2.2.1. Elektroliz.....	5
2.2.2. Plazma Ark Ayrışması.....	5
2.2.3. Suyun Termolizi.....	7
2.2.4. Termokimyasal Su Ayrışması.....	7
2.2.5. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü, Gazifikasyon, Biyoyakıt Reformasyonu	7
2.2.6. Fotovoltaik Elektroliz, Fotokataliz, Fotoelektrokimyasal Metot	7
2.2.7. Karanlık Fermantasyon	7
2.2.8. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz.....	8
2.2.9. Hibrit Termokimyasal Döngüler	8
2.2.10. Kömürün Gazlaştırılması.....	8
2.2.11. Fosil Yakıt Reformasyonu.....	8
2.2.12. Fotoelektroliz.....	8
2.3. ELEKTROLİZ TEKNOLOJİLERİ	11
2.3.1. Alkali Suyun Elektrolizi	11

2.3.1.1. Alkali Elektrolizör.....	13
2.3.1.2. Endüstriyel Alkali Elektrolizörler.....	17
2.3.2. Proton Değişim Membran Elektroliz.....	19
2.3.3. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz.....	21
2.4. ELEKTROLİZİN TEMELLERİ.....	24
2.4.1. Elektrolizin Termodinamiği.....	24
2.4.1.1. Tersinir Hücre Gerilimi.....	25
2.4.1.2. Termo-Nötr Gerilimi.....	25
2.4.2. Elektrokimya.....	25
2.4.3. Çift Katman / Difüzyon Katmanı.....	27
2.5. KUANTUM MEKANİĞİ.....	29
2.5.1. Dalga Fonksiyonu.....	30
2.6. SU MOLEKÜLÜ.....	31
3. MATEMATİKSEL YÖNTEM.....	33
3.1. ELEKTROLİZDE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNİN İKİ FAZLI AKIŞ ANALİZİ.....	34
3.1.1. Boşluk Oranı.....	34
3.1.2. Kütle Akısı.....	35
3.1.3. Kütle Kalitesi.....	35
3.1.4. Akışkanların Hızı.....	36
3.1.5. Elektrot Üzerinde Oluşan Hidrojen Gazının Yüzeyine Etki Eden Kuvvetler.....	36
3.1.6. Elektrolizde Akış Rejimleri.....	40
3.1.6.1. Kabarcıklı Akış.....	41
3.1.6.2. Dağınık Kabarcıklı Akış.....	42
3.1.6.3. Slug/churn Akıştan Dairesel Akışa Geçiş:.....	43
3.2. ELEKTRİKSEL MODELLEME.....	44
3.3. ELEKTROLİZİN TERMODİNAMİĞİ VE AYRIŞMA GERİLİMİ.....	48
3.3.1. Elektrolizin Termodinamiği.....	48
3.3.2. Elektrolizde Ayrışma Gerilimi Termodinamiği.....	49
3.4. KUANTUM MEKANİKSEL MODELLEME.....	49
3.4.1. Hidroksil İyonunun Protonla Etkileşiminin Analizi.....	49
3.4.2. Schrödinger Denklemi.....	50

3.4.3. Kuantum Tünelleme	56
3.4.4. Engelden Geçiş Olasılığı.....	58
3.4.5. Parçacığın Bulunma Olasılığı	61
4. NÜMERİK MODELLEME	62
4.1. SONLU FARKLAR METODU	62
4.1.1. Birinci Türev İçin İleri Fark, Geri Fark ve Merkezi Fark Bağntılarının Türetilmesi.....	63
4.1.2. İkinci Türev İçin İleri Fark, Geri Fark ve Merkezi Fark Bağntılarının Türetilmesi.....	65
4.2. BİR BOYUTLU ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN SONLU FARKLAR YÖNTEMİ İLE ÇÖZÜMÜ	67
4.2.1. Kafes Modellemesi - Uzay ve Zamandaki Dalga Fonksiyonunu Örnekleyen Ağ Noktalarının Tanımlanması.....	68
4.2.2. Yakınsama ve Kararlılık.....	72
5. BULGULAR	77
5.1. HİDROJEN ATOMU VE SU MOLEKÜLÜ BENZEŞİMİ.....	77
5.2. ELEKTRON VE OH ⁻ İYONU BENZEŞİMİ	79
5.3. SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN UYARLAMALARI.....	82
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
7. KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Hidrojen enerjisinin uygulama alanları.	4
Şekil 2.2. Hidrojen üretim teknikleri.	6
Şekil 2.3. Alkali suyun elektrolizi hücresinin çalışma prensibi.	12
Şekil 2.4. Monopolar elektrolizör konfigürasyonu.	15
Şekil 2.5. Bipolar elektrolizör konfigürasyonu.	16
Şekil 2.6. Alkali elektrolizörde sıfır ve sıfır olmayan boşluklu konfigürasyon.	16
Şekil 2.7. Alkali elektroliz sistemi konfigürasyonu.	18
Şekil 2.8. Proton değişim membran elektrolizin çalışma prensibi.	20
Şekil 2.9. Yüksek sıcaklıkta elektrolizin çalışma prensibi.	22
Şekil 2.10. Elektroliz hücresindeki dirençlerin elektrik devresi şeması ile gösterimi. ...	27
Şekil 2.11. Harici elektrik alan olmadığı durumda elektrolit çözeltisinde yer alan iyonların karakteri.	28
Şekil 2.12. Elektrot civarında iyon konsantrasyonu.	28
Şekil 2.13. Harici elektrik alanı olduğu durumda elektrolit çözeltisinde yer alan iyonların karakteri.	29
Şekil 2.14. Su molekülünün genel gösterimi.	31
Şekil 2.15. Su molekülünün elektron dizilimi.	31
Şekil 2.16. Su molekülünde bağlanma açısı.	32
Şekil 2.17. Su molekülünde moleküler arası bağlanma.	32
Şekil 3.1. Elektroliz ünitesinin genel gösterimi.	34
Şekil 3.2. Elektrot üzerinden ayrılan hidrojen gazının üzerine etki eden kuvvetlerin temsili gösterimi.	37
Şekil 3.3. Tam küresel formdaki hidrojen gazı kabarcığı.	38
Şekil 3.4. Elektrolit çözelti içinde hareket eden hidrojen gazının iki fazlı akış ile gösterimi.	41
Şekil 3.5. Anot ve katot elektrotlarının modellenmesi.	44
Şekil 3.6. Modellenen sistemde hidroksil iyonuna ve protona etki eden kuvvetler.	49
Şekil 3.7. İki kütleli ortak merkez etrafında dönmelerinin tasviri.	52
Şekil 3.8. Kutupsal koordinatların gösterimi.	53
Şekil 3.9. U enerji bariyerine gelen E enerjili bir parçacığın gösterimi.	56
Şekil 3.10. U enerji bariyerine engele gelen parçacığın De Broglie dalgaları ile temsili gösterimi.	57
Şekil 3.11. Engele gelen, geçen ve yansıyan dalganın temsili gösterimi.	59
Şekil 4.1. İleri fark fonksiyonlarının gösterimi.	63
Şekil 4.2. Geri fark fonksiyonlarının gösterimi.	64
Şekil 4.3. Merkezi fark fonksiyonlarının gösterimi.	65
Şekil 4.4. Uzay ve zamanda tanımlanmış basit bir ağ modeli.	68
Şekil 4.5. Dalga fonksiyonunun l parçaya bölünmesinin şematik gösterimi.	69
Şekil 4.6. Uzay ve zamanda fonksiyonlara göre ağ örneği. Kırmızı: ΨR örneğine karşılık, siyah daireler ΨI örneğine karşılık gelmektedir.	70
Şekil 4.7. Ağ üzerinde $\Psi I l + 12(k)$ dalga fonksiyonunun $\Psi I l - 12(k)$, $\Psi R l(k +$ 1) ve $\Psi R l(k)$ ile olan ilişkisinin şematik gösterimi.	72

Şekil 5.1. Suyun parçalanmasının moleküler ifadesi.....	77
Şekil 5.2. Ayrışma gerilimlerinin OH^- ve H^+ mesafesine göre etkisi.	79
Şekil 5.3. Elektronun dalga hareketinin gösterimi.....	80
Şekil 5.4. Modellenen sistemde hidroksil iyonu (OH^-) ve hidrojenin (H^+) gösterimi. ...	81
Şekil 5.5. Protonun elektromanyetik alanına hapsedilen OH^- iyonunun dalga hareketi.	82
Şekil 5.6. OH^- iyonunun hareketine eşlik eden dalga fonksiyonu.....	82
Şekil 5.7. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 1.	83
Şekil 5.8. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 2.	84
Şekil 5.9. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 3.	85
Şekil 5.10. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 4.	86
Şekil 5.11. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 5.	86
Şekil 5.12. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 6.	87
Şekil 5.13. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 7.	87
Şekil 5.14. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 8.	88
Şekil 5.15. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 9.	89
Şekil 5.16. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 10.	89
Şekil 5.17. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 11.	90
Şekil 5.18. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 12.	91
Şekil 5.19. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 13.	91
Şekil 5.20. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 14.	92
Şekil 5.21. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 15.	92
Şekil 5.22. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 16.	92
Şekil 5.23. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 17.	93
Şekil 5.24. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 18.	93
Şekil 5.25. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 19.	94
Şekil 5.26. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 20.	94

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Malzeme ve enerji kaynağına göre hidrojen üretim yöntemleri.....	9
Çizelge 2.2. Dünya elektrolizör sektöründe yer alan üretici ülkelerin ürünleri ve performans verileri	17
Çizelge 2.3. Dünya PEM elektrolizör sektöründe yer alan üretici ülkelerin ürünleri ve performans verileri.	21



KISALTMALAR

FUSF	Frekans Uzayı Sonlu Farklar
KDD	Kısmi Diferansiyel Denklem
KOE	Katı Oksit Elektroliz
KOEH	Katı Oksit Elektroliz Hücresi
PEM	Proton Değişim Membran
SSF	Statik Sonlu Farklar
ZUSF	Zaman Uzayında Sonlu Farklar



SİMGELER

A	Alan
C_d	Sürüklenme Katsayısı
d	Çap
F	Faraday Sabiti
G	Kütle Akısı
I	Akım Yoğunluğu
\dot{m}	Kütle Debisi
n	Mol Sayısı
P	Basınç
R	Gaz Sabiti
Re	Reynolds Sayısı
Q	Hacimsel Akış Oranı
T	Sıcaklık
U	Potansiyel Enerjisi
V	Hız
W	Ağırlık
x	Kalite
z	Elektron Sayısı
α	Boşluk Oranı
θ	Kutup Açısı
φ	Azimut Açısı
ρ	Yoğunluk
ϑ	Kinematik Viskozite
σ	Yüzey Gerilimi
μ	Viskozite
ΔE	Gerilim Farkı
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi
Ψ	Dalga Fonksiyonu
\forall	Hacim

ÖZET

ALKALİ ELEKTROLİZDE HİDROJEN ÜRETİMİNİN KÜTLE TRANSFER TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Arzu COŞKUN AVCI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Temmuz 2018, 104 sayfa

Enerji, insanlığın temel girdilerinin karşılanması, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında gerekli en önemli ihtiyaçlardan biridir. Sürekli olarak gelişen teknoloji ile birlikte yükselen ivmeyle enerji talebindeki artışı, çevre dostu olan ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bilinmektedir. Hidrojen enerjisi de taşıdığı özellikler, potansiyeli ve kullanım alanları itibarıyla son yıllarda gelecek vadeden en önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak yer almış bulunmaktadır. Gelecek adına gerçekleştirilecek olan tüm çalışmalarda enerji verimliliğinin önemli bir kilit nokta olduğu bilinmektedir. Suyun alkali elektrolizi ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) yöntemi ile hidrojen gazı (H_2) üreten uygulamalarda tüm teorik analizler klasik fizik bakış açısı ile gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında öncelikle farklı disiplinler tarafından incelenen elektroliz teknolojisinin incelenmesi ve analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bugüne kadar literatürde benzeri olmayan yeni bir bakış açısıyla elektroliz teknolojisi, elektroliz kavramı yeniden tanımlanmaktadır. Bu çalışmada alkali elektroliz kavramı modern fiziğin ve kuantum fiziğinin bakış açısıyla yeniden değerlendirilmiştir. Özellikle enerji verimliliği hakkında sunmuş olduğu yaklaşımlar önem arz etmektedir. Literatürde alkali elektroliz ayrışma gerilimi olarak 1,227 V değeri yer almaktadır. Bu tez çalışmasında su molekülü ile hidrojen atomu modellemesi gerçekleştirilerek hidroksil iyonunun (OH^-) hidrojen atomundan (H^+) ayrışması için gerekli potansiyel gerilimi kuantum tünelleme metodu kullanılarak, literatürde yer alan ayrışma geriliminden daha düşük olarak hesaplanmıştır. Çalışmalarda moleküler parçacıkların gerçekleştirdiği dalga hareketinin, hareket yörüngesinden ayrışmasına etki eden olumlu etkisi değerlendirilmiştir. Tez çalışmasında, kuantum fiziğinin bilim dünyasına kazandırmış olduğu yeni kavramlar enerji verimliliğine uyarlanarak, literatüre farklı bir mühendislik modeli kazandırılmıştır. Bu tez çalışmasında, hidrojen elektrolizi ile ilgili üretilecek olan yeni sistemlerin, yeni elektroliz reaktörlerinin tasarımına da ışık tutacak şekilde konuyu analitik ve nümerik yöntemlerle analiz edilmiş ve öneride bulunulmuştur.

Anahtar sözcükler: Alkali elektroliz, Enerji, Hidrojen, İki fazlı kütle transferi, Kuantum tünelleme.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF HYDROGEN GAS PRODUCTION IN ALKALINE WATER ELECTROLYSIS BY APPLYING MASS TRANSFER THEORY

Arzu COSKUN AVCI

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical

Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

July 2018, 104 pages

Energy is one of the most important necessities in the social and economic development of human and in meeting basic inputs. It is known that the increase in energy demand with the rising momentum is the most advanced hydrogen energy system that can provide environmentally friendly and sustainable. Hydrogen energy has taken its place as one of the most important alternative energy sources in the coming years due to its characteristics, potential and usage areas. The development of clean, sustainable and cost-effective hydrogen production processes is the key to the future hydrogen economy. All theoretical analyzes of hydrogen gas producing applications by water alkaline electrolysis ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) have been carried out from a perspective of classical physics. It is known that energy efficiency is an important key point in all future work. Therefore, the interdisciplinary structure of the different dimensions of electrolysis in the thesis is important. In the literature, the alkali electrolysis decomposition voltage is 1,227 V. In this thesis study, the potential voltage required for decomposing hydroxyl ion (OH^-) from hydrogen atom (H^+) by performing water molecule and hydrogen atom modeling is calculated to be lower than the decomposition voltage in the literature by using quantum tunneling method. In the studies, the positive effect of the wave motion, which is realized by the molecular particles, on the separation from the motion orbit is evaluated. This work reevaluated the concept of alkaline electrolysis from the point of view of modern physics and quantum physics. Particularly, approaches that are presented about energy efficiency are important. It has adapted the new concepts that the quantum physics has gained to the scientific world to energy efficiency and has given a different perspective to the literature. This thesis analyzes and proposes new systems to be produced today and tomorrow with regard to electrolysis by means of analytical and numerical methods which shed light on the design of new electrolysis reactors.

Keywords: Alkaline electrolysis, Energy, Hydrogen, Two phase flow, Quantum tunneling.

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF HYDROGEN AND OXYGEN GASES PRODUCTION IN ALKALINE WATER ELECTROLYSIS BY APPLYING MASS TRANSFER THEORY

Arzu COSKUN AVCI

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

July 2018, 104 pages

1. INTRODUCTION

The fact that traditional energy sources are bordered and gathered in certain geographical areas around the world have led the country to search for new and clean energy because of the enviable environmental effects of traditional energy sources. After the 1960s, the US, Japan and European countries have focused on scientific studies on the development of alternative energy sources. Hydrogen has been regarded as a clean energy carrier for many years and has been the subject of scientific studies. Hydrogen energy has also been one of the most important alternative energy sources in recent years due to its features, potential and usage areas. It is anticipated that hydrogen will be actively involved as an energy carrier in sustainable energy research and development in the near future. In this thesis, an interdisciplinary study of electrolysis technology, which is widely used industrially, has been carried out. Also the concept of electrolysis and electrolysis has been redefined to the present with a new perspective that is unprecedented in the literature. All theoretical analyzes of hydrogen gas producing applications by water alkaline electrolysis have been carried out from a perspective of classical physics. The purpose of this thesis is to compile all the works done so far with electrolysis technology which is the most basic technology of water, to reevaluate the concept of electrolysis from the point of view of modern physics and quantum physics and to make numerical and analytical studies on energy efficiency.

2. MATERIAL AND METHODS

Within the scope of these thesis studies, a physical modeling for the alkaline electrolysis has been determined and the studies about the two-phase flow model have been carried out for this model. All expressions of void ratio, mass flow, quality, bubble velocity, surface velocity, wetting angle, bubble lifting force, current density, volumetric flow rate and production time expressions are modeled as interrelated functions for the modeled design with the help of classical physics theories. Internal and external forces acting on the resulting bubbles have been determined. The classical physics theorems are used for two-phase flow analysis.

It is difficult to solve the Schrödinger equation analytically which is common in quantum mechanics problems. Numerical solutions have been preferred in solving the Schrödinger equation analyzed in the thesis study. When the Schrödinger equation can not be directly solved, numerical methods such as Finite Difference Method are used. One of the most common methods for numerically solving time dependent partial differential equations is the finite difference method in the time domain. The main point of view of this method is to separate partial differential equations in space and time and to find approximate derivative values using the finite difference method. Within the scope of these thesis studies, calculations have been made with the finite difference method in time domain. The results obtained using the PHYTON programming language are evaluated.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The most critical point of the system in hydrogen production in electrolysis is the reaction that takes place on the cathode side. In the reaction from the cathode side, an H^+ is broken off from the H_2O molecule and OH^- is formed. In this work, it is assumed that H^+ and OH^- ions are removed from each other, that is, a proton H_2O molecule is broken off. In this thesis, studies have been carried out assuming a similar situation as in the ionization of a hydrogen atom. Since the OH^- ion has the same charge as an electron in total but is heavier, it is accepted as an electron-like but heavier. While describing the reaction on the cathode side in electrolysis, the behaviors of the OH^- ion in the potential well of the ion by wave motion are described. In the representation where the proton is located at the center, it can be considered that the walls around the negatively charged ion are the electromagnetic fields generated by the proton. The OH^- ion appears to have

been analyzed in an attempt to overcome its potential barrier with a wave motion.

Different wavelengths were observed in the analysis of the time domain finite element method and the quantum space tunneling application modeled for OH^- and H^+ . The particle (or wave) is in consecutive trailing attempts whenever the potential engulf is hit. It has been observed that the wave function that accompanies motion when the particle is hit each time the potential barrier is out of the wall. The amplitude at the point where the wave function touched the barge abruptly lost its exponential value along the potential barrier and abandoned the barrels to the extent that it was descended due to the width of the barrier. It has been observed that the tunneling probability is highest when it reaches a potential barrier at a height till half of the waveguide's amplitude.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

All theoretical analyzes of hydrogen gas producing applications by water alkaline electrolysis have been carried out from a perspective of classical physics. It is known that energy efficiency is an important key point in all future work. In this thesis, a cumulative study of electrolysis technology, which was first discovered decades ago and which has been in use for decades and studied by different disciplines, has been carried out. Therefore, the interdisciplinary structure of the different dimensions of electrolysis in the thesis is important. Furthermore, the concept of electrolysis and electrolysis is redefined to a new point of view that is unprecedented in the literature up to now. In addition, the concept of electrolysis, electrolysis has been redefined to a new point of view that is unprecedented in the literature up to now. Therefore, the interdisciplinary structure of the different dimensions of electrolysis in the thesis is important.

This work reevaluated the concept of alkaline electrolysis from the point of view of modern physics and quantum physics. Particularly, approaches that are presented about energy efficiency are important. It has adapted the new concepts that the quantum physics has gained to the scientific world to energy efficiency and has given a different perspective to the literature. The approaches presented by the dissertation on energy efficiency are of particular importance. By adapting the new concepts that quantum physics has gained to the scientific world to energy efficiency, the literature has gained a different perspective. This thesis analyzes and proposes new systems to be produced today and tomorrow with regard to electrolysis by means of analytical and numerical methods which shed light on the design of new electrolysis reactors.

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli ihtiyaçlardan biri olan enerji, toplumsal yaşamın merkezinde yer almaktadır. Enerji tüketimi, toplumsal gelişmişliğin bir göstergesidir. Ülkelerin enerji ihtiyaçlarının belirlenmesi, bu temel ihtiyacın karşılanması ve iletilmesi yani enerjinin planlı yönetilmesi önemli bir zorunluluktur. Dünya Enerji Konseyinin tahminine göre 2050 yılına kadar global enerji tüketimi için %1,3 oranında büyüme beklenmektedir. Global enerji tüketimindeki artış, yenilenebilir enerji kullanımının artan payına rağmen, büyük çoğunlukla hala fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır.

Temiz, sürdürülebilir ve maliyet açısından uygun olan şekilde hidrojen üretim süreçlerinin geliştirilmesi, gelecekteki hidrojen ekonomisinin anahtarıdır. Dünyadaki temiz enerji seçimi doğrultusunda gelişmekte olan tüm teknolojiler hidrojen üzerinde yoğunlaşmıştır.

Hidrojen üretimindeki en temel teknoloji elektroliz teknolojisidir. Elektrolizin temel malzemesi sudur ve kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen ürünler yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen gazlarıdır. Elektrolizin bir çeşidi olan alkali elektroliz ile elde edilen ürünlerden sadece hidrojen değil, oksijenin kendisi de çok kıymetli bir üründür.

Dünyada temiz, sürdürülebilir ve ucuz enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar artarak sürdürülmektedir. Özellikle temiz enerji kaynaklarının şehirlerde kullanımı, şehirlerde artan kirletici oranının azaltmaya yönelik fayda sağlamış olacaktır. Gerçekte hidrojenin hidrokarbonlardan üretilmesi ile toplam hava kirliliği azaltılmış olmamaktadır. Ancak üretilecek olan lokasyona karar vermek önem arz etmektedir. Temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları olan rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, ...vs. ile de hidrojen gazı üretmek mümkündür. Bu metot dünyadaki en temiz sistemdir. Ancak bu temiz enerji kaynaklarını enerjinin tüketileceği merkezlere kurmak büyük problemler doğurmaktadır.

Güneş panelleri büyük alan işgal eder ve şehir arazileri çok kıymetlidir. Rüzgâr türbinlerinin ise elektromanyetik dalgaları bozmaları, gürültüye sebep olmaları ve fiziksel olarak belli alanı kaplıyor olmaları gibi olumsuz özellikleri vardır. Rüzgâr

türbinleri hareketli parçalar oldukları için güvenlik sebebiyle daha geniş bir alana kurulmaları gerekmektedir. Devasa çöllerde, şehirlerden uzak çorak ve kullanılmayan arazilerde güneş panelleri kullanımını artmaktadır. Güneş santralleri ile üretilen elektriğin aktarılmasının maliyeti ve kayıpları fazladır. Ancak bu şekilde bir güneş paneli tarlasında hidrojen üreterek, bu hidrojen tıpkı doğalgaz boru sistemleri gibi sistemlerle istenilen lokasyona aktarılabilmesi mümkün olmaktadır. Bundan dolayı hidrojen önemli bir enerji taşıyıcısıdır.

Bu tez çalışması kapsamında endüstriyel olarak da yaygın kullanılmakta olan elektroliz teknolojisinin disiplinler arası çalışması gerçekleştirilmiştir. Bugüne kadar literatürde benzeri olmayan yeni bir bakış açısıyla elektroliz teknolojisi, elektroliz kavramı yeniden tanımlanmaktadır. Çalışmanın özellikle enerji verimliliği hakkında sunmuş olduğu yaklaşımlar önem arz etmektedir. Kuantum fiziğinin bilim dünyasına kazandırmış olduğu yeni kavramları enerji verimliliğine uyarlayarak, literatüre farklı bir mühendislik modeli kazandırılmıştır. Elektroliz makro dünya ile temsil edilebilecek bir teknoloji gibi görünmesine rağmen, bu kimyasal olay ile hidrojen üretimi şekli ve nihai ürünler bir mikro dünya olduğunu belirtmektedir. Bu çalışma, elektroliz ile ilgili üretilecek olan yeni elektrolizörlerin tasarımına ışık tutacak şekilde konuyu analitik ve nümerik yöntemlerle analiz etmiş ve öneride bulunmuştur.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. HİDROJEN NEDİR?

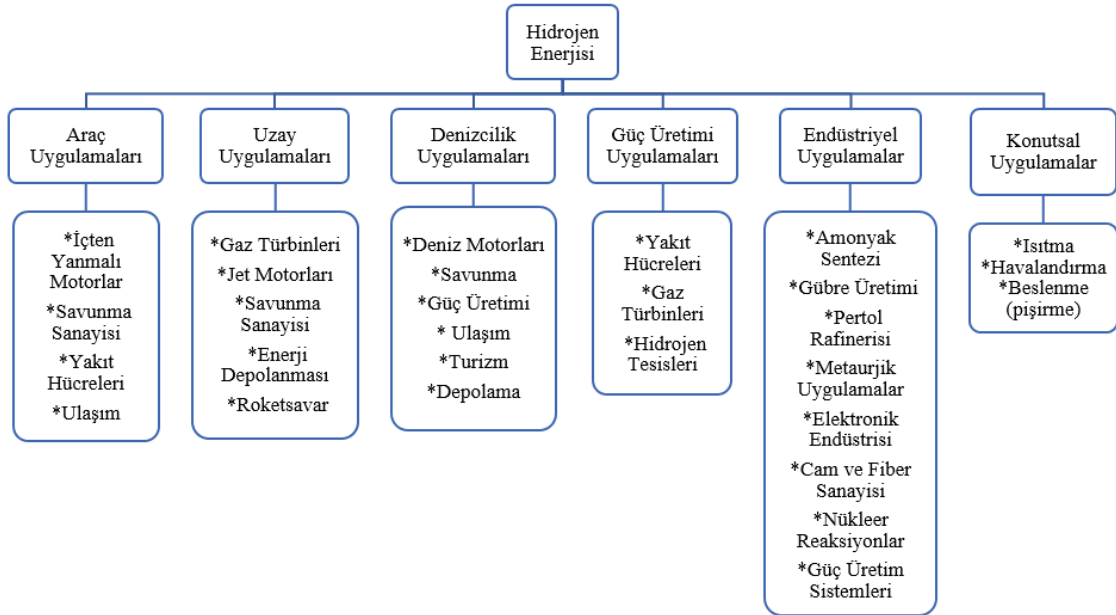
Enerji, tarımda ve endüstride verimi artırmak için gerekli temel bir emtiadır. Bir ülkenin enerji tüketimindeki artış, ekonomik ve sosyal gelişmişliğin bir göstergesidir. Sürekli büyüyen ekonomiler, yükselen yaşam standartları, artan insan nüfusu ve gelişen teknolojiye paralel olarak artan tüketim, enerjiyi insan yaşamındaki en temel ve stratejik unsur haline getirmiştir. Geleneksel enerji kaynaklarının sınırlı ve dünya üzerinde belirli coğrafi alanlarda toplanmış olması, geleneksel enerji kaynaklarının olumsuz çevresel etkileri ülkeleri yeni ve temiz enerji arayışına yönlendirmiştir. Özellikle 1960'lardan sonra ABD, Japonya ve Avrupa ülkeleri alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ile ilgili bilimsel çalışmalara ağırlık vermişlerdir [1], [2].

Hidrojen enerjisi de taşıdığı özellikler ve potansiyeli ve kullanım alanları itibariyle son yıllarda gelecek vadeden en önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak yer almış bulunmaktadır. Hidrojen (H_2) yıllar boyu temiz enerji taşıyıcısı olarak kabul görüp, bilimsel çalışmalara konu olmuştur. Özellikle 1970'lerde var olan petrol krizi ile birlikte hem durağan uygulamalarda hem hareketli uygulamalarda kullanımı açısından, fosil kaynaklardan elde edilen geleneksel hidrokarbonların yerini almaya başlamıştır. Hidrojenin yakın gelecekte sürdürülebilir enerji araştırma ve geliştirme çalışmalarında bir enerji taşıyıcısı olarak aktif yer alacağı öngörülmektedir [1], [3]-[5].

Hidrojen evrende en çok oranda bulunan elementtir. Hidrojen, renksiz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan bir gazdır. Benzine kıyasla ortamda daha çabuk yayılır, yanıcı ve patlayıcıdır. Hidrojen elementlerin en hafifi olup, birim hacim başına yoğunluğu havadan yaklaşık 14 kat daha düşüktür. Yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Evrende serbest H_2 formunda bulunmaz. Doğada birçok maddede bileşiklerde bulunmakla birlikte, hidrojen gezegenlerde doğalgaz, organik madde ya da suyun bileşeni olarak bulunur [6]. Hidrojen, alternatif enerji oluşu ve sera gazı emisyonlarını azaltma gibi enerji sektörünün temel olumsuzluklarına göre büyük avantajlara sahiptir. Birincil enerji kaynağı olan hidrojen, doğrudan enerji üretimi yeteneğine sahip olup, enerji üretimini kolaylaştırma eğilimindedir. Çünkü hidrojen, enerjisi gelecekte kullanılmak üzere

saklanabilir olup, yenilenebilir olmayan kaynaklardan enerji üretiminin doğurduğu sonuçları azaltabilmektedir. Hidrojenin yanıcı özelliği, yakın gelecekte otomobillerde yaygın olarak kullanımını mümkün kılmaktadır. Hidrojen, yakıt uygulamalarında birim kütle başına benzinden 2,6 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir [7].

Hidrojen ekonomisinin en önemli unsuru hidrojen üretimi ve bu üretimde tüketilen / harcanan enerji ile birlikte açığa çıkan CO₂ gazıdır. Günümüzde dünya enerji talebinin sadece % 2'sine eşdeğer olacak şekilde yaklaşık 40 Mt kapasitede ve yıllık üretim için yaklaşık elli milyar dolar tutarında bir pazar payı olan hidrojen, bir yakıt olmaktan ziyade, aynı zamanda birçok endüstri sektöründe kimyasal madde olarak kullanılmaktadır [8]. Hidrojen uygulamalarını teşvik eden projeler ve kamu destekleri ile birlikte özellikle sanayileşmiş ülkelerde yürütülen araştırma faaliyetleri hidrojenin üretimi, depolanması, dağıtımı ve kullanımı için yeni teknolojilerin geliştirilmesine yol açmıştır. Aynı zamanda hidrojen ekonomisindeki başarının temel bölümü, halkın bu teknoloji hakkında bilincinin artırılması ve güvenlik kültürünün oluşturulmasından geçmektedir. Enerji sektörüne hidrojen enerjisinin yerleştirilmesi, temel olarak yakıt üretim maliyetlerinden dolayı peyderpey gerçekleştirilmektedir [9]-[14]. Şekil 2.1'de hidrojen enerjisinin çeşitli kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Hidrojen enerjisinin uygulama alanları [15].

2.2. HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

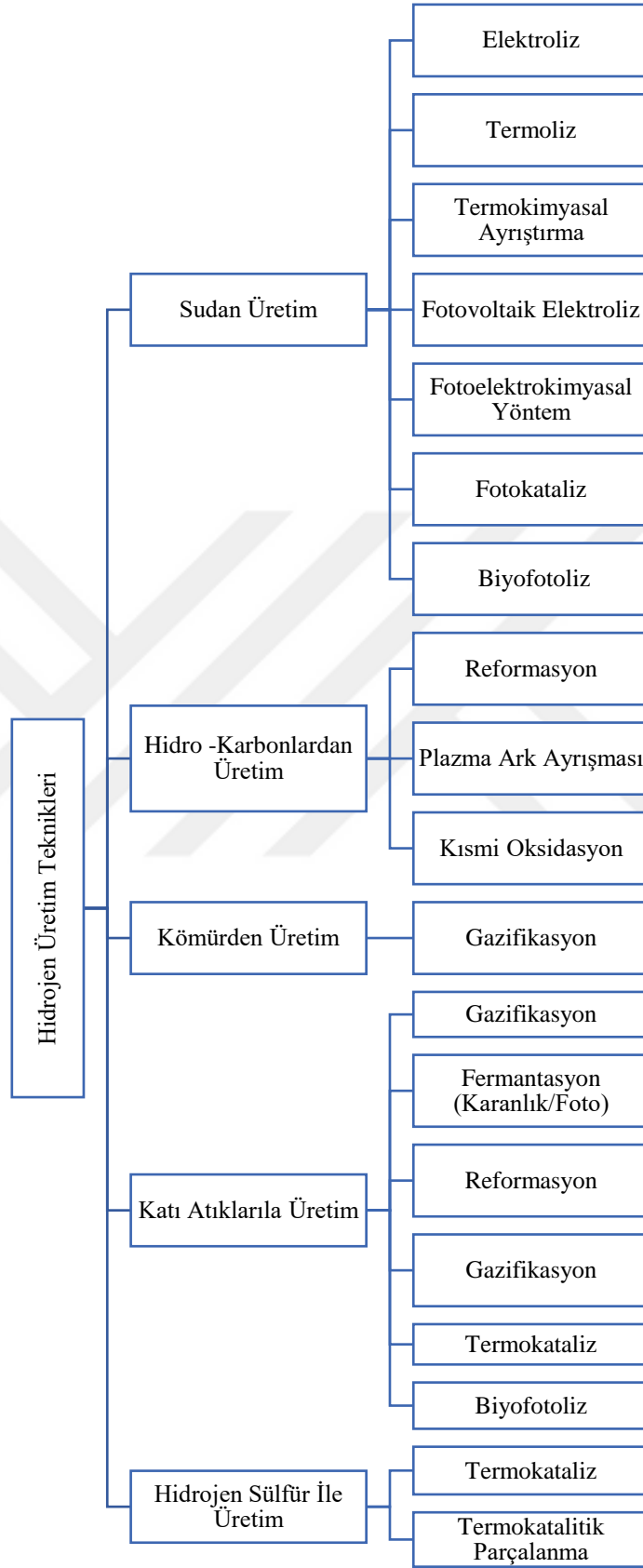
Hidrojen üretimi çevreye duyarlı bir süreç olup sürdürülebiliridir. Hidrojen gerek kimya endüstrisinde, gerekse enerji sektöründe kullanımını açısından farklı yöntemlerle üretilmektedir. Hidrojen üretim metotları öncelikle uygulama alanına, sonra kullanılan enerjiye ve üretimde gerekli olan kaynağa göre çeşitlilik arz etmektedir. Hidrojen üretimi için biokütle, su, fosil yakıtlar, çeşitli hidrokarbonlar ya da H₂S gibi kimyasalların parçalanma, dönüştürülme ya da ayrıştırılma işlemlerinde elektrik enerjisi, termal, fotonik ya da biyokimyasal enerji kullanılmaktadır. Gerekli olan bu enerji kaynakları kömür, doğalgaz ve benzin gibi fosil yakıtlar ile nükleer güç, jeotermal, hidroelektrik, biokütle, güneş ve rüzgâr gibi kaynaklar olabilir. Şekil 2.2’de hidrojen üretim teknikleri şematik olarak ifade edilmiştir.

2.2.1. Elektroliz

Elektroliz yöntemi, özellikle endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan ve yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen (O₂) üretiminin gerçekleştirildiği yöntemdir. Temel olarak, harici bir elektrik akımı yardımıyla elektrolit [su + KOH (potasyum hidroksit), NaOH (sodyum hidroksit)] içinde çözülmüş kimyasal bileşenlerin (H₂, O₂) ayrılma işlemidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına uyarlanabilen bir yöntem olduğu için umut vadedicidir. Genel olarak çalışma koşulları, kullanılan malzeme ve teknolojik yapısına göre üç çeşit elektroliz yöntemi vardır: alkali, polimer membran ve katı oksit [16], [17].

2.2.2. Plazma Ark Ayrışması

Plazma maddenin, elektronun atom ya da molekülünden ayrılmış ve iyonize olmuş halidir. Plazmanın, elektrik yüklü parçacıkların varlığı nedeniyle, yüksek gerilimli elektrik akımı için ortam oluşturma potansiyeli vardır. Plazma ark ayrışması yönteminde doğalgaz, termal plazma aktivitesinin neticesinde hidrojen ve karbona parçalanır. Karbon, termal plazma aktivitesi sonucu en altta katı formda kalırken, hidrojen gaz fazında toplanır [18].



Şekil 2.2. Hidrojen üretim teknikleri [1], [17].

2.2.3. Suyun Termolizi

Suyun termolizi işlemi, suyun yüksek sıcaklıkta bileşenlerine ayrışması işlemidir. Su yaklaşık 2500 °C'den yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden bileşenlerine ayrışır. Ancak özellikle membran malzemelerinin yapısı yüksek sıcaklığa dayanım açısından mümkün olmadığı için, çeşitli katalizörler kullanılarak ayrışma sıcaklığının azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır [17], [19].

2.2.4. Termokimyasal Su Ayrışması

Termokimyasal su ayrışması, katalizör kullanmayı gerektirmeyen bir yöntem olması itibarıyla avantajlıdır. Termokimyasal dönüşüme tabi tutulan tüm kimyasallar geri dönüşebilir. O₂ ve H₂'nin ayrışması için membran kullanılmaz, reaksiyon sıcaklığı 600 K – 1200 K arasında olup, düşük elektrik ihtiyacı duymaktadır [17], [18].

2.2.5. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü, Gazifikasyon, Biyoyakıt Reformasyonu

H₂ üretmek için biokütle kullanılırken, nem oranı kurutma ya da süperkritik buhar gazlaştırması ile belli bir seviyede tutulmalıdır. Gazifikasyon işleminde sabit yataklı, hareketli yataklı ve akışkan yataklı türler kullanılabilir. Sıvı biyoyakıtlardan H₂ üretimi termokimyasal süreçler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir [17], [19].

2.2.6. Fotovoltaik Elektroliz, Fotokataliz, Fotoelektrokimyasal Metot

Fotovoltaik elektrolizi en pahalı hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Fotokataliz yöntemi ise foton tarafından taşınan enerjinin kimyasal enerjiye dönüşmesi olayıdır. Fotokatalizöre çarpan foton, elektron-delik çifti oluşturarak, elde edilen elektrik yükü ile su bileşenlerine ayrılır. Fotoelektrokimyasal yöntemde güneş enerjisi elektrokimyasal prosesleri ile enerji taşıyıcısına dönüştürülür [18].

2.2.7. Karanlık Fermantasyon

Karanlık fermantasyon, ışık yokluğunda organik maddede depo edilen biyokimyasal enerjinin diğer enerji formlarına dönüşümüdür. En önemli avantajı, organik atıklardan H₂ üretebilmektir. Böylece organik atıkların kirletme potansiyeli tehlikesini azaltılmış olur. Özellikle atık su arıtma tesislerine entegre edilebilmektedir [17], [18].

2.2.8. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz

700 °C – 1000 °C sıcaklık aralığındaki su buharının hidrojene ve oksijene ayrılmasıdır. Bu yöntem elektrik kullanımı açısından geleneksel elektrolize göre verimli bir yöntemdir.

2.2.9. Hibrit Termokimyasal Döngüler

Termokimyasal su ayrılmasına göre daha düşük sıcaklıklarda çalışır. Sürdürülebilir termal enerji kaynağı olarak endüstriyel atık ısı, yoğunlaştırılmış güneş ısı, evsel atıkların yakılması ile açığa çıkan ısı veya jeotermal ısı kullanılabilir [18].

2.2.10. Kömürün Gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması yöntemi, mevcut hidrojen üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında, hidrojen üretimi için uygun yöntemlerden biridir. Gazlaştırma yönteminde kömür, buhar ve O₂ ile yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe kısmen okside olur ve H₂, CO, CO₂ ve buhar elde edilir. Kömürün gazlaştırılması, doğalgaz reformasyonuna göre daha maliyetlidir [17], [18].

2.2.11. Fosil Yakıt Reformasyonu

Fosil yakıt reformasyonunda, buhar reformasyonu, ototermal reformasyon ve kısmi oksidasyon olarak üç farklı üretim teknolojisi bulunmaktadır. Reformasyon sürecinde H₂'ye ilave olarak CO ve CO₂'de açığa çıkar. Buhar reformasyonu, diğer iki yöntemden farklı olarak ek ısı kaynağına ihtiyaç duyar. Kısmi oksidasyonda ise hidrokarbonlar oksijen ile kısmen okside olur ve katalizör gerekmez [18], [19].

2.2.12. Fotoelektroliz

Fotoelektrolizde hem foton hem de elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür ve hidrojen üretimi gerçekleşir. Fotoelektrik bir sistemin performansı ise foton emici malzemenin kristal yapısına, yüzey özelliklerine, korozyon direncine ve reaktivitesine bağlıdır [17]-[19].

Üretim yöntemlerinin enerji ve gerekli hammaddeye göre genel tanıtımı ve kısa açıklaması ise Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Temiz, sürdürülebilir ve maliyet açısından uygun olan şekilde hidrojen üretim süreçlerinin geliştirilmesi, gelecekteki hidrojen ekonomisinin anahtarıdır.

Çizelge 2.1. Malzeme ve enerji kaynağına göre hidrojen üretim yöntemleri [8].

Yöntem	Kullanılan Enerji Kaynağı	Malzeme	Açıklama
Elektroliz	Elektrik Enerjisi	Su	Elektrokimyasal reaksiyonlarla, elektrik akımı uygulanması sonucu suyun O ₂ ve H ₂ 'ye ayrışması.
Termokimyasal İşlemler -Suyun Ayrışması	Termal Enerji	Su	Çevrimsel kimyasal reaksiyonlar ile su moleküllerinin parçalanması.
Termoliz	Termal Enerji	Su	Su buharının yaklaşık 2500 K'de termal ayrışması.
Fotovoltaik Elektrolizi	Fotonik Enerji	Su	Elektroliz için gerekli elektrik enerjisinin fotovoltaik panelleri ile karşılanması sonucu gerçekleşen suyun parçalanması işlemi.
Fotokataliz	Fotonik Enerji	Su	Suyun fotokataliz ile üretilen elektron-delik çifti kullanılarak hidrojene ayrışması.
Fotoelektrokimyasal	Fotonik Enerji	Su	Suyun elektrolizi prosesinde bir hibrid hücre tarafından fotovoltaik elektrik üretmesi.
Bio-Fotoliz	Fotonik Enerji	Su	Siyanobakterilere dayalı biyolojik sistemler ile kontrollü bir şekilde hidrojen üretilmesi.
Enzimatik	Biyokimyasal Enerji	Su	Gerekli enerjinin polisakaritlerin kullanımıyla üretilmesi.
Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz	Elektrik ve Termal Enerji	Su	Elektrik enerjisi ve termal güç kullanılarak katı oksit elektroliz hücresinde suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması.
Hibrit Termokimyasal Döngüler	Elektrik ve Termal Enerji	Su	Termal enerji ve elektrik enerjisi kullanılarak suyun ayrışması için gerekli kimyasal reaksiyonların sürdürülmesi.
Kömürün Gazlaştırılması	Elektrik ve Termal Enerji	Su	Kömürün singaza ve devamında H ₂ ve CO ₂ 'ye dönüşümü.
Fotoelektroliz	Elektrik ve Fotonik Enerji	Su	Suyun elektrolizi için foto elektrotlar ve elektrik enerjisinin kullanımı.
Fosil Yakıt Reformasyonu	Elektrik ve Termal Enerji	Fosil Yakıtlar	Fosil yakıtların reformasyon ile H ₂ ve CO ₂ 'ye dönüşümü.

Çizelge 2.2. (devam). Malzeme ve enerji kaynağına göre hidrojen üretim yöntemleri [8].

Plazma Ark Ayrışması	Elektrik Enerjisi	Fosil Yakıtlar	Doğalgaz ya da fuel oil gibi hidrokarbonların önce plazma – ark prosesi ile hidrojen ve saf karbona ayrılması.
Karanlık Fermantasyon	Biyokimyasal Enerji	Biyokütle	Işığın olmadığı ortamda biyolojik sistemlerin H ₂ üretimi için kullanılması.
Termofilik Sindirim	Biyokimyasal ve Termal Enerji	Biyokütle	Düşük mertebeli ısı için termal enerji tarafında desteklenen biyokütle sindiriminin kullanılması.
Termokataliz – Biyokütle	Termal Enerji	Biyokütle	Termo-katalitik biyokütlenin hidrojene dönüşümü.
Gazifikasyon	Termal Enerji	Biyokütle	Biyokütleden singaz dönüşümü ile H ₂ açığa çıkması.
Reformasyon	Termal Enerji	Biyoyakıt	Sıvı biyoyakıtların hidrojene dönüşümü.
Biyofotoliz	Fotonik ve Biyokimyasal Enerji	Biyokütle ve Su	H ₂ üretimi için biyolojik sistemlerin kullanılması.
Fotofermantasyon	Fotonik ve Biyokimyasal Enerji	Biyokütle	Işık altında fermantasyon prosesinin gerçekleşmesi.
Yapay Fotosentez	Fotonik ve Biyokimyasal Enerji	Biyokütle ve Su	Kimyasal olarak tasarlanmış yapay sistemler ile H ₂ üretimi.
Termokimyasal İşlemler - H ₂ S ayrışması	Termal Enerji	Hidrojen Sülfid (H ₂ S)	Çevrim reaksiyonları yardımıyla H ₂ S'in parçalanması.
Termokataliz - H ₂ S parçalanması	Termal Enerji	Hidrojen Sülfid (H ₂ S)	Denizlerden çıkartılan ya da endüstriyel işlemlerden elde edilen H ₂ S'in termokatalitik olarak parçalanması.
Termo-Katalitik Fosil Yakıt Parçalanması	Elektrik ve Termal Enerji	Fosil Yakıtlar	Fosil hidrokarbonların H ₂ ve CO ₂ 'ye dönüşümü için termokatalitik proseslerin kullanımı.
Radyoliz	-	Kullanılmış Nükleer Yakıt	Yüksek radyasyon ortamında radyolojik olarak H ₂ üretilmesi.

2.3. ELEKTROLİZ TEKNOLOJİLERİ

Hidrojenin yüksek saflıkla elde edilmesinin en iyi yolu suyun elektrolizi yöntemidir. Suyun elektrolizi basit, verimli düşük bakım gereksinimine sahip ve kolay kontrol edilebilen bir teknolojidir. Suyun elektrolizi ayrıca fotovoltaiik ya da rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile kombine kullanıma çok uygundur. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminin çeşitli teknolojileri bulunmaktadır [16], [20], [21].

En yaygın olan teknolojiler ise;

- Alkali Suyun Elektrolizi
- Proton Değişim Membran Elektroliz
- Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz

Bu teknolojiler temel olarak, oksijen ve özellikle yüksek saflıkta hidrojen gazı üretimi için yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından oluşur. Her bir teknolojiye iki elektrot ve iyon transferinin gerçekleştirildiği elektrolit bulunmaktadır [1]. Katı oksit elektrolizörler halen gelişme aşamasındadır, alkali elektroliz ve proton değişim membran elektrolizi ise ticari amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari alkali ve proton değişim membran elektrolizörleri tipik olarak 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalıştırılırken, katı oksit elektrolizörler 800 °C - 1000 °C aralığındaki sıcaklıklarda buhar fazındaki su ile çalışırlar [22]. Yüksek işletme sıcaklığının avantajı, hidrojen üretimi için elektrik enerjisi talebinin önemli ölçüde azalmasıdır [23].

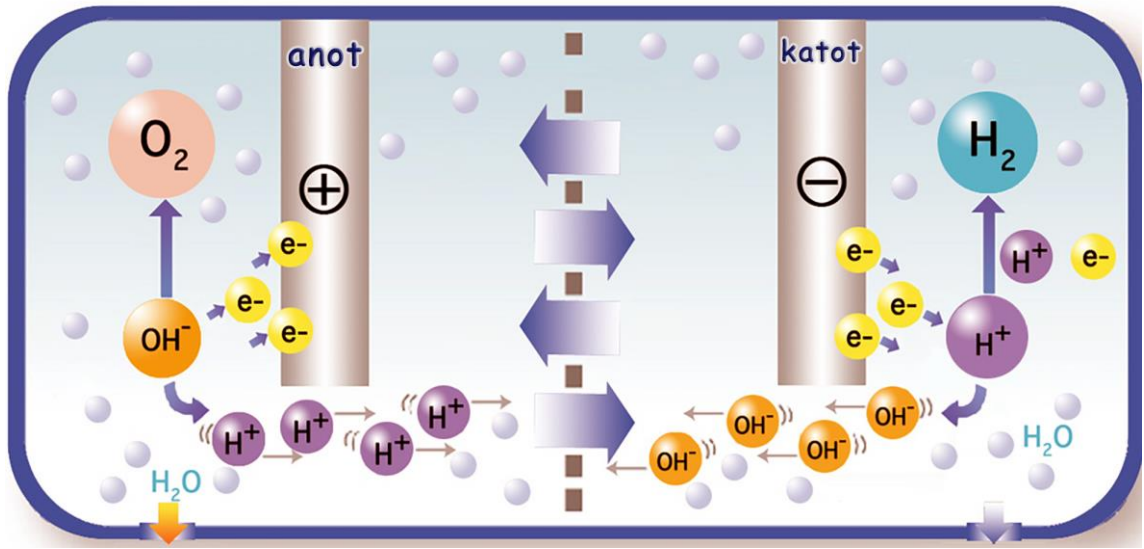
Elektroliz için verim ve akım yoğunluğu en önemli kavramlardır. Elektrolizin verimi reaksiyonu sürdürecekt ideal ve gerçek enerjilere bağlıdır. Katalizötler akım yoğunluğunu ve elektroliz reaksiyonlarını artırmak için kullanılır. Platinyum, elektrotların yüzeyine uygulanan en yaygın kullanılan heterojen katalizördür. Homojen katalizörler ise elektroliz sırasında da kullanılabilir. Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre daha ucuz olduğu bilinmektedir. Elektrolizörler suyun saflığına karşı oldukça hassas oldukları için, elektroliz süreci öncesi minerallerden arındırmanın uygulanması gerekir [24].

2.3.1. Alkali Suyun Elektrolizi

Alkali suyun elektrolizi teknolojisi 1890'lı yıllara dayanmaktadır ve ilk ticari alkali elektrolizörün 1902 yılında kurulup, Nicholson ve Carlisle tarafından geliştirilmiştir [25], [26]. Alkali elektroliz teknolojisi dayanıklılık, emniyet ve güvenlik açısından

kendini ispat etmiş bir teknoloji olup ve hidrojen üretiminde en köklü, en yaygın ticari teknolojidir. Ayrıca alkali elektrolizörlerin ortalama 15 yıl gibi ticari ömre sahip oldukları bilinmektedir [27], [28].

Bir alkali su elektroliz hücresinin çalışma prensibi Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Hücre, gaz geçirmez bir membran ile ayrılmış iki elektrottan oluşur. Elektrotlar, iyonik iletkenliğini en üst düzeye çıkarmak için ağırlıkça %25 - 30'luk bir oranda yüksek konsantre KOH / NaOH ile su karışımı olan bir sıvı elektrolitin içine batırılır. Tipik çalışma sıcaklıkları 65 °C ile 100 °C arasında değişmektedir [29].



Şekil 2.3. Alkali suyun elektrolizi hücresinin çalışma prensibi.

Alkali elektrolizlerin genel olarak çalışma verimleri % 47 - 82 arasındadır [30]. Alkali elektrolizde katot olarak en yaygın platinyum kaplamalı nikel kullanılırken, anot olarak ise mangan, tungsten ya da rutenyum gibi metal oksit kaplamalı nikel ya da bakır tercih edilir. Genel olarak elektrolit çözelti için ise KOH veya NaOH kullanılır. Sıvı elektrolit reaksiyon boyunca tükenmez ancak hidrojen üretimi boyunca oluşan diğer sistem kayıpları için yenilenmelidir [2].

Alkali elektrolitin ana ve belirgin dezavantajı aşındırıcı özelliğidir. Ohmik rezistansı en aza indirmek ve performansı artırmak için genel olarak çözelti yoğunluğu kütlece % 25 - % 30 arası tercih edilir. Kütle dengesi ve termodinamik özellikler ise reaksiyon stokiometrisine bağlıdır. Elektrotlar arasında genel olarak elektrotlardan açığa çıkan gazın karışmasını önlemek için bir membran yerleştirilir. Alkali elektrolizde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar Denklem (2.1), Denklem (2.2) ve Denklem (2.3) ile

belirtilmiştir.

Anot Yarı Denklemi:



Katot Yarı Denklemi:



Toplam Reaksiyon:



Katot, dış devreden elektron alır ve indirgenmeyi sağlarken, anot dış devreye elektron verir ve yükseltgenme olur.

2.3.1.1. Alkali Elektrolizör

Membran:

Membranın amacı, üretilen H₂ ve O₂ gazlarının rekombinasyonunu önlemek için hücre bölmesinde ayrı ayrı tutulmasını sağlamaktır. Membranlar için temel kriterler şu şekilde sıralanabilir:

- Hidroksit iyonları (OH⁻) ve su (H₂O) için geçirgen olmalı.
- Gazlar için geçirimsiz olmalı.
- Elektroliz ortamına mekanik ve kimyasal direnç göstermeli.
- Düşük ohmik dirence sahip olmalı.

Membranlar elektrolite göre daha yüksek iyonik direnç gösterirler. Membran üzerindeki potansiyel düşüşü en aza indirmek için, membran mümkün olduğunca ince tercih edilmelidir. Ancak, membranın kalınlığının azalması ve mekanik stabilitesi arasında ters orantı vardır. Alkali elektrolizörlerde ilk olarak membranlar yüksek toksisiteli olan ve bu nedenle kullanımı yasaklanan asbestten yapılmıştır.

Yeni nesil alkali elektrolizörlerde ise, mikro gözenekli polimerlere veya polifenilen sülfid ve polisülfon bağlı ZrO₂ gibi seramikler üzerine dayanan kompozit malzemeler membran olarak kullanılmaya başlanmıştır [30]-[32].

Elektrotlar:

Membranın ayırdığı her iki elektrokimyasal hücrede yer alan iki elektrot olan anot ve katot elektrotları hem kararlı hem de yüzeylerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon için iyi bir katalizör olmalıdır. Platin, alkali ortamda kararlıdır ve özellikle hidrojen oluşumunda elektroliz için en iyi elektrokatalizör olduğu bilinmektedir.

Soy metal olmayan elementlerden olan nikel, kararlı olması sebebiyle elektrot olarak kullanılmaktadır. Nikel ayrıca hidrojen ve oksijen oluşumu için nispeten iyi bir katalizördür. Bu nedenle nikel veya nikel kaplamalı yüzeye sahip malzemeler, alkali elektroliz sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılan temel malzemedir [34], [35].

Elektrolit:

Asitlerle karşılaştırıldığında iyi iletkenliğe sahip olması ve diğer bazlara kıyasla daha az korozif özellik göstermesi nedeniyle KOH elektroliz sistemleri için en yaygın kullanılan elektrolittir. KOH elektrolitinin iletkenliği sıcaklık ve konsantrasyona bağlıdır. Bir elektroliz sisteminde elektrolit direncini en aza indirmek için, çalışma sıcaklığında en yüksek iletkenliği veren konsantrasyon değerinin bulunması esastır. Özellikle elektrotlar ve membranın ömrünü uzatmak için elektrolizörlerin KOH konsantrasyonu ve sıcaklıklarının optimum olduğu yerden biraz daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılması gerekmektedir [36].

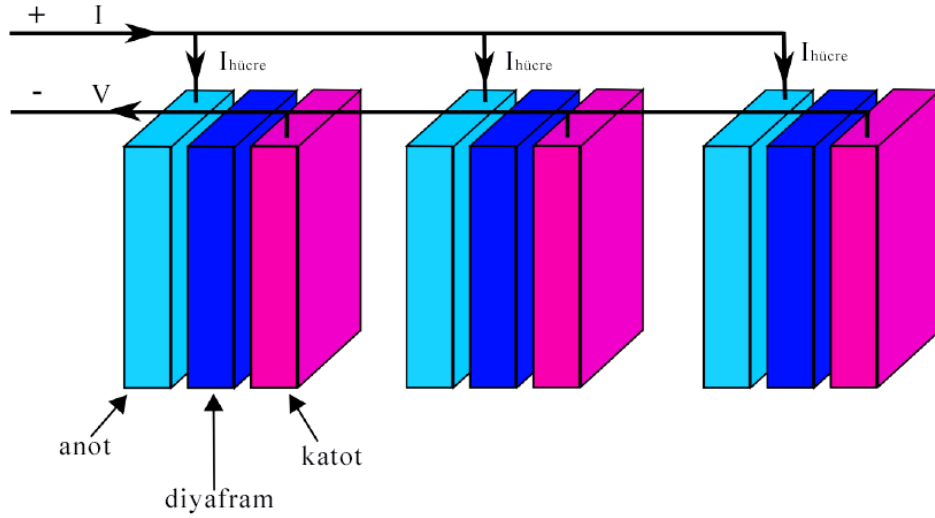
Hücre Konfigürasyonu - Bipolar ve Monopolar:

Endüstriyel elektrolizörler, paralel veya seri bağlı birden fazla elektroliz hücresinden oluşur. Yaygın olarak bilinen iki ana elektroliz konfigürasyonu vardır: monopolar ve bipolar. Hem bipolar hem de monopolar konfigürasyonda, hücre aşırı gerilimini azaltmak için elektrotlar ve membran arasındaki boşluğu en aza indirmek önemlidir.

Monopolar elektrolizörler yaklaşık 1,9 – 2,5 V'luk düşük voltajlı bir elektrik kaynağı ve hidrojen üretim aralığına bağlı olarak birkaç bin ampere ulaşabilen çok yüksek akımlar gerektirir. Monopolar elektrolizörlerde olanlar hücre iç ohmik direncindeki farklılıklardan dolayı her hücre boyunca düzgün olmayan bir akım dağılımına sahiptir. Monopolar konfigürasyon tamamen modülerdir ve bir hücrenin bakım ve onarım çalışmalarını yürütürken diğerleri normal çalışmaya devam eder.

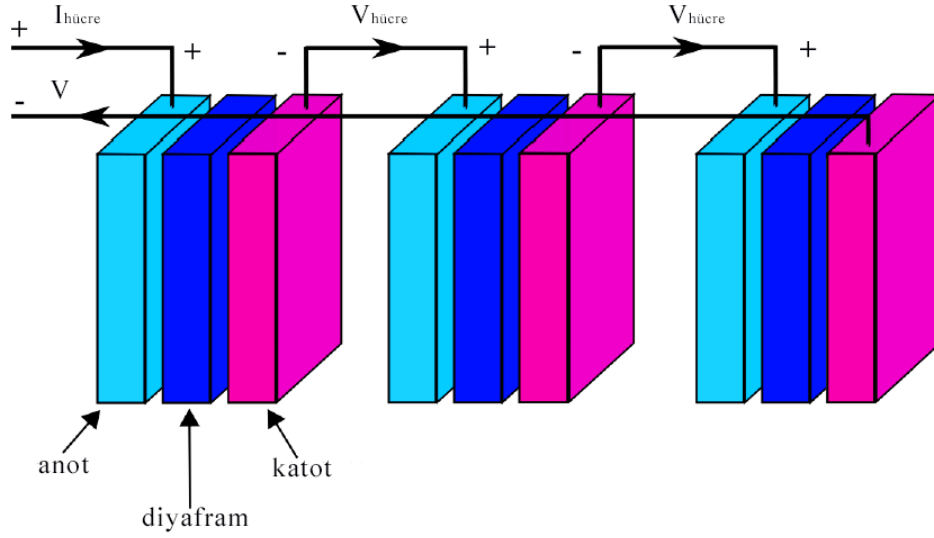
Monopolar elektrolizörde, her bir elektrot dıştan gelen bir akımla beslenir ve tek

kutupludur. Monopolar elektrolizörde hücreler paralel bağlanır. Depodaki voltaj, elektrolizördeki elektrot çifti sayısına bakılmaksızın herhangi bir tek hücredeki voltajla aynıdır [37]. Şekil 2.4'te monopolar elektrolizör konfigürasyonu gösterilmektedir. Monopolar elektrolizörler nispeten ucuz parçalardan oluşan basit ve sağlam bir yapıya sahiptir. Her bir hücre, bakım için kolayca izole edilir. Monopolar elektrolizörlerin temel dezavantajı, geniş yüzey alanlarından dolayı daha fazla yer gerektirirler ve ısı kaybı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda çalışamazlar.



Şekil 2.4. Monopolar elektrolizör konfigürasyonu.

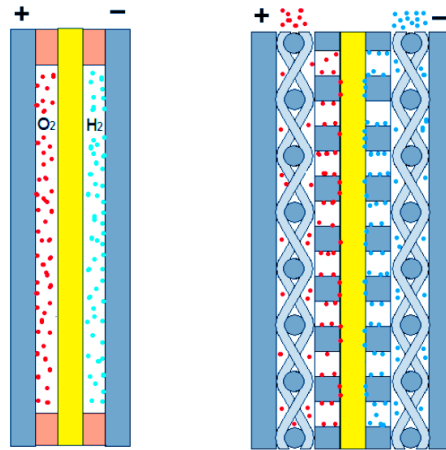
Şekil 2.5'te bipolar elektrolizör konfigürasyonu gösterilmektedir. Bir bipolar elektrolizörde, her bir elektrot bir tarafta anot ve bir tarafta katot şeklindedir. Böylece her iki komşu elektrot da bir birim hücre oluşturur. Hücreler seri olarak bağlanır ve yalnızca son elektrotlar akım ile beslenir. Bipolar elektrolizörler, monopolar olanlara göre hücre başına daha büyük akım yoğunluğu elde eder. Bipolar elektrolizörler daha kompakt ve genellikle daha verimli olup, endüstriyel uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluklarında ve daha yüksek basınç ve sıcaklık değerlerinde çalışabilirler. Bipolar elektrolizörlerin, seri olarak birleştirilmesi ve sızdırmaz hale getirilmesi nedeniyle daha karmaşık bir konfigürasyona sahiptir, ancak kompakt tasarımı, alanı azaltmaya imkân tanır [38], [39]. Bipolar elektrolizörlerin voltaj seviyeleri, seri bağlanmış hücrelerin sayısına bağlıdır. 1,7 - 1,9 V arasındaki hücre voltajlarından birkaç yüz volta erişebilirler. Bipolar elektrolizörde, aynı hidrojen üretim hızı için gereken akım, monopolar elektrolizörlerden çok daha düşüktür. Bipolar elektrolizörlerde bakım, onarım gibi durumlarda üretim işlemi durdurulmalı ve genel olarak tüm modül değiştirilmelidir [30].



Şekil 2.5. Bipolar elektrolizör konfigürasyonu.

Sıfır boşluklu ve sıfır olmayan boşluk tasarımı:

Elektrotlar ve membran, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sıfır boşluklu olan ve sıfır boşluklu olmayan konfigürasyon olmak üzere iki şekilde monte edilebilir. Sıfır olmayan boşluk yapısında elektrotlar membrandan birkaç milimetre uzaklığa yerleştirilir. Üretilen gazlar, elektrotlar ve membran arasındaki boşluğa doğru sürüklenir. Bu durum, elektroliz sırasında elektrot ve membran arasındaki elektrolitin, gaz kabarcıklarıyla doldurulması ve ohmik kaybın büyük bir artışa neden olacağı anlamına gelmektedir.



Şekil 2.6. Alkali elektrolizörde sıfır ve sıfır olmayan boşluklu konfigürasyon.

Sıfır boşluk yapısı bu sorunu en aza indirmek için tasarlanmıştır. Sıfır boşluk yapısı için membran ve elektrotlar sıkıca doludur. Elektrotlar deliklidir, bu nedenle elektrolit ve gazlar elektrot / membran ara yüzünden uzaklaşıp elektrotların arkasında oluşmaktadır [40].

2.3.1.2. Endüstriyel Alkali Elektrolizörler

Alkali elektrolizörlerin modüler olarak kurulabilmesi, ihtiyaca göre düşük ya da yüksek kapasiteli olarak kurulumlarını mümkün kılmaktadır. Büyük ölçekli sistemler atmosferik basınçta çalışırken, orta ve küçük ölçekli sistemlerin hatta 30 bar'a dayanan basınçlı çalışma üniteleri de piyasada mevcuttur. Gelişmiş alkali elektrolizörler büyük ölçekli hidrojen üretimi için en uygun endüstriyel teknolojidir. Çizelge 2.2'de dünya elektrolizör sektöründe yer alan üretici firmalar, ürünleri ve performans verileri yer almaktadır.

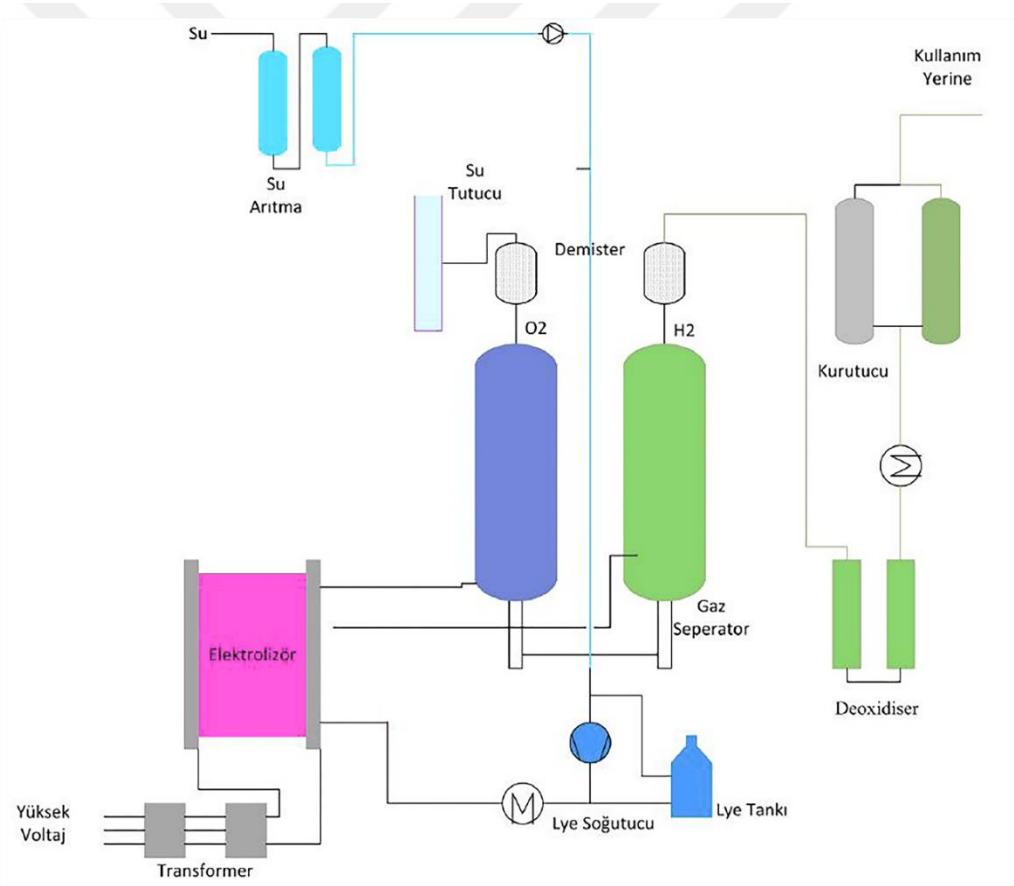
Çizelge 2.3. Dünya elektrolizör sektöründe yer alan üretici ülkelerin ürünleri ve performans verileri [30].

Üretici Ülke	Teknoloji	Üretim Miktarı (Nm ³ /h)	Enerji Tüketimi (kWh/Nm ³)	Verim
İsviçre	Bipolar	1 - 100	6,7 - 4,87	52,8 - 72,7
USA	Monopolar	0,4 - 4,6	5,43 - 5	65,2 - 70,8
Almanya	Bipolar	3 - 330	4,3 - 4,6	76,9 - 82,3
Almanya	Bipolar	100 - 760	4,65 - 4,3	76,1 - 82,3
İtalya	Bipolar	0,6 - 21,3	6 - 5,1	59 - 69,8
Norveç	Bipolar	10 - 500	4,3	82,3
Kanada	Bipolar	10 - 60	5,4 - 5,2	65,5 - 68,1
Danimarka	Bipolar	0,66 - 42,62	5,45 - 5	64,9 - 70,8
İtalya	Bipolar	0,4 - 80	7,5 - 4,71	47,2 - 75,2
İsviçre	Bipolar	110 - 760	4,65 - 4,3	76,1 - 82,5
Almanya	Bipolar	5 - 250	-	-
İtalya	Bipolar	0,4 - 16	7,5	50,6 - 70,8
Fransa	Monopolar	1 - 5	5	70,8
USA	Bipolar	2,8 - 56	-	-

Alkali elektroliz yöntemi kömürün gazifikasyonu ya da buhar reformasyonu gibi yöntemlerle kıyaslandığında esneklik, yüksek saflık ve ulaşılabilirlik açısından avantaja sahiptir. Bu avantajlara rağmen, alkali elektroliz ile hidrojen üretiminin kurulum, işletme maliyetleri ve veriminin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Alkali elektrolizörde üretim oranı, potansiyel olarak yanıcı gaz karışımlarının oluşmasına neden olabilecek koşullarda çalıştırılmasını önlemek için nominal aralığın % 25 - 100'ü ile sınırlıdır. İzin verilen maksimum akım yoğunluğu yaklaşık $0,4 \text{ A / cm}^2$ 'dir. Bazı prototipler $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye erişebilirken, çalışma aralığı modeline bağlı olarak tipik olarak $5 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındadır [41]-[43].

Atmosferik basınçta çalışan modellerin dışında 448 bar'a kadar çalışılan modeller mevcuttur. Ancak maksimum elektroliz basıncı genellikle 25 - 30 bar'a yakındır. Hidrojen ve oksijenin saflık dereceleri, yardımcı arıtma ekipmanı olmaksızın sırasıyla 99,7 - 99,9 hacimsel yüzdeye ulaşabilir. Öte yandan elektrolizörü besleyen su, elektrotları korumak ve güvenli bir şekilde çalışmak için elektriksel iletkenliği $5 \mu\text{S/cm}$ 'nin altında olmak üzere önemli ölçüde saf olmalıdır. Şekil 2.7'de alkali elektroliz sistem konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Alkali elektroliz sistemi konfigürasyonu.

Özellikle son yıllarda alkali elektroliz tekniği ile ilgili önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bir yandan elektrolizörlerin verimliliği, elektrik tüketimiyle ilişkili işletme maliyetlerini azaltmak amacıyla geliştirilirken; diğer yandan, yatırım maliyetlerini azaltmak için akım

yoğunlukları arttırılmıştır. Yatırım maliyetleri elektroliz hücrelerinin yüzey alanı ile hemen hemen orantılıdır [44]-[48].

Alkali elektrolizlerin teknolojik olarak iyileştirilmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalar şunlardır:

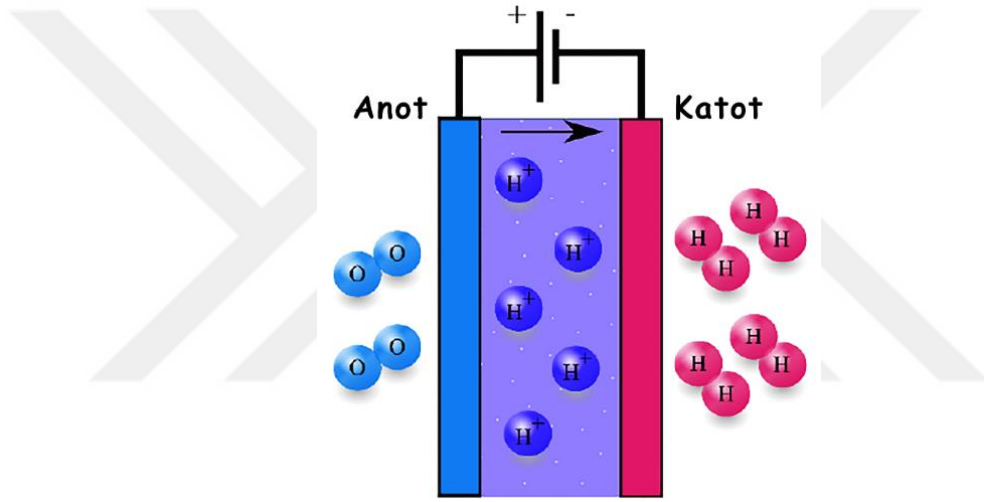
1. Ohmik kayıpları azaltmak ve daha yüksek akım yoğunluklarıyla çalışmak için elektrotlar arasındaki boşluğun en aza indirgenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak elektrotlar arasında 1 mm'nin altındaki mesafeler kullanılır (sıfır boşluk konfigürasyonu). Bazı üreticiler tarafından, hücreleri elektrotlar ve membranı tek bir eleman olarak imal ederek gerçek bir sıfır boşluk elde edilmektedir [30].
2. Membran malzemesi olarak asbest yerine yeni gelişmiş malzemeler geliştirilmiştir. Bu bağlamda, iyon değişim inorganik zarlarının kullanımı yaygınlaşmıştır. Bunlara polimerlerle empenye edilen antimon poliasit bazlı membranlar örnek verilebilir. Bir polisülfon matrisi ve zirfondan (ZrO_2) oluşan gözenekli bir kompozit, polifenil sülfür esaslı ayırıcılar [46].
3. Yüksek sıcaklıkta alkali su elektrolizatörlerin üretimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. 150 °C'ye kadar çalışma sıcaklıkları, elektrolit iletkenliğini artırır ve elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini geliştirir.
4. Elektrot aşırı gerilimini azaltmak için gelişmiş elektrokatalitik materyallerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Özellikle oksidasyon yarı reaksiyonu en zorlayıcıdır. Bu elektrot için kobalt oksitler düşünülmektedir [30].
5. Yatırım masraflarının üretim kapasitesine bağlı olarak 1000 - 5000 \$ / kW aralığında olduğu tahmin edilmektedir [49]. Yüksek basınçlı çalışma, kabarcıkların büzülmesine bağlı olarak elektrolit içindeki gaz kabarcıklarının neden olduğu iyonik direnci azaltabilir ve üretimden sonra hidrojenin sıkıştırılması maliyetini düşürebileceğine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [23].

2.3.2. Proton Değişim Membran Elektroliz

Katı polimer elektrolit konseptine dayalı ilk su elektrolizörü 1960'larda General Electric tarafından geliştirilinceye kadar yaygın olarak alkali elektrolizörler kullanıldı. Proton Değişim Membran (PEM) elektrolizörü, saf su ile beslenen ve alkali elektrolizde

kullanılan alkali elektrotlara göre daha güvenli olan iki elektrotlu bir elektrolizördür. Elektrolitin proton (H^+) iletkenliği sıcaklık arttıkça artar, ancak membranın bozulmaması için ortam basıncında sıcaklık 373 K ile sınırlıdır [47]-[49]. Kullanılan elektrotlar anot için genellikle titanyum, katot için grafitir. Elektrotlar platinyum ya da iridyum / rutenyum katalizör ile kaplanır.

Denklem (2.4) ve Denklem (2.5)'te görüldüğü gibi, anotta oksijen ve proton üretilir, protonlar elektrik alanının etkisiyle elektrolit içinden göç ederler ve katotta hidrojene dönüşür. Elektrotlar, gaz geçişini mümkün kılmak için geçirgen yapıdadır. Membran ise atmosferlerin ayrı olmasına olanak sağlar. Bu nedenle Şekil 2.8'de görüldüğü gibi oksijen anottan, hidrojen katottan dışarı akar.

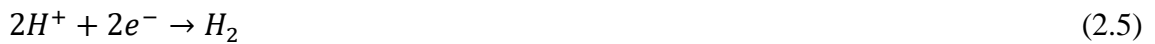


Şekil 2.8. Proton değişim membran elektrolizin çalışma prensibi.

Anot Yarı Denklemi:



Katot Yarı Denklemi:



Toplam Reaksiyon:



Polimer elektroliz membran olarak kullanılan Nafion yüksek proton iletkenliği ve düşük gaz geçirgenliği sağlayarak kompakt sistem tasarımı ve yüksek basınçlı operasyonlarda iyi sonuç vermektedir. Küçük membran kalınlığı (~20 - 300 μm) katı polimer elektrolitin avantajlarından biridir.

PEM elektrolizörleri yüksek akım yoğunluğu kapasitesinde çalışabildikleri için işletme maliyeti düşüktür [50]. Ayrıca elektrokimyasal hücre içerisinde dolaşan korozif etkiye sahip bir elektrolitin olmaması sistemin alkali elektrolize göre daha güvenli olmasını sağlar [51]. PEM elektrolizör yığınlarnın büyüklüğü genel olarak 0,2 Nm^3/sa - 30 Nm^3/sa arasındadır. Üretilen hidrojenin ise basıncı atmosfer basıncından 3 Mpa'a kadardır. Özgül g tknetimi ise 5,8 - 7,3 kWhNm^3 'tir [47], [51]. Çizelge 2.3' te PEM elektroliztlerin dünyada üretimini gerçekleştiren ülkelerin tablosu ve PEM elektrolizörlerin performans değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Dünya PEM elektrolizör sektöründe yer alan üretici ülkelerin ürünleri ve performans verileri [30].

Üretici lke	Teknoloji	retim Miktarı(Nm^3/h)	Enerji Tknetimi (kWh/Nm^3)	Verim
USA	PEM (bipolar)	3,7	5,4	65,5
Kanada	PEM (bipolar)	1	7,2	49,2
USA	PEM (bipolar)	0,265 - 30	7,3 - 5,8	48,5 - 61
USA	PEM (bipolar)	1,2 - 10,2	-	-

2.3.3. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz

1980 yılında Donitz ve Erdle tarafından tp şekilli elektrolitin kullanımında katı oksit elektrolizrden bahsedilmiştir. O zamandan beri, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye eviren ve yüksek verimle hidrojen üreten katı oksit elektrolizrlere büyük ilgi vardır. Teknolojik alışmalar 973 - 1073 K aralığında gelişme göstermiştir ve birçok araştırma projeleri kullanım ömrünü arttırmak için çalışma sıcaklığını 873 K'in altına düşürme hedefi doğrultusunda ilerlemiştir [36].

Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz (YSE), Katı Oksit Elektroliz Hücresi (KOEH) ile bütünleşmiştir. KOEH'te kullanılan elektrolit elektrotlar arasında iyon taşıyıcısı görevini görmektedir. Elektrolit katı formdadır ve hücre boru ya da düzlemsel gibi farklı

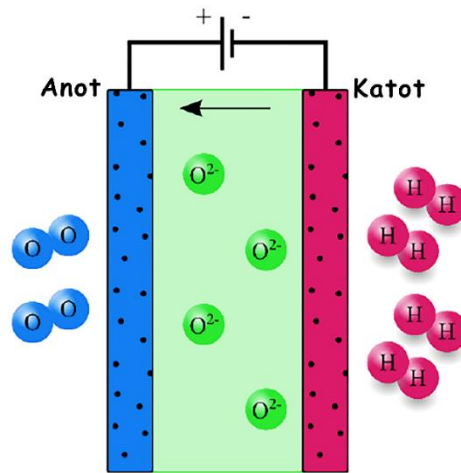
geometrilerde tasarlanabilir. Yüksek sıcaklıkta elektrolizde kullanılacak elektrolit malzemesi yüksek sıcaklıklarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için de kararlı olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik ve düşük elektrik iletkenliği olmalıdır. İnce, dayanıklı ve gözeneksiz film şeklinde bir yapı olmalıdır. Günümüzde florit yapılı ZrO_2 ile stabilize edilmiş Y_2O_3 KOEH elektrolit malzemesi olarak en çok tercih edilendir. Aynı zamanda bu malzeme yüksek sıcaklıkta termal ve kimyasal olarak kararlı, yüksek indirgenme – yükseltgenme iletkenliği ve yüksek mekanik dayanıma sahiptir [52]-[56].

Platinyum gibi soy metaller anot malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak yüksek maliyet nedeniyle ticari üretimde çok tercih edilmezler. Bazı metal oksitler ise daha düşük fiyatlı olup gerekli özellikleri sağlarlar. Stronsiyum Katkılı Lantan Manganit (LSM), anot için uygun bir malzemedir [52], [57], [58].

Yüksek sıcaklıkta elektrolizde katot olarak kullanılacak malzeme suyu ayrıştırmak için katalitik aktiviteye sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra katodun iyonik iletkenliği de gereklidir.

Hidrojen, indirgenmenin olduğu katotta ve oksijende yükseltgenmenin olduğu katotta üretilir. Sıvı su ile gerçekleştirilen düşük sıcaklıklı elektrolizin tersine, besleme su buharı ile olur. Şekil 2.9'da YSE'nin çalışma prensibi verilmiştir.

Denklem (2.8)'de görüldüğü gibi, katotta su molekülleri hidrojen molekülüne ve oksijen iyonuna (O^{2-}) ayrışır. Elektrik alanının etkisiyle oksijen iyonları anota doğru göç eder ve burada Denklem (2.7)'de görüldüğü gibi yükseltgenerek saf oksijene (O_2) dönüşür. Bu oksijeni tahliye etmek için, hava ya da buhar gibi süpürme gazı kullanılabilir [52], [59].



Şekil 2.9. Yüksek sıcaklıkta elektrolizin çalışma prensibi.

Anot Yarı Denklemi:



Katot Yarı Denklemi:



Toplam Reaksiyon:



KOEH üç farklı katmandan oluşmuştur. Orta katman gaz geçişine engel olan ve elektroyalıtkan bir malzemedir olup, oksit iyonlarının iletken elektrolit içerir. En alt katman anotdur. En üstteki katman ise İtiryumla stabilize edilmiş zirkonyum (YSZ) ve nikel (Ni) kullanılarak yapılmış katottur. Elektrotlar elektroni ve oksit iyonlarını iyi iletmeli, ayrıca gaz molekülünün kolay geçebileceği ve gaz molekülü, oksijen iyonlarının ve elektronların karşılaşarak reaksiyona girebileceği gözenekli bir yapıda olmalıdırlar. Ayrıca KOEH’de bağlantı ve kaplama malzemeleri de kullanılmalıdır [36], [60].

KOEH’de; 750 - 950 °C aralığında indirgeme koşullarını sağlamak için buhar ve hidrojenden oluşan bir karışım yüksek sıcaklıklı katoda gönderilir ve gözenekli katot üzerinden nüfuz eder. Katot ile elektrolit arasındaki ara yüze ulaşır. Elektrolitte su molekülleri elektriksel olarak anottan taşınan iki elektron tarafından hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrışır. Üretilen hidrojen katot katmanına geri difuz eder. Simultane bir şekilde, oksijen iyonları anot katmanında oksijen moleküllerini yeniden oluşturmak için elektrokimyasal potansiyel tarafından elektrolitten çekilir.

Giren buhar – hidrojen karışımı hacimce % 90 oranında buhar içerirken, çıkan karışım % 90 oranında hidrojen içerir. Mevcut olan su-hidrojen gaz karışımı ya yoğuşturucudan geçer ya da hidrojenin saflaştırılması için membran kullanılır [60].

Yakın zamanda yapılan çalışmalar YSE prosesinin uygulanabilirliğini ve yapılabilirliğini göstermiştir. Öncelikli olarak YSE’nin termodinamiği ve kinetiği, malzeme davranışları alanında güvenilir veriler kazanılması yönünde yoğun çaba sarf

edilmelidir. Seramik malzemelerin yüksek sıcaklık ve uzun dönem kullanımları ile ilgili problemlerin çözülmesi ile katı oksit elektrolizör teknolojisi hidrojenin gelecekteki seri üretimi için büyük bir potansiyele sahip olacağını göstermektedir [49].

YSE küçük ve büyük ölçekli uygulamalar için umut verici bir teknolojidir. Ayrıca, beklenen büyük çalışma aralığı YSE için mümkündür. Dahası, beklenen çalışma aralığının geniş olması durumu, sistem sıcaklığını kontrol etmek için uyarlanmış kontrol stratejilerinin geliştirilmesine imkân veren, yenilenebilir enerjinin depolanması işlemi için kullanımına olanak sağlar [47].

2.4. ELEKTROLİZİN TEMELLERİ

Kimyasal ve endüstriyel sektörlerde kullanılan hidrojenin talebine yanıt olarak, su elektrolizi 20. yüzyılın başlarından beri bir çözüm olmuştur. Bu teknolojik kavram, bir elektrolizör adı verilen bir cihazda oksijen ve hidrojen gazı oluşturmak için su moleküllerini bölmek için elektriği kullanır. Elektrolizör, elektrik ve termal enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren bir elektrokimyasal cihazdır. Suyun ayrışması, iyon ileten bir elektrolit ile suya batırılmış iki elektrot arasında geçirilen doğru akımdan kaynaklanır [7].

2.4.1. Elektrolizin Termodinamiği

Bir elektroliz hücresinde meydana gelen süreçler, termodinamiğin temellerine göre tanımlanabilir. Bir elektrolitik hücre sabit sıcaklık ve basınç altında çalışırken, su elektroliz reaksiyonu için gereken enerji, entalpisi değişimi ile belirlenir. Entalpi değişimi ΔH ile ifade edilir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken enerjinin bir kısmı elektrik enerjisi olmalıdır. Bu ise ΔG ile ifade edilen Gibbs'in serbest enerji değişimine eşittir. Geri kalan ısı enerjisidir ve proses sıcaklığı (T) ve entropi değişiminin (ΔS) çarpımıdır [61]. Bu termodinamik büyüklükler arasındaki ilişki Denklem (2.10) ile ifade edilmiştir:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.10)$$

2.4.1.1. Tersinir Hücre Gerilimi

Tersinir hücre gerilimi V_{rev} , elektrolizin gerçekleşmesi için gereken en düşük gerilimdir. Elektroliz prosesi hem endotermik ($\Delta H > 0$) hem de kendiliğinden olmayan bir kimyasal reaksiyondur ($\Delta G > 0$). Tersinir hücre gerilimi ΔG 'nin bir fonksiyonu olarak Denklem (2.11) ile ifade edilir:

$$V_{ters} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2.11)$$

Burada;

z: Hidrojen mol başına aktarılan elektron mol sayısı ($z = 2$)

F: Bir mol elektrondaki yükü temsil eden Faraday sabiti (96,485 C/mol)

2.4.1.2. Termo-Nötr Gerilimi

Çoğu ticari elektrolizörlerde olduğu gibi $T\Delta S$ termal enerjisi elektrik enerjisi ile sağlanırsa, su elektrolizasyonu için asgari gerilim, termo - nötr gerilimi V_{tn} olarak bilinir. İdeal bir elektroliz prosesinde V_{tn} entalpi gerilimi olan $V_{\Delta H}$ 'a eşittir. Bu durumda hem $V_{\Delta H}$ hem de V_{tn} Denklem (2.12) ile ifade edilmiştir:

$$V_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{zF} \rightarrow V_{tn} = V_{\Delta H} \quad (2.12)$$

Ancak, gerçek bir elektroliz sürecinde termo-nötr gerilim entalpi geriliminden büyüktür. Yani $V_{tn} > V_{\Delta H}$ 'dir. Bunun nedeni, esasen hidrojen ve oksijen akışlarında bulunan su buharı ile ilişkili olan termodinamik tersinmezliklerin neden olduğu, hem elektrik hem de termal olmak üzere ek enerji tüketimidir [62].

2.4.2. Elektrokimya

Elektrolizde teorik enerji tüketiminin yanı sıra, elektroliz prosesinin oluşması için aşılması gereken enerji bariyeri vardır. Bir elektroliz hücresine hidrojen üretmek için bir doğru akım (DC) uygulandığında, hücre gerilimi $V_{hücre}$, tersinir hücre gerilimi V_{ters} 'e göre yüksek olur. Bu engellerin üstesinden gelmek için gereken ek voltaja genellikle aşırı gerilim denir. Bir elektroliz hücresindeki aşırı gerilimler üç kategoriye ayrılabilir [23], [63].

- Direnç aşırı gerilimi (V_{ohm})
- Konsantrasyon aşırı gerilimi (V_{kon})
- Aktivasyon aşırı gerilimi (V_{akt})

Elektroliz hücresi gerilimi V_{cell} , tersinir gerilimin ve hücrede görülen fazladan aşırı gerilimlerin toplamı olarak ifade edilebilir:

$$V_{hücre} = V_{ters} + V_{ohm} + V_{akt} + V_{kon} \quad (2.13)$$

Denklem (2.13)'te yer alan V_{ohm} terimini ifade eden ohmik kayıplar elektrotlar, akım toplayıcılar, bağlantılar gibi birkaç hücre elemanının elektron akışına direncinden kaynaklanır. Ohmik kayıpları yönlendiren en kritik faktörler ise elektrot ve membran malzeme direnci, elektrolit iletkenliği, konsantrasyon ve elektrot / elektrolit geometrisidir [15]. Elektroliz işlemi sırasında elektrot yüzeylerinde hidrojen ve oksijen gazı oluşur. Oluşan gaz kabarcığı küçüktür ve oluşur oluşmaz elektrot yüzeyinden uzaklaşmak için gerekli hacme sahip değildir. Ancak yeterli miktarda birleşmeden sonra, gaz kabarcığı, elektrot yüzeylerinden elektriğe doğru kayacak kadar genişler. Yüzeğe tutunan gaz kabarcıkları aktif elektrot alanının bir bölümünü bloke eder ve böylece elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini engeller.

Elektrolitin içindeki gaz kabarcıkları elektrolitin iyonik direncini açıkça artırır. Bu iki etki, çalışma esnasında yüksek bir ohmik düşüşe neden olur. V_{ohm} gerilimi elektrolit, gaz kabarcığı ve membranın iyon akışına direncinin de bir sonucudur. V_{ohm} gerilimi esas olarak hücreden akan elektrik akımı ile orantılıdır [30].

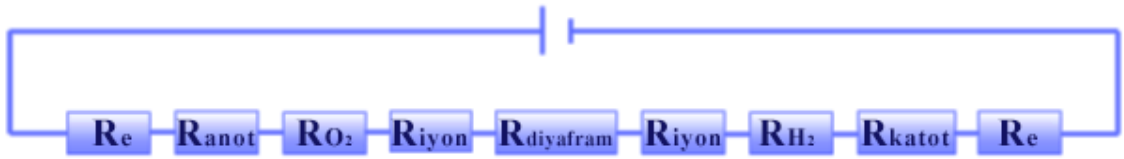
Aktivasyon aşırı gerilimi (V_{akt}) elektrot kinetiklerinden kaynaklanmaktadır. Anot ve katot yüzeyleri üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjilerini yenmek için gereken gerilim aşırı gerilimdir [15]. Kimyasallar ile elektrotlar arasındaki yük transferi için enerji gereklidir. Reaktanlardan elektrotlara geçmek için yükün aşması gereken bu enerji bariyeri elektron malzemelerinin katalitik özelliklerine bağlıdır. Bu durum elektrotlar arasında aşırı gerilime neden olur. Anodik yarı reaksiyon, katodik yarı-reaksiyona göre çok yüksek bir aktivasyon aşırı gerilimi üretir. V_{akt} hücrede akan elektrik akımına göre logaritmik bir eğilim gösterir [64].

Konsantrasyon aşırı gerilimi (V_{kon}) terimi, kütle transferi işlemlerinden (konveksiyon ve difüzyon) kaynaklanır. Taşıma sınırlamaları, reaksiyon konsantrasyonunu azaltırken, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde ürün konsantrasyonunu artırır.

Konsantrasyon aşırı gerilimi, elektrolitin iyonik iletkenliğine, anot ve katot arasındaki mesafeye, membranın iletkenliğine ve elektrolit içindeki gaz kabarcıklarının varlığına bağlıdır. Genellikle, V_{kon} , V_{ohm} ve V_{act} 'den çok daha düşüktür. Hücre gerilimi $\Delta V_{hücre}$ ve akım $\Delta I_{hücre}$ arasındaki ilişki, bir elektrolitik hücrenin elektrokimyasal davranışını karakterize eden I - V (Akım - Gerilim) karakteristik eğrisi ile gösterilir. I - V eğrisi elektroliz proses sıcaklığına oldukça bağımlıdır. Belirli bir akım için, sıcaklık arttıkça tersinir, ohmik ve aktivasyon gerilimleri azalır ve bu da hücre gerilimini etkiler. Öte yandan, proses basıncındaki değişiklikler I - V eğrilerini daha zor etkiler [65].

Hem konsantrasyon aşırı gerilimi hem de direnç aşırı gerilimi, sistemde ısı oluşumuna neden olur. Üretilen ısıdan bir kısmı elektrolitin ısıtılması için iyi izole edilmiş elektroliz sisteminde kullanılabilir. Böylece aşırı potansiyellerden gelen verimlilik kaybı en aza indirilebilir.

Bir elektroliz hücresindeki her bir aşırı potansiyel kaynağı belirleme kolaylığı için, genel hücre direnci, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi elektriksel devre ile ifade edilebilir. Burada, R_E kablolardan ve elektrotlara olan bağlantılardan gelen elektrik direncini temsil eder. R_{anot} ve R_{katot} sırasıyla oksijen ve hidrojen oluşumunun aktivasyon enerjilerinin üstesinden gelmek için gerekli aşırı potansiyele bağlı olan dirençlerdir. R_{O_2} ve R_{H_2} , elektrolit ve elektrot yüzeylerindeki oksijen ve hidrojen kabarcıklarının direncidir. R_{iyon} elektrolit içindeki direnci ve $R_{diyafram}$ membran direncini temsil eder [23].



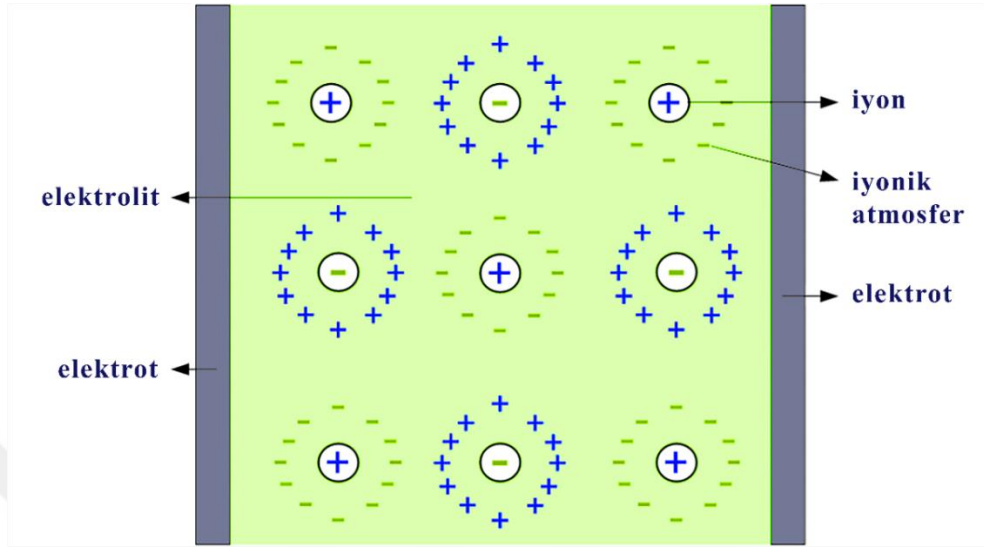
Şekil 2.10. Elektroliz hücresindeki dirençlerin elektrik devresi şeması ile gösterimi.

2.4.3. Çift Katman / Difüzyon Katmanı

Elektrolitler ve iyonik solüsyonlar ikinci sınıf iletkenlerdir. Bu nedenle, elektrik akımı yüklü parçacıkların (iyonlar) elektrot yüzeyinde fiziksel olarak hareket etmesiyle oluşur. Bu iletkenler daha az dirençli davranış gösterirler ve iyonlar daha yüksek hızda yol alabilirlerse daha iletken davranırlar [66]. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi bir elektrolitin iyonları, harici bir elektrik alanı olmadığında rasgele bir karaktere sahiptir.

Elektrot plakaları harici bir gerilim kaynağı ile şarj edildiğinde, elektrolitin iyonik

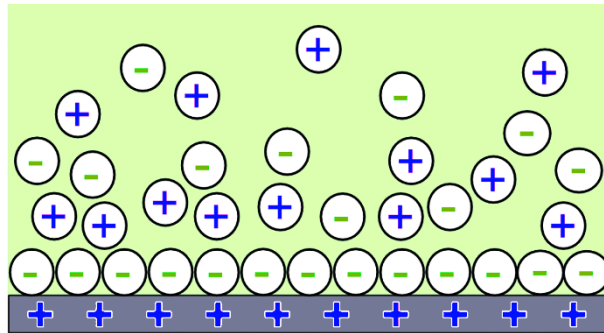
parçacıkları karşılık işaretli plakaya doğru hareket etmeye başlar. Bu hareket, difüzyon ve elektriksel çift katmanların oluşması ve gevşeme süresi gibi geciktirici kuvvetler nedeniyle genellikle yavaşlar.



Şekil 2.11. Harici elektrik alan olmadığı durumda elektrolit çözeltisinde yer alan iyonların karakteri.

Şekil 2.12’de bir elektrikli çift katman ve difüzyon tabakasının yapısını gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi, negatif iyonlar pozitif yüklü bir elektrot plakasının yüzeyini örter. Farklı işaretli türler arasındaki ara yüz elektrikli çift katmanlar olarak adlandırılır.

Öte yandan, bir elektrot plakasında dengeli bir çift katman oluşması istenmeyen yan etkilere neden olur. Bu durumda, anot yüzeyindeki negatif iyonların konsantrasyonu, pozitif yüklü türleri çeker. Bir iyonun yükü çok küçük olmasına rağmen, iki karşıt yüklü parçacık arasındaki kısa menzilli kuvvet önemlidir.



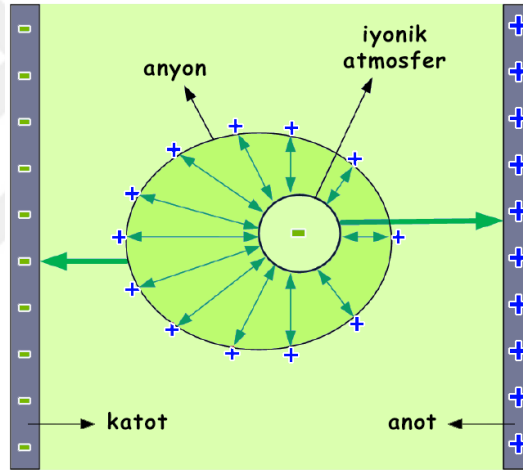
Şekil 2.12. Elektrot civarında iyon konsantrasyonu.

Bu durum parçacıklar arasındaki küçük mesafeden kaynaklanmaktadır. Bu kuvvetler bir elektrotun çevresinde istenmeyen yüklerin birikmesine neden olur. Dahası, arzu edilen

bir türün konsantrasyonu bir elektrot plakasının yüzeyi yakınında arttığında, biriken yükler benzer parçacıkları iter ve onları elektrolit yığına geri zorlar.

Oksijen ya da hidrojen gazlarının elektrolitin hacminden daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu alana difüzyon tabakası denir. Bir difüzyon tabakası, açıklandığı gibi yüklü türler arasındaki kısa menzilli kuvvetler tarafından oluşur.

Şekil 2.13'te gösterildiği gibi, bir iyon bir elektrik alanının etkisi altında kendi elektrot plakasına doğru ilerlemektedir. Yolculuğu başladığında merkezi bir iyonu çevreleyen iyonik atmosfer anlık olarak hareketlerini takip etmez. Merkezi bir iyonun hareketi ve çevresindeki simetrik bir iyonik atmosfer oluşumu arasındaki gecikmeye gevşeme zamanı denir. Merkezi iyonun başlangıç hareketi evresi ile iyonik atmosferinin tamamlanması arasındaki sisteme verilen harici enerjinin bir kısmı bu gücü aşmak için tüketilir [67], [68].



Şekil 2.13. Harici elektrik alanı olduğu durumda elektrolit çözeltisinde yer alan iyonların karakteri.

2.5. KUANTUM MEKANİĞİ

Atomcul olayların pek çok cephesini açıklayabilmek için Bohr Atom Kuramı yeterli olmakla birlikte, ciddi yetersizliği de mevcuttur. Bundan dolayı Bohr Atom Kuramına yönelik ciddi itirazlar, Atomcul olaylara daha genel bir yaklaşımın gerekliliğinin üstünde durmak için ileri sürülmüştür. Böyle bir yaklaşım fiziksel dünyayı yeni bir biçimleyen şekliyle “Kuantum Mekaniği” adı altında, 1925 - 1926 yıllarında Erwin Schrödinger, Werner, Heisenberg, Max Born, Paul Dirac tarafından geliştirilmiştir. Klasik mekanik (Newton Mekaniği) ile kuantum arasındaki temel fark neyi

betimlediklerinde yatar. Klasik mekanikte, bir parçacığın gelecekteki durumu, parçacığın başlangıcındaki konum ve momentumu ile üzerine etki eden kuvvetler tarafından belirlenir. Günlük yaşamda bu büyüklüklerin tümü, Newton mekaniğinin bulgularımızla uyuşmasını sağlayacak kadar iyi belirlenebilir.

Kuantum mekaniği de gözlenebilir büyüklükler arasında bağıntılar bulur. Fakat belirsizlik ilkesi gözlenebilir bir büyüklüğün doğasının atomların dünyasında farklı olduğunu ileri sürer. Kuantum mekaniğinde, sebep ve sonuç arasında hala bir ilişki vardır, ancak bu anlamların dikkatlice yorumlanması gerekir. Klasik mekaniğindeki gelecek hakkındaki kesinlik, kuantum mekaniğinde olanaksızdır. Çünkü hiçbir parçacığın ilk durumu yeterince saptanamaz. Bir parçacığın şimdiki konumunu ne kadar iyi biliyorsak, daha sonraki momentumu ve dolayısıyla konumu hakkındaki bilgimiz o kadar fazladır.

Kuantum mekaniğinin, aralarındaki ilişkileri araştırdığı büyüklükler, olasılıklardır. Bohr kuramının yaptığı gibi, taban durumundaki bir hidrojen atomunda, elektronun yörünge yarıçapının her zaman tam olarak $5,3 \cdot 10^{-11}$ m olduğunu belirtmek yerine, kuantum mekaniği bunun en olası yarıçap olduğunu söyler.

Klasik mekaniğin yerini almak için kuantum mekaniği kötü bir seçenek gibi görünebilir. Fakat klasik mekaniğin yaklaşık bir biçimi olduğu ortaya çıkmıştır. Klasik mekanikteki kesinlikler aldattıcıdır. Deneyle görünürdeki uyumun sebebi, sıradan cisimlerin ortalama davranıştan sapmaların dikkat çekmeyeceği kadar çok sayıda atomdan oluşmalarıdır. Biri makro dünya, biri mikro dünya için iki ayrı takım fizik ilkesi yerine, kuantum mekaniğinin içerdiği sadece tek bir takım vardır.

2.5.1. Dalga Fonksiyonu

Kuantum mekaniğinin ilgilendiği bir nicelik, bir cismin $\Psi(x,t)$ dalga fonksiyonudur. Ψ 'nin kendisinin fiziksel bir yorumu bulunmamakla birlikte, $|\Psi(x,t)|^2$ 'nin belirli bir yerde ve belirli bir zamandaki değeri, parçacığı orada, o zamanda bulma olasılığı ile orantılıdır. $|\Psi(x,t)|^2$ her zaman pozitif bir niceliktir.

Cismin çizgisel momentumu, açısal momentumu ve enerjisi $\Psi(x,t)$ 'den bulunabilen diğer niceliktir. Kuantum mekaniğinin problemi, bir cismin hareket özgürlüğü dış kuvvetlerinin etkisiyle sınırlandırıldığında, cismin $\Psi(x,t)$ 'sini bulmaktır. Kuantum mekaniğinde incelenen sistem hakkında bilgi sahibi olabilmek için dalga fonksiyonu ile betimleme yapılmaktadır. Bu dalga fonksiyonu reel ve imajiner kısımlardan oluşan

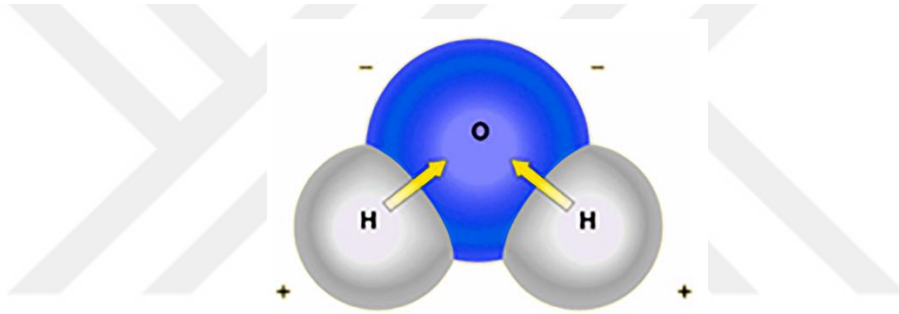
kompleks fonksiyon ile ifade edilir.

$$\Psi(x, t) = \Psi_R(x, t) + i \cdot \Psi_I(x, t) \quad (2.14)$$

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t) \cdot \Psi(x, t) \quad (2.15)$$

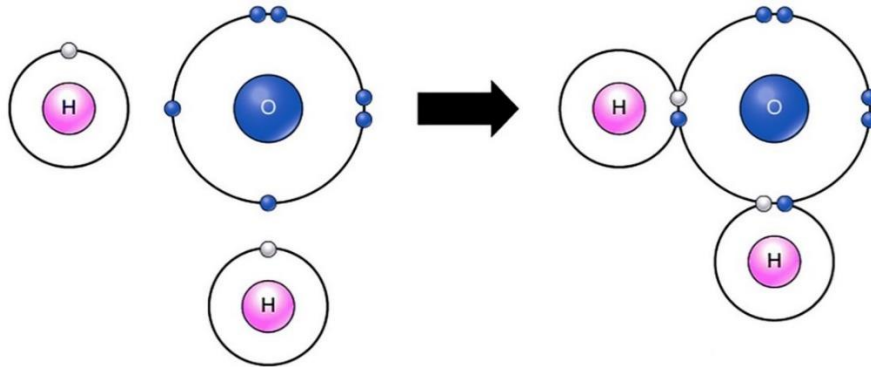
2.6. SU MOLEKÜLÜ

Su, H₂O molekül yapısında olan inorganik bir maddedir. Su molekülünün genel yapısı Şekil 2.14'te gösterilmiştir. Su doğada katı, sıvı ve gaz fazında bulunur. Suyun molekül yapısı düzgün dörtyüzlü şeklinde olup, şeklin merkezinde oksijen atomu, birbirlerine komşu olmayan alt iki köşede oksijene bağlanmış iki hidrojen atomu ve diğer iki köşede ise elektron çiftleri bulunur.



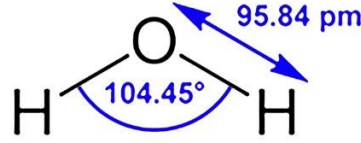
Şekil 2.14. Su molekülünün genel gösterimi.

Su molekülleri yaklaşık 2,75 Å moleküler çapa sahiptir. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, oksijen atomunun çekirdeğinde yer alan protonlar herhangi bir pozitif yüke yakınlık istememekte olmasına rağmen, son enerji seviyesinde 6 elektron bulunan oksijen atomunun ihtiyaç duyduğu 2 elektronu, yine son yörüngesinde 1 elektron bulunan ve 1 elektrona daha ihtiyacı olan 2 adet hidrojen atomu ile ortak kullanmaktadır.



Şekil 2.15. Su molekülünün elektron dizilimi.

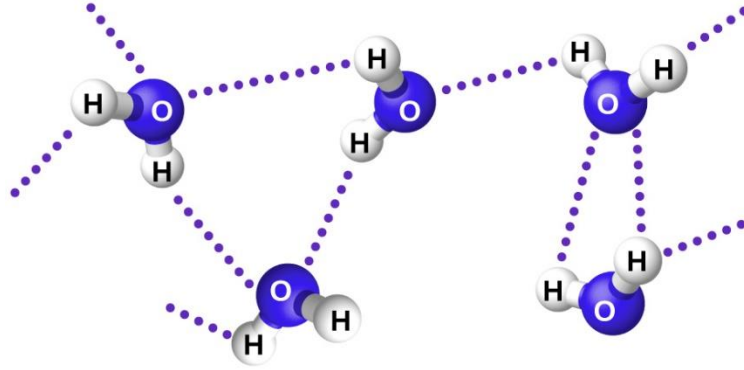
Şekil 2.16’da hidrojen atomları oksijen atomuna $104,45^\circ$ bir açıyla bağlandığı gösterilmiştir. Değerlik elektronlarının paylaşılması sonucu kovalent bağ oluşmuştur [70].



Şekil 2.16. Su molekülünde bağlanma açısı.

Şekil 2.17’de görüldüğü gibi su molekülünde kovalent bağ oldukça stabil bir yapı meydana getirmiştir. Su molekülü, dipol karakterde olup molekül çevresindeki elektrik yükü dağılımı üniform bir dağılım göstermemektedir. Su molekülünde oksijenin yer aldığı taraf elektronlardan zengin olup yerel negatif yüklü bölge oluştururken, hidrojen tarafı da elektronlardan fakir olup ve yerel bir pozitif yüklü bölge oluşturur [69].

Su molekülleri hem katı halde hem de sıvı halde iken, birbirlerine hidrojen köprüsü bağlarla bağlanma yeteneğindedirler; bir su molekülünün bir hidrojen çekirdeği ile bir başka su molekülünün ortaklanmamış elektron çiftleri arasında, karşılıklı elektrostatik reaksiyonla bir hidrojen bağı oluşur.



Şekil 2.17. Su molekülünde moleküler arası bağlanma.

3. MATEMATİKSEL YÖNTEM

Suyun alkali elektrolizi yöntemi ile elde edilen hidrojen ve oksijen gazının akışkan içerisindeki davranışının süreç verimi açısından kritik önemi vardır. Elektrolizde temel problem olan hidrojenin dağılımının hesaplanması ve incelenmesi önemlidir. Hidrojenin çözelti içinde üretimi birçok parametreye bağlıdır. Üretildiği elektrot yüzeyi üzerinde biriken gazların, bu lokasyondan uzaklaştırılması ve ortam akışkanı içerisinde belirli bir kanala transfer edilmeleri gerekir.

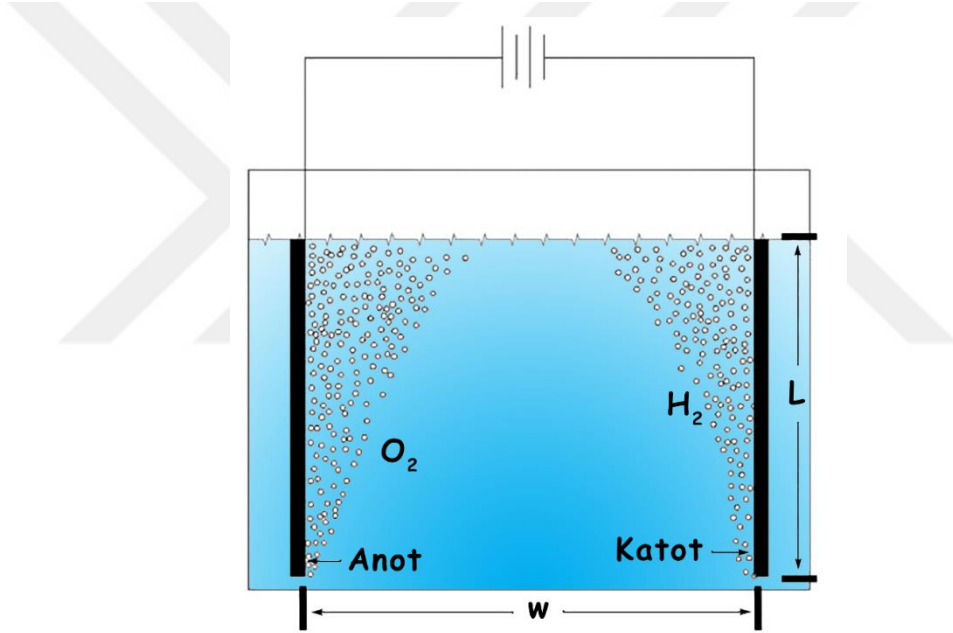
Sonlu olan bir hacim içerisindeki elektrot üzerinde oluşan hidrojen molekülü ve onun etrafını kaplayan bir elektrolit çözelti arasındaki (sıvı - gaz) geçişi genel olarak iyon transfer mekanizmaları ile izah edilmektedir. Bu iyon transfer mekanizmaları migrasyon, difüzyon ve konveksiyon geçişleri ile mümkündür. Elektrolizde gerçekleşen kimyasal süreçler temel olarak difüzyon işlemi olarak ele alınır. Bu durum, tıpkı ısının yüksekten düşük ısılarla difüze olması gibi hidrojen moleküllerinin yüksek yoğunluklu bölgeden düşük yoğunluklu bölgeye difüze olma eğiliminde olduğu varsayılır. Birçok difüzyon işleminde yayılan parçacıkların zikzak yörüngelerde, rastgele, düzensiz ve çok sık olan çarpışmalar ile karakterize edildiği varsayılır.

Bu tez çalışmaları kapsamında, suyun alkali elektrolizi yöntemi için fiziksel bir modelleme belirlenmiş, bu model için de iki fazlı akış modellemesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Klasik fizik kuramları yardımıyla boşluk oranı, kütle akısı, kalite, kabarcık hızı, yüzeysel hız, ıslanma açısı, kabarcık kaldırma kuvveti, akım yoğunluğu, hacimsel debi, üretim zamanı ifadelerinin modellenen tasarım için birbirlerine bağlı fonksiyonlar şeklinde tüm çıkarımları yapılmıştır.

Hacimsel debinin zamana bağlı fonksiyonu elde edilmiştir. Oluşan kabarcıklar üzerine etki eden iç ve dış kuvvetler tespit edilmiştir. Reynold sayısından yararlanarak, kabarcık akış analizi de gerçekleştirilmiştir. Buradaki türetmelerde iki fazlı akış analizi için klasik fizik teoremlerinden yararlanılmıştır. Suyun elektrolizinde limitler ve optimum koşullar irdelenmiştir. Ayrıca su molekülleri arası ve molekül içi bağlanma enerjileri ile moleküller arası ve molekül içi bağ uzunlukları araştırılmış ve hesaplanmıştır.

3.1. ELEKTROLİZDE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNİN İKİ FAZLI AKIŞ ANALİZİ

Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, elektrot üzerinde oluşan hidrojen ve oksijen gazı kabarcıkları, kabarcık üzerine etki eden kaldırma, yüzey gerilimi ve kayma kuvvetleri gibi çeşitli kuvvetlerin etkisiyle elektrot yüzeyinden ayrılır. Gazlar temel olarak, elektrolit ile hidrojen ve oksijen gazlarının arasındaki yoğunluk farkı ve konsantrasyon dağılımı ile hareket eder. Alkali elektroliz olayında suyun parçalanması ile oluşan hidrojen gazının kütle transferinin modellenmesi için bilinmesi gereken temel kavramlar şunlardır: Boşluk oranı, kütle akısı, kütle kalitesi, akışın hızı, yüzeyel hız, kaldırma ve sürüklenme kuvvetleri [71], [72]. Akış analizi ve kütle transfer modellemesi gerçekleştirilen elektroliz ünitesi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Elektroliz ünitesinin genel gösterimi.

3.1.1. Boşluk Oranı

Boşluk oranı, elektroliz kabında üretilen hidrojen gazının kapladığı alanın, elektroliz kabının kesit alanına oranı olarak tanımlanabilir. Boşluk oranı ile oluşan hidrojen kabarcıklarının tespiti için deneylerde / üretimde kullanılacak sensör özelliklerini belirlemek ve / veya kabarcık miktarı ile ilgili de bilgi edinmek mümkün olmaktadır.

$$\alpha_{H_2} = \frac{A_{H_2}}{A_{elektrolit} + A_{H_2}} \quad (3.1)$$

$$\alpha_{elektrolit} = \frac{A_{elektrolit}}{A_{elektrolit} + A_{H_2}} \quad (3.2)$$

Burada;

$A_{elektrolit}$: Elektroliz kabının kesit alanı içinde elektrolit çözeltisinin kapladığı alan (m^2)

A_{H_2} : Elektroliz kabının kesit alanı içinde üretilen hidrojen gazının kapladığı alan (m^2)

A_{top} : Elektroliz kabının kesit alanı (m^2)

$$\alpha_{elektrolit} + \alpha_{H_2} = 1 \quad (3.3)$$

3.1.2. Kütle Akısı

Kütle akısı, gaz ya da elektrolit debisinin toplam elektroliz kabının toplam yüzey alanına oranıdır.

$$G_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{A_{top}} \quad (3.4)$$

$$G_{elektrolit} = \frac{\dot{m}_{elektrolit}}{A_{top}} \quad (3.5)$$

$$\dot{m}_{top} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{elektrolit} \quad (3.6)$$

Burada;

$G_{elektrolit}$: Elektrolitin kütle akısı (kg/m^2s)

G_{H_2} : Hidrojen gazının kütle akısı (kg/m^2s)

\dot{m}_{H_2} : Hidrojen gazının debisi (kg/s)

$\dot{m}_{elektrolit}$: Sıvı elektrolitin debisi (kg/s)

3.1.3. Kütle Kalitesi

Kütle kalitesi, hidrojen gazının kütle akısının, toplam kütle akısına oranı olarak tanımlanmıştır.

$$x = \frac{G_{H_2}}{G_{elektrolit} + G_{H_2}} \quad (3.7)$$

$$m_{elektrolit} = (1 - x) \cdot m_{top} \quad (3.8)$$

3.1.4. Akışkanların Hızı

Elektroliz kabı içinde katot yüzeyinde oluşan ve elektrolit çözelti içinde yükselen hidrojen gazının hız bağıntısı ile katotta oluşan hidrojen gazlarının yüzey üzerinden süpürülmesi için elektrolitin hızı bağıntıları, boşluk oranı ve kalite cinsinden aşağıda verilmiştir.

$$V_{top} = \frac{\dot{m}_{tot}}{\rho_{elektrolit} \cdot A_{top}} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} V_{elektrolit} &= \frac{\dot{m}_{elektrolit}}{\rho_{elektrolit} \cdot A_{elektrolit}} = \frac{(1 - x) \cdot \dot{m}_{top}}{\rho_{elektrolit} \cdot A_{tot} \cdot (1 - \alpha_{H_2})} \\ &= \frac{(1 - x) \cdot V_{top}}{(1 - \alpha_{H_2})} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$V_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\rho_{H_2} \cdot A_{H_2}} = \frac{x \cdot \dot{m}_{top}}{\rho_{H_2} \cdot A_{tot} \cdot \alpha_{H_2}} = \frac{x \cdot \rho_{elektrolit} \cdot V_{top}}{\alpha_{H_2} \cdot \rho_{H_2}} \quad (3.11)$$

Burada;

$V_{elektrolit}$: Elektrolitin hızı (m/s)

V_{H_2} : Hidrojen gazının yükselme hızı (m/s)

ρ_{H_2} : Hidrojen gazının yoğunluğu (kg/m³)

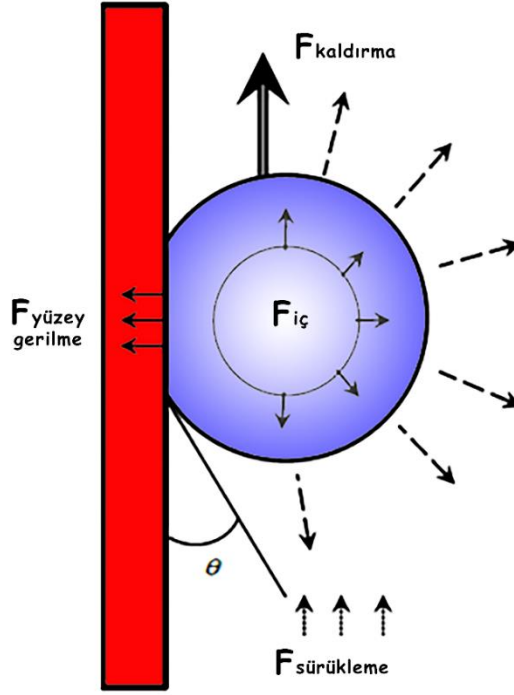
$\rho_{elektrolit}$: Elektrolitin gazının yoğunluğu (kg/m³)

3.1.5. Elektrot Üzerinde Oluşan Hidrojen Gazının Yüzeyine Etki Eden Kuvvetler

Şekil 3.2'de θ olarak gösterilen ıslanma (temas) açısı olup, adezyon kuvvet ve kohezyon kuvvetlerin etkisindedir.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{elektrot/h_2} - \sigma_{elektrot/elektrolit}}{\sigma_{h_2/elektrolit}} \quad (3.12)$$

Burada, σ yüzey gerilim katsayısı (N/m) olup, katsayının alt indislerinde kullanılan notasyonlar ile farklı yüzler arası yüzey gerilim katsayısı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrot üzerinden ayrılan hidrojen gazının üzerine etki eden kuvvetlerin temsili gösterimi.

Hidrojen gazına etki eden kuvvetler dengesini oluşturabilmek için, hidrojen gazı kabarcığına etki eden iç ve yüzeysel kuvvetlerin dengesi oluşturulmalıdır. Hidrojen gazı kabarcığına etki eden iç kuvvet, iç basıncı ile küresel kabarcığı yüzey alanının çarpımına eşittir.

$$F_{iç} = P_{iç} \cdot A_{yüzey/H_2} = P_{iç} \cdot \pi \cdot \frac{d_{H_2}^2}{4} \quad (3.13)$$

Burada;

$P_{iç}$: Hidrojen gazı kabarcığının iç basıncı (N/m²)

d_{H_2} : Tek bir hidrojen gazı kabarcığının çapı

Hidrojen gazı kabarcığının yüzeyine etki eden yüzey kuvveti ise yüzey gerilimi ile küresel kabarcığın çevresinin çarpımına eşittir.

$$F_{yüzey} = \sigma \cdot \pi \cdot d_{H_2} \quad (3.14)$$

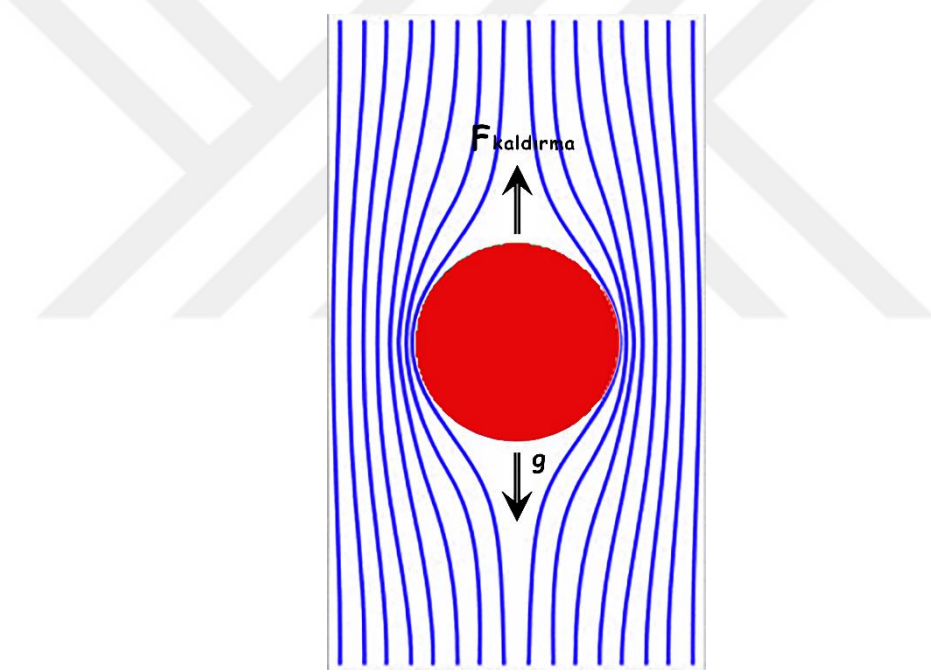
Burada;

$\sigma_{H_2/elektrolit}$: Yüzey gerilimi (N/m)

Şekil 3.3'te görülen tam küresel kabarcık formda olan hidrojen gazı kabarcığına etki eden kabarcık iç basıncı kuvvetler dengesi yardımıyla Denklem (3.15)'te hesaplanmıştır:

$$P_{iç} = \frac{4 \cdot \sigma_{H_2/elektrolit}}{d_{H_2}} \quad (3.15)$$

Hidrojen gazı elektrot üzerinden ayrıldığı anda tam küresel olduğu varsayılarak üzerine etki eden kuvvetler dengesi oluşturulmuştur. Çalışmada akışkan içinde küresel bir gaz kabarcığının kuvvetsel denge modellemesi yapılmıştır.



Şekil 3.3. Tam küresel formdaki hidrojen gazı kabarcığı.

$$W = F_{kaldırma} + F_{sürüklenme} \quad (3.16)$$

Burada;

W: Hidrojen gazı kabarcığı ağırlık kuvveti (N)

$F_{kaldırma}$: Kaldırma Kuvveti (N)

$F_{sürüklenme}$: Sürüklenme Kuvveti (N)

$$W = \rho_{H_2} \cdot V_{H_2} \cdot g = (\rho_{elektrolit} - \rho_{H_2}) \cdot g \left(\frac{\pi \cdot d_{H_2}^3}{6} \right) \quad (3.17)$$

Burada;

V_{H_2} : Hidrojen gazının hacmi (m³)

$$F_{kaldırma} = \rho_{elektrolit} \cdot V_{H_2} \cdot g = \rho_{elektrolit} \cdot g \cdot \frac{\pi \cdot d_{H_2}^3}{6} \quad (3.18)$$

$$F_{sürüklenme} = C_d \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{2} \cdot V_{H_2}^2 \cdot A_{yüzey/H_2} = C_d \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{2} \cdot V_{H_2}^2 \cdot \frac{\pi \cdot d_{H_2}^2}{4} \quad (3.19)$$

Burada;

C_d : Sürüklenme Katsayısı

V_{H_2} : Hidrojen gazı kabarcığının hızı (m/s)

- Düşük Reynolds sayıları için, sürüklenme katsayısı ile Reynolds sayısının çarpımı 24 olarak literatürde yer almaktadır.

$$C_d = \frac{24}{Re} \quad (3.20)$$

$$Re = V_{H_2} \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{\mu_{elektrolit}} \cdot d_{H_2} \quad (3.21)$$

μ_L : elektrolitin viskozitesi (kg/ms)

Sürüklenme kuvveti bağıntısı ifadesi yeniden yazılırsa;

$$\begin{aligned} F_{sürüklenme} &= \left(24 \cdot \frac{\mu_{elektrolit}}{\rho_{elektrolit} \cdot V_{H_2} \cdot d_{H_2}} \right) \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{2} \cdot V_{H_2}^2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_{H_2}^2}{4} \right) \\ &= 3 \cdot \pi \cdot \mu_{elektrolit} \cdot V_{H_2} \cdot d_{H_2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Tam küresel formda olan hidrojen gazı kabarcığı için Denklem (3.16) yardımıyla kuvvet dengesi yeniden yazılarak, alkali elektrolizde elektrot üzerinde oluşan ve elektrotta ayrılarak tam küresel kabarcık haline gelen hidrojen gazının hızı hesaplanmıştır:

$$\frac{\rho_{H_2} \cdot g \cdot \pi \cdot d_{H_2}^3}{6} = \frac{\rho_{elektrolit} \cdot g \cdot \pi \cdot d_{H_2}^3}{6} + 3 \cdot \pi \cdot \mu_{elektrolit} \cdot V_{H_2} \cdot d_{H_2} \quad (3.23)$$

$$V_{H_2} = \frac{\rho_{H_2} \cdot g \cdot d_{H_2}^2 - \rho_{elektrolit} \cdot g \cdot \pi \cdot d_{H_2}^2}{18 \cdot \mu_{elektrolit}} = \frac{g d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit})}{18 \cdot \mu_{elektrolit}} \quad (3.24)$$

- Başka bir literatürde ise Reynolds sayısı $0 \ll Re \ll 5000$ aralığında iken, küresel cisim üzerine etki eden sürüklenme katsayısı Denklem (3.25) ile verilmiştir [73]

$$C_d = C_{d0} \cdot \left[1 + \frac{\beta_0}{Re^{0,5}} \right]^2 \quad (3.25)$$

Burada;

$$C_{d0} \cdot [\beta_0]^2 = 24 \quad (3.26)$$

$$\beta_0 = 9,06 \quad (3.27)$$

Bu koşullara göre Denklem (3.24) yeniden düzenlenerek $F_{sürüklenme}$ hesaplanırsa;

$$F_{sürüklenme} = C_{d0} \cdot \left[1 + \frac{\beta_0}{\left(V_{H_2} \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{\mu_{elektrolit}} \cdot d_{H_2} \right)^{0,5}} \right]^2 \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{2} \cdot V_{H_2}^2 \cdot \frac{\pi \cdot d_{H_2}^2}{4} \quad (3.28)$$

Denklem (3.16) yardımıyla kuvvet dengesi yeniden yazılmıştır.

$$\frac{\rho_{H_2} \cdot g \cdot \pi \cdot d_{H_2}^3}{6} = \frac{\rho_{elektrolit} \cdot g \cdot \pi \cdot d_{H_2}^3}{6} + C_{d0} \cdot \left[1 + \frac{\beta_0}{\left(V_{H_2} \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{\mu_{elektrolit}} \cdot d_{H_2} \right)^{0,5}} \right]^2 \cdot \frac{\rho_{elektrolit}}{2} \cdot V_{H_2}^2 \cdot \frac{\pi \cdot d_{H_2}^2}{4} \quad (3.29)$$

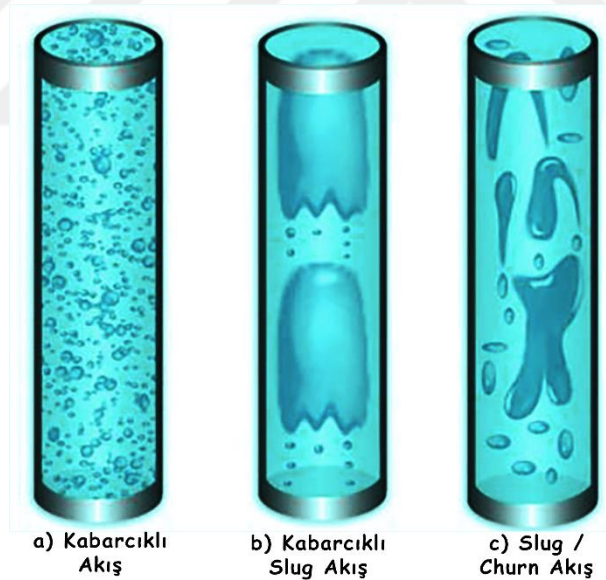
V_{H_2} değerinin nümerik olarak hesaplanması mümkün olduğu gözükmemektedir.

3.1.6. Elektrolizde Akış Rejimleri

İki fazlı karışımın içerisinde aktığı boru veya kanal içerisindeki iki fazın fiziksel düzenlenmesine akış rejimi adı verilir. Belirli koşullar altında oluşacak akış rejimi iki

fazın akış debilerinin mutlak ve bağıl büyüklüklerine, sistemin geometrisine ve özellikle fazlar üzerine etkiyen kuvvetler arasındaki etkileşime bağlıdır [71], [74]-[76].

Alkali elektrolizde oluşan hidrojen gazlarının elektrolit çözelti içindeki varlığı ve hidrojen üretiminin artarak devam etmesi iki fazlı akış ile kolaylıkla açıklanabilmektedir. Başarılı bir iki fazlı akış modellemesi için, en temel adım akışın doğru karakterize edilmesidir. Şekil 3.4'te alkali elektrolizde oluşması muhtemel akış rejimleri tasvir edilmiştir. Şekil 3.4-a'da ilk oluşan ve elektrot üzerinden ayrılan kabarcıkları ifade etmektedir. Oluşan kabarcıklar henüz elektrot üzerinden ayrılmış ancak birleşmemiştir. Şekil 3.4-b'de ise oluşan gazın üretimi arttıkça, kabarcıklar birleşir ve slug akış gözlenir. İki fazlı akış rejimlerinden biri olan churn ve annular akışların, alkali elektrolizde gözlenmesi mümkün olmaz. Çünkü bu akış türlerinin gözlenebilmesi için ya yeterli uzunlukta alkali elektroliz kabı ve buna uygun elektrotlar gereklidir ya da kabarcıkların artan hızlarla oluşması gerekmektedir. Oldukça uzun alkali elektroliz kabı kullanmanın pratikte karşılığı yoktur. Ayrıca elektrolit üzerinde oluşan hidrojen gazı miktarı zamana bağlı olarak artmaz.



Şekil 3.4. Elektrolit çözelti içinde hareket eden hidrojen gazının iki fazlı akış ile gösterimi.

3.1.6.1. Kabarcıklı Akış

Alkali elektrolizde oluşan hidrojen gazlarının ilk oluşumu ve elektrot üzerinden ilk ayrılması ile gözlenen akış türüdür. Kabarcıklı akışta boşluk oranı $\alpha_{H_2} \ll 0,25$ olarak kabul edilmiştir. Bir akışkan olan elektrolitin dış bir kuvvet ile hareket ettirilmesi

durumunda sistemde yükselme hızı meydana gelir. Elektrolitin hızı ile oluşan hidrojen gazı kabarcıklarının hızlarının farkı yükselme hızını verir. Yükselme hızı aşağıdaki gibi verilmiştir [71]:

$$V_{elektrolit} = V_{H_2} + V_y \quad (3.30)$$

$$V_y = 1,53 \cdot \left(\frac{g \cdot (\rho_{elektrolit} - \rho_{H_2}) \cdot \sigma}{\rho_{elektrolit}^2} \right)^{1/4} \quad (3.31)$$

Burada;

V_y : Yükselme Hızı (m/s)

Akışkanların hızları arasındaki ilişki, boşluk oranı yükselme hızı yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$\frac{V_{elektrolit}}{(1 - \alpha_{H_2})} + 1,53 \left(\frac{g \cdot (\rho_{elektrolit} - \rho_{H_2}) \cdot \sigma}{\rho_{elektrolit}^2} \right)^{1/4} = \frac{V_{H_2}}{\alpha_{H_2}} \quad (3.32)$$

3.1.6.2. Dağınmak Kabarcıklı Akış

Alkali elektrolitte oluşan hidrojen gazı kabarcıkları bir araya gelmeye ve yukarı doğru hareket etmeye başladıkça boşluk oranı $\alpha_{H_2} = 0,5$ değerine ulaşır. Bu durumda, elektrolitin hızı arttığında, bağıl hız sıfıra yaklaşır. Şayet elektroliz kabının boyu yeterli ölçüde ise slug ya da churn akışı gözlemlenebilir. Bu yeterli ölçü iki faz akış için elektrolit kabının boyunun elektrotlar arası akış alanının genişliğinin yaklaşık 50 katından büyük olmalıdır [71]. Ancak normal iki fazlı akışta meydana gelen bu durumun, elektrolizde meydana gelmesi yerine akışın annular forma geçmesi beklenir.

$$H_{elektroliz kabı} > 50w \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} V_{elektrolit} + V_{H_2} \\ = 4 \\ \cdot \left(\frac{w^{0.429} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_{elektrolit}} \right)^{0.089}}{\vartheta_{elektrolit}^{0.072}} \left\{ \frac{g \cdot (\rho_{elektrolit} - \rho_{H_2})}{\rho_{elektrolit}} \right\}^{1/4} \right)^{0.446} \end{aligned} \quad (3.34)$$

ϑ : Kinematik viskozite (m^2/s)

w: Elektrotlar arası boşluk (m)

3.1.6.3. Slug/churn Akıştan Dairesel Akışa Geçiş:

Slug/churn Akıştan Dairesel Akışa Geçişin mümkün olabilmesi için, oluşan ve birleşen hidrojen gazı kabarcıklarının hızının elektrolit film tabakasının düşmesini önlemesi ile mümkündür. Oluşan hidrojen gazı kabarcıklarının elektrot üzerinde oluşturduğu film tabakasının kalınlığı aşağıdaki gibi verilmiştir [77]:

$$\text{Laminer Akışta: } 1,442 \cdot Re^{\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (3.35)$$

$$\text{Türbülanslı akışta: } 0,304 \cdot Re^{\left(\frac{7}{12}\right)} \quad (3.36)$$

Hidrojen gazının bu şartları sağlayacak minimum hızı, yerçekimi ve sürüklenme kuvvetleri arasındaki denge ile belirlenir.

$$\frac{1}{2} \cdot C_d \cdot \left(\pi \cdot \frac{d_{H_2}^2}{4} \right) \cdot \rho_{H_2} \cdot V_{H_2}^2 = \left(\pi \cdot \frac{d_{H_2}^3}{6} \right) \cdot g \cdot (\rho_{\text{elektrolit}} - \rho_{H_2}) \quad (3.37)$$

Denklem (3.37) düzenlenirse;

$$V_{H_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{H_2} \cdot (\rho_{\text{elektrolit}} - \rho_{H_2})}{C_d \cdot \rho_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (3.38)$$

Hidrojenin yarıçapı atalet ve yüzey gerilme kuvvetlerinin oranı olan kritik Weber sayısı ile de ifade edilmektedir. K kritik Weber sayısı ise [71];

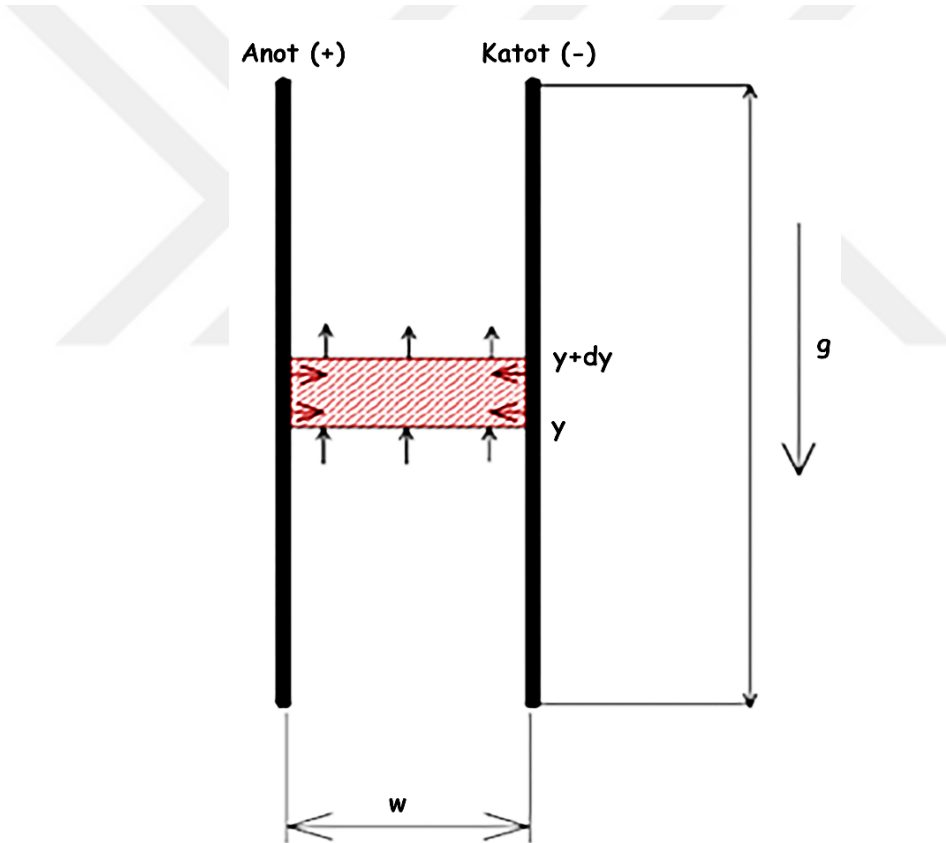
$$K = \frac{d_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \cdot V_{H_2}^2}{\sigma} \quad (3.39)$$

Hidrojen gazının hızı Weber sayısına göre yeniden düzenlenirse;

$$V_{H_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{g \cdot d_{H_2} \cdot (\rho_{\text{elektrolit}} - \rho_{H_2})}{C_d \cdot \rho_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

3.2. ELEKTRİKSEL MODELLEME

Alkali elektroliz ile hidrojen üretimi sadece iki fazlı akış ile incelenmemelidir. Çünkü iki fazlı akıştan farklı olarak alkali elektrolizde üretim etkeni elektriktir. Bundan dolayı yapılan hesaplamalara akım yoğunluğu da ilave edilmelidir. Elektroliz ile üretilen hidrojen ve oksijen gazlarının yerçekimi etkisi altında iken yukarı doğru yükselirler. Bundan dolayı, bu yükselme sırasında yatayda boşluk oranı artarken oluşan hidrojen gazlarının birikmesinin olumsuz etkisiyle elektriksel olarak akım yoğunluğunun azalması beklenir. Bu beklentinin modellenmesi membran bulunan bir sistem hesaplamalarda oluşması muhtemel problemler için ihmal edilmiştir. Şekil 3.5'te olduğu gibi, aralarında w kadar boşluk bulunan, $d_{elektrot}$ genişliğine sahip karşılıklı konumlanmış anot ve katot elektrotları düşünülün.



Şekil 3.5. Anot ve katot elektrotlarının modellenmesi.

İki fazlı akış analizlerinde boşluk oranı belirlenirken kesit Denklem (3.1) ile kesit alanına göre belirlenmişti. Benzer şekilde boşluk oranı hacimsel oranlar kullanılarak da belirlenebilir.

$$\alpha_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{elektrolit} + V_{H_2}} \quad (3.41)$$

Çalışılması belirlenen kontrol hacmi:

$$V_y = d_{elektrot} \cdot w \cdot dy$$

Belirli bir kontrol hacminin boşluk oranının değişimine bağlı fonksiyonu Denklem (3.42) ile gösterilmiştir:

$$\dot{V}_{H_2}(y) = V_{H_2} \cdot d_{elektrot} \cdot w \cdot da_y \quad (3.42)$$

Burada;

w: elektrotlar arası boşluk (m)

$d_{elektrot}$: elektrotun çapı (m)

A: birim yüzey alanı (m²)

da_y : boşluk oranı gradyanı

Birim saniyede üretilen gaz miktarı (mol/s):

$$\dot{n}(y) = \frac{I(y)}{z \cdot F} \quad (3.43)$$

Burada;

I(y): Akım yoğunluğu (Amper/sn)

z: elektron sayısı (hidrojen üretimi için z = 2)

İdeal gaz denklemi kullanılarak üretilen her bir gaz için hacimsel üretim hesaplanabilir:

$$\dot{V}(y) = \frac{\dot{n}(y) \cdot R \cdot T}{P} \quad (3.44)$$

Burada

\dot{V} : Hacimsel debi (m³/s)

R: Gaz sabiti (m³·atm/mol·K)

T: Sıcaklık (K)

P: Basınç (atm)

Denklem (3.43) ve Denklem (3.44)'ün kombinasyonu ile, hacimsel debinin akım yoğunluğuna bağlı değişimi Denklem (3.45) ile gösterilmiştir.

$$V_{H_2}(y) = \frac{I(y) \cdot R \cdot T \cdot d_{elektrot} \cdot dy}{2 \cdot F \cdot P} \quad (3.45)$$

$$V_{O_2}(y) = \frac{I(y) \cdot R \cdot T \cdot d_{elektrot} \cdot dy}{4 \cdot F \cdot P} \quad (3.46)$$

Denklem (3.42) ve Denklem (3.45)'in kombinasyonu ile boşluk oranı ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki Denklem (3.47) ile gösterilmiştir.

$$V_{H_2} \cdot d_{elektrot} \cdot w \cdot da_y = \frac{I(y) \cdot R \cdot T \cdot d_{elektrot} \cdot dy}{2 \cdot F \cdot P} \quad (3.47)$$

$$da_y = \frac{R \cdot T \cdot I(y) \cdot dy}{2 \cdot F \cdot P \cdot w \cdot V_{H_2}} \quad (3.48)$$

Denklem (3.24)'te oluşan hidrojen gazı kabarcıklarının hızları hesaplanmıştır. Denklem (3.47) ve Denklem (3.48)'e entegre edilirse;

$$da_y = \frac{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot I(y) \cdot dy}{F \cdot P \cdot g \cdot w \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit})} \quad (3.49)$$

Ancak elektrotlar akışkan elektrolitin içinde oldukları için, yüzeyde oluşan rezistivite aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir [23]:

$$r_s = R_s \cdot \frac{A}{L} \quad (3.50)$$

Burada

r_s : Resistivite (ohm.m)

R_s : Yüzey Resistansı (ohm)

L: Elektrotların boyu (m)

A: elektrotların kesit alanı (m²) ise;

$$R_s = \frac{r_s}{\pi \cdot d_{elektrot}} \quad (3.51)$$

Bruggemans denklemi ile rezistivitenin boşluk oranına bağlı olarak ifade edilmiştir [82]:

$$r_s = r_0 \cdot (1 - \alpha_{H_2})^{3/2} \quad (3.52)$$

r_0 : T = 0 °C'de olan ise özgül rezistans sıcaklığına karşılık gelmektedir.

Elektrotlar arası gerilim farkının ΔE (Volt) olduğu ve elektrotlar arası boşluk oranının w olduğu bir elektroliz düzeneğinde, akım yoğunluğunun değişimi:

$$I(y) = \frac{\Delta E}{R_s} = \frac{\Delta E \cdot \pi \cdot d_{elektrot}}{r_0 \cdot (1 - \alpha_{H_2}(y))^{3/2}} \quad (3.53)$$

$$n_{H_2}(y) = \frac{\Delta E \cdot d_{elektrot}}{2 \cdot F \cdot r_0 \cdot (1 - \alpha_{H_2}(y))^{3/2}} \quad (3.54)$$

$$da_y = \frac{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot \pi \cdot d_{elektrot} \cdot dy}{F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0 \cdot (1 - \alpha_{H_2}(y))^{3/2}} \quad (3.55)$$

$$\frac{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot}}{F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0} = k \text{ olsun}$$

$$da_y = \frac{k}{(1 - \alpha_{H_2}(y))^{3/2}} \cdot dy \text{ integralini çözümü ile boşluk oranının y eksenini boyunca değişim}$$

fonksiyonu bulunmuştur:

$$\alpha_y = 1$$

$$- \left(\frac{F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0}{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot} \cdot y + F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0} \right)^2 \quad (3.56)$$

Bulunan bu fonksiyon $\phi(y)$, $\nabla_{H_2}(y)$ ve $n_{H_2}(y)$ değerlerinin hesaplamasında kullanılabilir. Yukarıdaki denklemlerde yerine yazılarak;

$$I(y) = \frac{\Delta E \cdot \pi \cdot d_{elektrot}}{r_0 \cdot \left(\frac{F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0}{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot} \cdot y + F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0} \right)^3} \quad (3.57)$$

$$n_{H_2}(\dot{y}) = \frac{\Delta E \cdot \pi \cdot d_{elektrot}}{2 \cdot F \cdot r_0 \cdot \left(\frac{F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0}{9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot} \cdot \dot{y} + F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0} \right)^3} \quad (3.58)$$

$$\dot{V}_{H_2}(\dot{y}) = \frac{d_{elektrot} \cdot \delta \cdot R \cdot T \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot}}{2 \cdot (g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0)^3 \cdot (F \cdot P \cdot r_0)^4} \cdot [9 \cdot R \cdot T \cdot \mu_{elektrolit} \cdot \Delta E \cdot d_{elektrot} \cdot \dot{y} + F \cdot P \cdot g \cdot d_{H_2}^2 \cdot (\rho_{H_2} - \rho_{elektrolit}) \cdot r_0]^3 \quad (3.59)$$

3.3. ELEKTROLİZİN TERMODİNAMIĞI VE AYRIŞMA GERİLİMİ

3.3.1. Elektrolizin Termodinamiği

Alkali elektrolizde, proses sıcaklığı ve değişimi, prosese termal enerji olarak uygulanabilen entalpi değişiminin maksimum oranına karşılık gelir. Standart sıcaklık ve basınç altında (298,15 K and 1 atm) ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri aşağıda verilmiştir [30].

$$\Delta G_0 = 237,21 \text{ kJ/mol}$$

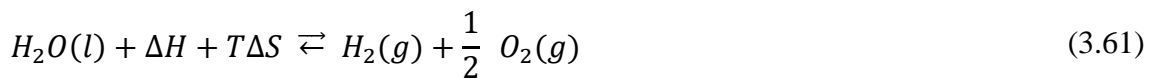
$$\Delta S_0 = 0,1631 \text{ kJ/mol K}$$

$$\Delta H_0 = 285,84 \text{ kJ/mol}$$

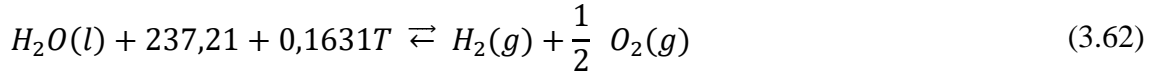
Bu veriler ışığında, standart sıcaklık ve basınçta elektrolitik hidrojen üretimi için gereken toplam enerji Denklem (3.57) ile ifade edilmektedir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = (237,21 - 0,1631 \cdot T) \frac{\text{kJ}}{\text{molH}_2} \quad (3.60)$$

Toplam elektroliz reaksiyonu elektrotlarda oluşan iki elektrokimyasal reaksiyonun toplamıdır. Su elektrolizinin stokiyometrik net enerjisel reaksiyonu Denklem (3.57)'de verilmektedir.



Denklem (3.60) ve Denklem (3.61) yardımıyla standart sıcaklık ve basınç koşullarında, alkali suyun elektrolizinin net enerjisel reaksiyonu Denklem (3.62) ile de ifade edilebilir.



3.3.2. Elektrolizde Ayrışma Gerilimi Termodinamiği

Suyun teorik ayrışma gerilimi 1,227 V'dur. Ancak elektroliz reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için sistemde oluşan aşırı gerilimlerin de aşılması gerekmektedir.

$$E_{katot} = 0,431 V$$

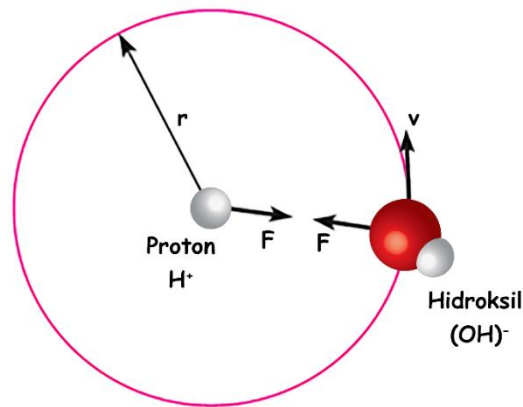
$$E_{anot} = -0,814 V$$

$$E_{rev} = E_{katot} - E_{anot} = 1,227 V$$

3.4. KUANTUM MEKANİKSEL MODELLEME

3.4.1. Hidroksil İyonunun Protonla Etkileşiminin Analizi

Klasik fizik hesaplamalarına göre, hidroksil iyonunun hareketini dairesel kabul ederek matematiksel analiz gerçekleştirilebilir. Tez çalışması kapsamında, merkezde protonun yer aldığı ve hidroksil iyonunun protondan r uzaklıkta olduğunun modeli Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Hidroksil iyonunun protondan r uzaklıkta bir yörüngede tutan merkezci kuvvet F_c ile aralarındaki F_e elektrik kuvvet tarafından sağlanır. Dinamik açıdan kararlı bir yörünge için koşul bu iki kuvvetin birbirine eş olmasını beklenmektedir.



Şekil 3.6. Modellenen sistemde hidroksil iyonuna ve protona etki eden kuvvetler.

$$F_c = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (3.63)$$

$$F_e = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \quad (3.64)$$

Hidroksil iyonunun E toplam enerjisi kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır.

$$E_K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (3.65)$$

$$E_P = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (3.66)$$

Belirli bir yörünge üzerinde hareket ettiği varsayılan hidroksil iyonunun toplam enerjisi ($E_T = E_K + E_P$) Denklem (3.65) ve Denklem (3.66) kullanılarak Denklem (3.67)'deki haliyle bulunmuştur:

$$E_T = -\frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (3.67)$$

3.4.2. Schrödinger Denklemi

Newton mekaniğinin temel denkleminin ikinci hareket yasası olması gibi, kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger denklemi, Ψ değişkeni için bir dalga denklemdir. Kuantum mekaniğinde Ψ dalga fonksiyonu, genel dalga hareketinin y dalga değişkenine karşılık gelir. Fakat Ψ , y gibi ölçülebilen bir büyüklük değildir ve dolayısıyla karmaşık olabilir. Bu sebepten dolayı +x yönünde serbestçe hareket eden E enerjili ve p momentumuna sahip bir parçacığa eşdeğer dalga fonksiyonunun zamana bağlı ifadesi Denklem (3.68)'de tanımlanmıştır.

$$\Psi = A \cdot \exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right)(E \cdot t - p \cdot x)\right] \quad (3.68)$$

Burada;

Ψ : Dalga fonksiyonunun ifadesi

E: Enerji (eV)

p = Parçacığın Momentumu (kg.m/s)

h = Plank Sabiti ($6,026 \cdot 10^{-34}$ J · s)

$$\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Serbestçe hareket eden E enerjili ve p momentumuna sahip bir parçacığa eşdeğer dalga fonksiyonunun konuma göre iki kez ve zaman değişkenine göre bir kez türevlerinin alınmasıyla elde edilen ifadeler Denklem (3.69) ve Denklem (3.70)'de sunulmuştur.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \cdot \Psi \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i \cdot E}{\hbar} \cdot \Psi \quad (3.70)$$

Işık hızına göre küçük hızlarda p momentumuna sahip m kütleli bir parçacığın toplam enerjisi E, kinetik enerjisi ($E_K = p^2/2 \cdot m$) ile potansiyel enerjisi U'nun toplamına eşittir.

$$E = E_K + U(x, t) = \frac{p^2}{2 \cdot m} + U(x, t) \quad (3.71)$$

Denklem (3.71)'de U potansiyel enerjisi, -e yükünün +e yükünden r kadar uzakta olduğundaki potansiyel enerjisidir.

$$U = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} = -\frac{k \cdot e^2}{r} \quad (3.72)$$

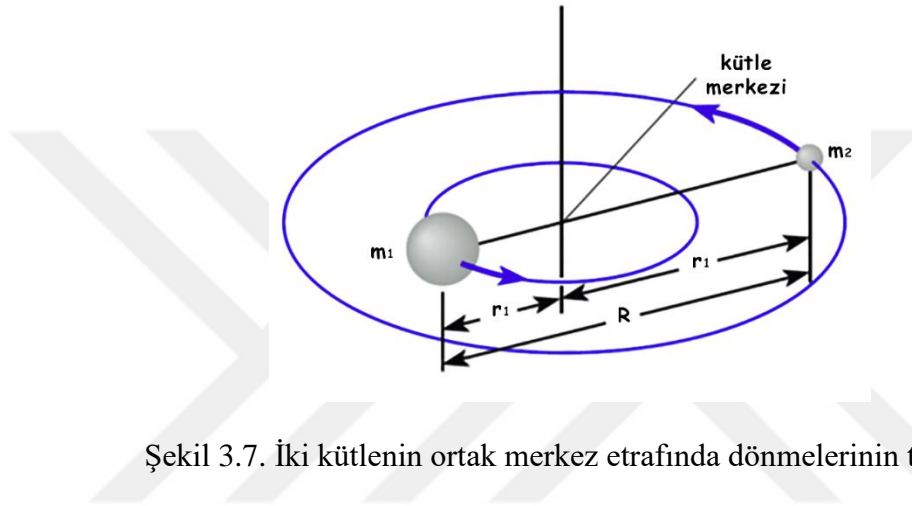
Burada k: Colomb sabitidir.

Serbestçe hareket eden parçacığın dalga fonksiyonunu kullanarak bir boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemi elde edilmiş olup, Denklem (3.73)'de gösterilmiştir [79].

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x, t) \cdot \Psi(x, t) \quad (3.73)$$

Bir hidrojen atomu, +e yüklü bir parçacık olan bir protonla, -e yüklü bir parçacık olan elektrondan oluşur. Protonun kütlesi elektronun kütlesinden yaklaşık 1836 kat daha ağırdır. Kuramsal kolaylık açısından protonu sabit, elektronu ise onun etrafında hareketli ve elektron protonun elektrik alanı sebebiyle kaçması engellenmiş kabul edilmektedir. Literatürde hidrojen çekirdeğinin yani protonun sabit olduğu varsayılarak, elektronun onun etrafında döndüğü kabul edilmiştir. Gerçekte ise, hem çekirdek

(protonlar ve nötronlar) hem de elektron, çekirdeğin kütlesi elektronunkinden çok büyük olduğu için çekirdeğe çok yakın ortak kütle merkezi etrafında dönerler. Bu tür sistem daha ağır olan parçacığın konumu etrafında dönen m kütleli bir parçacığa eşdeğerdir. Matematiksel olarak analizlerin gerçekleştirilebilmesi için, elektron kütlesi yerine indirgenmiş kütle kullanılır. İndirgenmiş kütle, iki cisim olan istemlere uygularken kullanılan etkili atalet kütlesidir (Şekil 3.7). İndirgenmiş kütle kullanılarak, iki cisim tıpkı tek bir cisim gibi düşünülüp, çözüm gerçekleştirilebilir. Kütleleri m_1 ve m_2 olan iki cismin indirgenmiş kütlelerinin tespiti Denklem (3.74)'te gösterilmektedir.



Şekil 3.7. İki kütlenin ortak merkez etrafında dönmelerinin tasviri.

$$\hat{m} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.74)$$

Denklem (3.73)'te elde edilen bir boyutta zamana bağlı Schrödinger denkleminin 3 boyutlu zamandan bağımsız formu Denklem (3.75)'te gösterilmektedir.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (E - U) \cdot \Psi = 0 \quad (3.75)$$

U potansiyel enerjisi, r 'nin bir fonksiyonu olduğu için, küresel kutupsal koordinatlarda Schrödinger denkleminin kullanmak ve uygulamak kolaylık sağlayacaktır. Modellenen sistemde Schrödinger denklemini küresel kutupsal koordinatlarda yazmanın yararı, bu haldeyken her biri tek koordinat içeren üç bağımsız denkleme ayrılabilmesidir.

Üç boyutlu kutudaki bir parçacığın betimlenebilmesi için Ψ dalga fonksiyonunun uyması gereken üç sınır koşulu olduğu için, üç kuantum sayısı gerekmektedir. Proton

etrafından hareket eden OH⁻'in hareketi kutunun duvarları yerine, protonun uzaklığının karesiyle orantılı bir elektrik alanı tarafından kısıtlanmaktadır.

Şekil 3.8 ile belirtilen küresel kutupsal koordinatlarda,

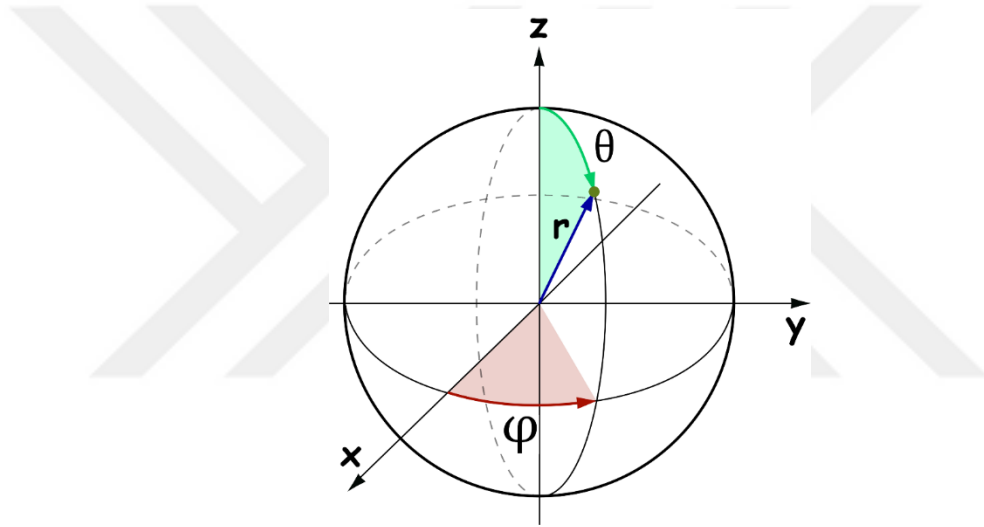
r: Orjinden çizilen yarıçap vektörünün uzunluğu,

θ (Kutup açısı) : Yarıçap vektörü ile +z eksenini arasında kalan açı,

φ (Azimut açısı): Yarıçap vektörünün xy düzlemindeki izdüşümü ile, +x eksenini arasındaki açı

$$0 < \theta < \pi$$

$$0 < \varphi < 2\pi$$



Şekil 3.8. Kutupsal koordinatların gösterimi.

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (E - U) \cdot \Psi = 0 \quad (3.76)$$

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \right) \cdot \Psi = 0 \quad (3.77)$$

Bu denklem proton etrafında hareket ettiği varsayılan ve tek bir parçacık olarak düşünülen hidroksil iyonunun Ψ dalga fonksiyonunun sağladığı kısmi diferansiyel

denklemdir. Bu denklemin analitik olarak çözümünün yapılabilmesi için, Schrödinger denklemini üç farklı bağımsız denklem olarak yazılması ile gerekmektedir. Sadece r'ye bağlı, sadece θ 'ya bağlı ve sadece φ 'ya bağlı üç fonksiyon tanımlanmış ve dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde yeniden tanımlanmıştır.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Gamma(\theta) \cdot \Omega(\varphi) \quad (3.78)$$

Burada;

R(r) fonksiyonu sadece r'ye bağlı,

$\Gamma(\theta)$ fonksiyonu sadece θ 'ye bağlı ve

$\Omega(\varphi)$ fonksiyonu sadece φ 'ye bağlıdır.

R(r) fonksiyonu OH'nin Ψ dalga fonksiyonunun merkezde olduğu varsayılan protondan başlayan bir yarıçap vektörü boyunca θ ve φ sabitken değişimini;

$\Gamma(\theta)$ fonksiyonu OH'nin Ψ dalga fonksiyonunun merkezi protonun merkezi kabul edilen bir kürenin boylam dairesi boyunca φ ve r sabitken değişimini;

$\Omega(\varphi)$ fonksiyonu OH'nin Ψ dalga fonksiyonunun merkezi protonun merkezi kabul edilen bir kürenin enlem dairesi boyunca θ ve r sabitken değişimini ifade eder.

Denklem (3.77), belirtilen fonksiyonlar cinsinden yeniden yazılırsa;

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Gamma(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Omega(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varphi^2} \\ + \frac{2 \cdot m \cdot r^2 \cdot \sin^2 \theta}{\hbar^2} \cdot \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \right) \cdot \Psi = 0 \end{aligned} \quad (3.79)$$

Elde edilen denklem değişken türlerine göre yeniden düzenlense;

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Gamma(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{2 \cdot m \cdot r^2 \cdot \sin^2 \theta}{\hbar^2} \cdot \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \right) = - \frac{1}{\Omega(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (3.80)$$

Denklem (3.80)'nin sol taraftaki terimler θ ve r'nin fonksiyonu, sağ tarafta yer alan terim ise φ 'nin bir fonksiyonudur. Matematiksel olarak bu eşitliğin mümkün olması

için, denklemin her iki tarafının aynı sabit sayıya eşit şartıyla mümkündür. Eşitliğin her iki tarafını k^2 sabitine eşit olduğu varsayılarak analitik çözüm tamamlanabilir.

$$-\frac{1}{\Omega(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varphi^2} = k^2$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta \cdot \Gamma(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right) + \frac{2 \cdot m \cdot r^2}{\hbar^2} \\ \cdot \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \right) \cdot \Psi = \frac{k^2}{\sin^2 \theta} \end{aligned} \quad (3.81)$$

Denklem (3.81)'de r ve θ 'ya bağlı ifadeleri aynı tarafta toplanırsa;

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \\ = \frac{k^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta \Gamma(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (3.82)$$

Denklem (3.82)'de sol taraftaki terimler r 'nin fonksiyonu, sağ tarafta yer alan terim ise θ 'nin bir fonksiyonudur. Matematiksel olarak bu eşitliğin mümkün olması için, denklemin her iki tarafının aynı sabit sayıya eşit şartıyla mümkündür. Eşitliğin her iki tarafını t^2 sabitine eşit olduğu varsayılarak çözüm tamamlanabilir.

$$\frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2 \cdot m \cdot r^2}{\hbar^2} \cdot \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \right) = t^2 \quad (3.83)$$

$$\frac{k^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta \cdot \Gamma(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right) = t^2 \quad (3.84)$$

Tek değişkene indirgenmiş bayağı diferansiyel denklemler olarak ifade edilirse;

$$\frac{1}{\Omega(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varphi^2} + k^2 = 0 \quad (3.85)$$

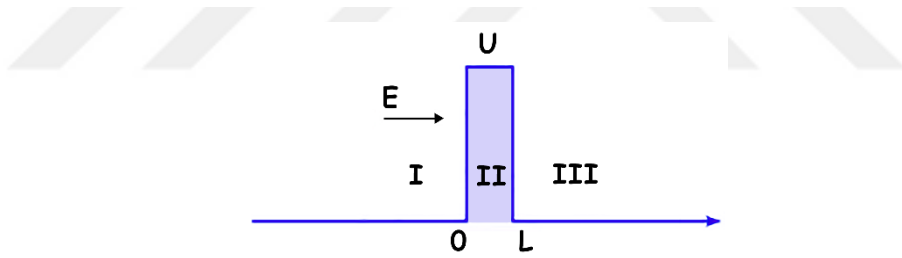
$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left\{ \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \right) - \frac{t^2}{r^2} \right\} \cdot R(r) = 0 \quad (3.86)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial\Gamma}{\partial\theta} \right) + \left\{ t^2 - \frac{k^2}{\sin^2\theta} \right\} \cdot \Gamma(\theta) = 0 \quad (3.87)$$

3.4.3. Kuantum Tünelleme

Kuantum tünelleme, enerjisi E olan ve aşması gereken enerji bariyeri U olarak tanımlanmış bir parçacığın, sonlu kalınlıkta olan bir engele çarpması ile engelden geçip diğer taraftan çıkması için büyük olmamakla birlikte sıfır da olmayan bir olasılık olduğunu açıklayan bir kavramdır. Kuantum tünellemeye engele gelen parçacık bariyeri aşmak için yeterli enerjiye sahip değildir, ancak yine de bu engelin içinden tünelden geçer gibi geçebilir. Bariyer ne kadar yüksek ve ne kadar geniş ise, parçacığın geçme şansı o kadar azdır.

Şekil 3.9'da enerjisi potansiyel engelinden daha küçük enerjiye sahip olan bir parçacık, bir potansiyel engeline yaklaştığında, klasik mekaniğe göre parçacık geri yansıtılmalıdır. Ancak kuantum mekaniğinde parçacığa gelen De Broglie dalgaları kısmen yansıtılır kısmen geçirilir. Bunun anlamı parçacığın engelden sızması için belirli bir olasılığın olmasıdır.



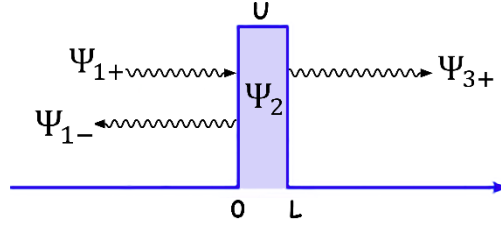
Şekil 3.9. U enerji baryerine gelen E enerjili bir parçacığın gösterimi.

Hepsi E kinetik enerjisine sahip olan bir özdeş parçacıklar huzmesi düşünülün: Hüzme, Şekil 3.10'da görüldüğü gibi soldan yüksekliği U ve genişliği L olan bir potansiyel engelinin üzerine düşmektedir.

$$U = 0 \quad x < 0 \text{ ve } x > L$$

$$U = U \quad 0 < x < L$$

$x < 0$ noktasında parçacığın üzerine herhangi bir kuvvet etki etmemektedir.



Şekil 3.10. U enerjili baryerine engele gelen parçacığın De Broglie dalgaları ile temsili gösterimi.

Bu durumda 1. bölgede parçacık için bir boyutlu zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ve genel çözümleri Denklem (3.88), Denklem (3.89) ve Denklem (3.90) ile ifade edilmiştir:

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot E \cdot \psi_1 = 0 \quad (3.88)$$

$$\psi_1 = A \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot x} + B \cdot e^{-i \cdot k_1 \cdot x} \quad (3.89)$$

$$\psi_1 = \psi_{1+} + \psi_{1-} \quad (3.90)$$

Burada

$\psi_{1+} = A \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot x}$ engele gelen dalgayı temsil ederken,

$\psi_{1-} = B \cdot e^{-i \cdot k_1 \cdot x}$ engelden yansıyan dalgayı temsil eder.

k_1 katsayısı, engel dışındaki dalga sayısını ifade etmektedir.

$$k_1 = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$$

Burada;

λ = Dalga boyu (m)

$x > L$ noktasında parçacığın üzerine herhangi bir kuvvet etki etmemektedir. Bu durumda 3. bölgede parçacık için bir boyutlu zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ve genel çözümleri Denklem (3.91), Denklem (3.92) ve Denklem (3.93) ile ifade edilmiştir:

$$\frac{\partial^2 \psi_3}{\partial x^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot E \cdot \psi_3 = 0 \quad (3.91)$$

$$\Psi_3 = F \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot x} + G \cdot e^{-i \cdot k_1 \cdot x} \quad (3.92)$$

$$\Psi_3 = \Psi_{3+} + \Psi_{3-} \quad (3.93)$$

Burada;

$\Psi_{3+} = F \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot x}$ engeli geçen dalgayı temsil ederken,

$\Psi_{3-} = G \cdot e^{-i \cdot k_1 \cdot x}$ engelden yansıyan dalgayı temsil eder. Ancak 3. bölgede yansıtılacak herhangi bir dalga olmadığı için yani $G = 0$ 'dır.

$0 < x < L$ noktasında klasik fiziğe göre parçacığın bulunmasının mümkün olmaması gerekmektedir. Ancak kuantum mekaniksel olarak $E < U$ koşulunda Schrödinger denklemi ve genel çözümü Denklem (3.94) ve Denklem (3.95) ile verilmiştir. Bu çözüm şekli, tünelin içerisinde salınım şeklinde bir hareketin olmadığını ifade ederken, buna bağlı olarak hareketli bir parçacığı temsil etmez. Ancak $|\Psi_2|^2$ olasılık yoğunluğu sıfır değildir. Dolayısıyla parçacığı engelin içinde bulmak için sonlu bir olasılık vardır. Böyle bir parçacık 3. bölgeye geçebilir ya da 1. bölgeye geri dönebilir.

$$\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (E - U) \cdot \Psi_2 = \frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (U - E) \cdot \Psi_2 = 0 \quad (3.94)$$

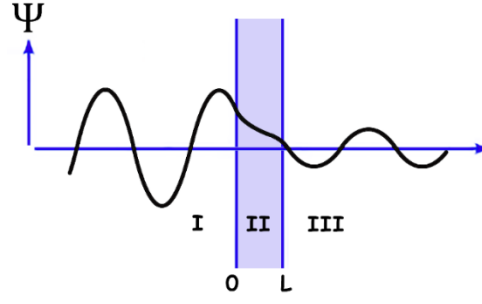
$$\Psi_2 = C \cdot e^{k_2 \cdot x} + D \cdot e^{-k_2 \cdot x} \quad (3.95)$$

Burada k_2 katsayısı, engelin içindeki dalga sayısını ifade etmektedir.

$$k_2 = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (U - E)}}{\hbar}$$

3.4.4. Engelden Geçiş Olasılığı

E enerjisine sahip bir parçacığın kendi enerjisinden daha büyük olan ve yüksekliği U olarak tanımlanmış ve sonlu kalınlıkta olan bir engele çarpması ile engelden geçip diğer taraftan çıkması için geçiş olasılığının hesaplanması gerekmektedir. Tünelden geçiş olasılığını hesaplamak için üç bölgedeki dalga fonksiyonları için (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3) sınır koşulları uygulanarak çözümlerinin yapılması gerekmektedir. Çözüm için, dalga fonksiyonunun kendisi Ψ ve konuma göre birinci türevi $d\Psi/dx$ her yerde sürekli olmalıdır. Engele gelen, engeli geçen ve engelden yansıyan dalganın I., II. ve III. bölgelerde temsili olarak gösterimi, Şekil 3.11 ile ifade edilmektedir.



Şekil 3.11. Engele gelen, geçen ve yansıyan dalganın temsili gösterimi.

$x = 0$ ve $x = L$ 'de dalga fonksiyonunun kendisi Ψ ve konuma göre birinci türevi $d\Psi/dx$ her yerde sürekli olmalıdır.

$$x = 0$$

$$\Psi_1 = \Psi_2 \quad (3.96)$$

$$\frac{d\Psi_1}{dx} = \frac{d\Psi_2}{dx} \quad (3.97)$$

$$x = L$$

$$\Psi_2 = \Psi_3 \quad (3.98)$$

$$\frac{d\Psi_2}{dx} = \frac{d\Psi_3}{dx} \quad (3.99)$$

Sınır koşulları Denklem (3.89), Denklem (3.92) ve Denklem (3.95)'de elde edilen dalga denklemlerine uygulanmalıdır.

$$A + B = C + D \quad (3.100)$$

$$i \cdot k_1 \cdot A - i \cdot k_1 \cdot B = -k_2 \cdot C + k_2 \cdot D \quad (3.101)$$

$$C \cdot e^{-k_2 \cdot L} + D \cdot e^{k_2 \cdot L} = F \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot L} \quad (3.102)$$

$$-k_2 \cdot C \cdot e^{-k_2 \cdot L} + k_2 \cdot D \cdot e^{k_2 \cdot L} = i \cdot k_1 \cdot F \cdot e^{i \cdot k_1 \cdot L} \quad (3.103)$$

Bir parçacığın engelden geçme olasılığı ise engelden çıkan parçacık akısı ile engele gelen akının oranı ile hesaplanabilir:

Geçiş olasılığının hesaplanabilmesi için, Denklem (3.100), Denklem (3.101), Denklem

(3.102) ve Denklem (3.103)'te yer alan her bir katsayının ayrı ayrı belirlenmesine gerek duyulmamakla beraber, A/F oranına ihtiyaç duyulmaktadır.

$$T = \frac{|\Psi_{3+}|^2 \cdot \vartheta_{3+}}{|\Psi_{1+}|^2 \cdot \vartheta_{1+}} = \frac{F \cdot \overline{F} \cdot \vartheta_{3+}}{A \cdot \overline{A} \cdot \vartheta_{1+}} = \left(\frac{A \cdot \overline{A}}{F \cdot \overline{F}} \right)^{-1} \quad (3.104)$$

Denklem (3.105)'te A/F oranı ve Denklem (3.106)'da $(\overline{A}/\overline{F})$ analitik olarak çözümlenmiştir.

$$\left(\frac{A}{F} \right) = \left[\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \cdot e^{(i \cdot k_1 + k_2) \cdot L} + \left[\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \cdot e^{(i \cdot k_1 - k_2) \cdot L} \quad (3.105)$$

$$\left(\frac{\overline{A}}{\overline{F}} \right) = \left[\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \cdot e^{(-i \cdot k_1 + k_2) \cdot L} + \left[\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \cdot e^{(-i \cdot k_1 - k_2) \cdot L} \quad (3.106)$$

Denklem (3.105) ve Denklem (3.106) yardımıyla elde edilen $\frac{A \cdot \overline{A}}{F \cdot \overline{F}}$ ifadesi düzenlenerek Denklem (3.107)'de sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \frac{A \cdot \overline{A}}{F \cdot \overline{F}} &= e^{2 \cdot k_2 \cdot L} \left(\frac{1}{4} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) + \frac{1}{16} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) \\ &+ e^{-2 \cdot k_2 \cdot L} \left(\frac{1}{4} - \frac{i}{16} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) + \left(\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.107)$$

Denklem 3.104 yardımıyla geçiş olasılığı hesaplanmıştır:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{A \cdot \overline{A}}{F \cdot \overline{F}} \right)^{-1} \\ &= \left[e^{2 \cdot k_2 \cdot L} \left(\frac{1}{4} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) + \frac{1}{16} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-2 \cdot k_2 \cdot L} \left(\frac{1}{4} - \frac{i}{16} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) + \left(\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right) \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.108)$$

U potansiyel engelin, gelen parçacığın E enerjisine göre yüksek olduğu farz edilirse, bu durumda;

$$\left(\frac{k_2}{k_1} > \frac{k_1}{k_2}\right) \approx \frac{k_2}{k_1}$$

olması beklenir.

Ψ_2 dalgasının $x = 0$ ve $x = L$ arasında zayıflayacağı kadar geniş olduğu farz edilirse, bu durumda

$$k_2 \cdot L \gg \gg \gg 1 \text{ ve } e^{k_2 \cdot L} \gg e^{-k_2 \cdot L}$$

olması beklenir. Bu sadeleştirmelerle Denklem (3.107) ve Denklem (3.108)'e bu sadeleştirmeler uygulanarak gerekli düzenlemeler yapılırsa, geçiş olasılığı Denklem (3.110) ile yeniden hesaplanmış olur.

$$\frac{A \cdot \bar{A}}{F \cdot \bar{F}} = e^{2 \cdot k_2 \cdot L} \left(\frac{1}{4} + \frac{k_2^2}{16 \cdot k_1^2} \right) \quad (3.109)$$

$$T = \frac{|\Psi_{3+}|^2 \cdot \vartheta_{3+}}{|\Psi_{1+}|^2 \cdot \vartheta_{1+}} = \frac{F \cdot \bar{F} \cdot \vartheta_{3+}}{A \cdot \bar{A} \cdot \vartheta_{1+}} = \left(\frac{A \cdot \bar{A}}{F \cdot \bar{F}} \right)^{-1} = \left[\frac{16}{4 + \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2} \right] e^{-2 \cdot k_2 \cdot L} \quad (3.110)$$

3.4.5. Parçacığın Bulunma Olasılığı

Hidroksil iyonunu bir r, θ, φ noktasında bulunmasının olasılık yoğunluğu $|\Psi_2|^2$ ile orantılıdır. Elektronu herhangi bir dV hacmi içerisinde bulma olasılığı ise $|\Psi_2|^2 dV$ 'dir. Küresel koordinatlarda hacim elemanı Denklem (3.111) ile bulunur.

$$dV = (dr) \cdot (r \cdot d\theta) \cdot (r \cdot \sin\theta \cdot d\varphi) = r^2 \cdot r \cdot \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (3.111)$$

Bir protondan belirli bir miktar uzakta yer alan hidroksil iyonunu, proton merkezinden r ile $r+dr$ uzaklıkları arasında küresel bir kabuk içinde bir yerde bulma olasılığı Denklem (3.112) ile belirlenebilir.

$$\begin{aligned} P(r) \cdot dr &= r^2 \cdot |R(r)|^2 \cdot dr \cdot \int_0^\pi |\Gamma(\theta)|^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot \int_0^{2\pi} |\Omega(\varphi)|^2 \cdot d\varphi \\ &= r^2 \cdot |R(r)|^2 \cdot dr \end{aligned} \quad (3.112)$$

4. NÜMERİK MODELLEME

Kuantum mekaniği gibi problemlerin çözümü için yüksek hassasiyette olup aynı zamanda hızlı ve doğru sonuç alınabilmesi için uygun yöntemlerin tercih edilmesi gerekmektedir. Nümerik hesaplamalarda kullanılacak olan sayısal yöntemlerin tercih edilmesi için dikkat edilmesi gereken kriterler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Simülasyon Süresi
- Analizin Gerçekleştirileceği Bilgisayar Özellikleri (RAM, CPU, Harddisk)
- Kullanılan Programlama Dili
- Sonuçların Görselleştirileceği Uygun Çizim Programları

Problemin çözümünde kullanılacak nümerik yöntemin ve problemin gerektirdiği tüm ihtiyaçlar belirlenerek optimizasyon yapılmalıdır. Nümerik hesaplamalarda direkt ya da iteratif yöntemler kullanılırlar. Direkt yöntemler genelde belirli sayıda bilgisayar işlemi ile çözüme ulaşma imkânı sağlarken, iteratif yöntemlerde ise yakınsama prensibine göre bilgisayar işlem sayısı belirlenir. İteratif yöntemlerde iterasyonun yakınsaması ve çözüm için yeterli miktarda uzun olması durumunda iterasyonun sonlandırılmasına karar verilir.

4.1. SONLU FARKLAR METODU

Diferansiyel denklemler uzun yıllardır, dünyada çoğu fiziksel bilimler ve mühendislik dallarında önemli bir yer tutmaktadır. Diferansiyel denklemleri cebirsel denklemlerden ayıran en önemli özellik fonksiyon türevleri içermeleridir. İçerisinde bir ya da daha fazla bağımlı değişkenin, bir ya da daha çok bağımsız değişkene göre türevleri bulunan denkleme ise Kısmi Diferansiyel Denklem (KDD) denir. KDD'ler eliptik, parabolik veya hiperbolik olabilir. Kısmi Diferansiyel Denklemlerin mühendislik uygulamalarında geniş bir yeri vardır. KDD'lerin çözümünde en yaygın olarak sonlu farklar yöntemi kullanılır. Sonlu fark yaklaşımları sonlu sayıda noktada çözüme yaklaşma temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde türev operatörleri yerine, sonlu fark ifadeleri kullanılır. Sonlu fark formülasyonları çoğu zaman Taylor seri açılımına dayanılarak yapılabileceği

gibi, polinomlar yardımıyla da ayrıklaştırma yapılabilir. Sonlu farklar yönteminde fonksiyonun 1. ve 2. Dereceden türevi dikkate alınır. Herhangi bir diferansiyel denklem sonlu fark operatörleri yardımı ile çözülebilir. Bu fark operatörleri ileri fark, geri fark ve merkezi fark operatörleri şeklinde birbirinden farklı formda yazılabilmektedir [80], [81]. Fakat bu tez çalışmasında merkezi fark formülleri kullanılmıştır.

4.1.1. Birinci Türev İçin İleri Fark, Geri Fark ve Merkezi Fark Bağlıntılarının Türetilmesi

Bir $f(x)$ fonksiyonunun $(x+\Delta x)$ noktasındaki değeri Taylor seri açılımı ile aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + (\Delta x) \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.1)$$

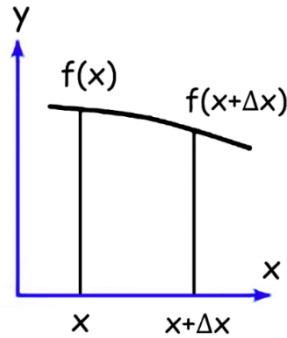
Taylor serisinden birinci türev çekilirse;

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} - \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.2)$$

$$O(\Delta x) = - \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.4)$$

Bu ifade f fonksiyonunun x 'e göre birinci türevi için yapılmış birinci dereceden bir yaklaşımdır. İ indisini kullanarak düzenlenirse; türev için birinci mertebeden ileri fark formülasyonu elde edilir. İleri fark fonksiyonları şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. İleri fark fonksiyonlarının gösterimi.

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.5)$$

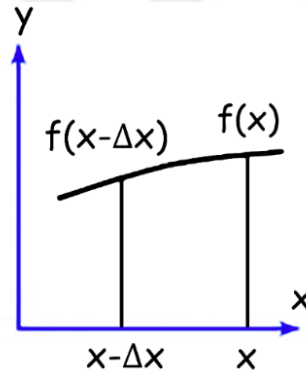
$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.6)$$

şeklinde gösterilir ve adım uzunluğu azaltıldıkça bu yaklaşık formülün gerçek türeve o kadar yakın olacağı açıktır.

Benzer şekilde; bir $f(x)$ fonksiyonunun $(x-\Delta x)$ noktasındaki değeri Taylor seri açılımı ile aşağıdaki şekilde yazılır ve Taylor serisinden birinci türev çekilerek türev için birinci mertebeden geri fark formülasyonu elde edilir. Geri fark fonksiyonları şematik olarak Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

$$f(x - \Delta x) = f(x) - (\Delta x) \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.8)$$

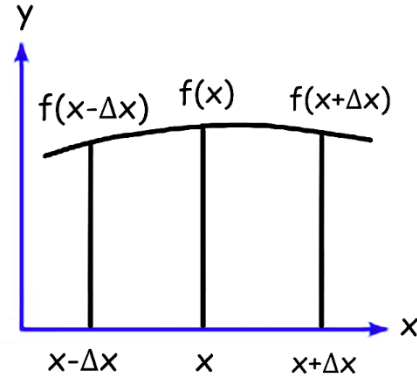


Şekil 4.2. Geri fark fonksiyonlarının gösterimi.

Bir $f(x)$ fonksiyonunun $(x-\Delta x)$ ve $(x+\Delta x)$ noktasındaki Taylor seri açılımları birbirinden çıkarılarak, merkezi fark formülülasyonu elde edilir. Merkezi fark fonksiyonları şematik olarak Şekil 4.3'te gösterilmektedir.

$$f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x) = 2 \cdot (\Delta x) \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{2 \cdot (\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2 \cdot (\Delta x)} + O(\Delta x)^2 \quad (4.10)$$



Şekil 4.3. Merkezi fark fonksiyonlarının gösterimi.

4.1.2. İkinci Türev İçin İleri Fark, Geri Fark ve Merkezi Fark Bağlıntılarının Türetilmesi

Bir $f(x)$ fonksiyonunun $(x+2\Delta x)$ ve $(x-2\Delta x)$ noktasındaki değeri Taylor seri açılımı ile aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$f(x + 2 \cdot \Delta x) = f(x) + (2\Delta x) \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(2 \cdot \Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{(2 \cdot \Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.11)$$

$$f(x - 2 \cdot \Delta x) = f(x) - (2 \cdot \Delta x) \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(2 \cdot \Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(2 \cdot \Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.12)$$

Denklem (4.11)'den Denklem (4.1)'in 2 katı çıkartılarak ikinci türevin ileri fark formülasyonu elde edilebilir.

$$f(x + 2 \cdot \Delta x) - 2 \cdot f(x + \Delta x) = -f(x) + (\Delta x)^2 \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + (\Delta x)^3 \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(x + 2\Delta x) - 2 \cdot f(x + \Delta x) + f(x)}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x) \quad (4.14)$$

İkinci türevin ileri fark formülü;

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_{i+2} - 2 \cdot f_{i+1} + f_i}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x) \quad (4.15)$$

İkinci türevin ileri fark formüllerinin elde edilmesi yöntemine benzer şekilde ikinci türevin geri fark formülleri de elde edilir. Denklem (4.12)'den Denklem (4.7)'nin 2 katı

çıkartılarak ikinci türevin ileri fark formülasyonu elde edilebilir.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_i - 2 \cdot f_{i-1} + f_{i-2}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x) \quad (4.16)$$

İkinci türevin merkezi fark formülü Denklem (4.1) ve Denklem (4.7) denklemlerinin toplanması ile elde edilebilir:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (4.17)$$

Sonlu Farklar Metodu, problemin çözüm metodunda kullanılan domenlere göre üçe ayrılır:

- Statik sonlu Farklar (SSF): Bu yöntem zamana bağlı iteratif çözüm sunmaz. Bu nedenle sadece uzaysal olarak yapılan ayrıklaştırma sonucunda bir matris denklem ortaya çıkar. Bu durum matris denklemlerin içerdiği dezavantajları beraberinde getirmektedir. Laplace ve Poisson denklemleri bu metotla çözülür.
- Frekans Uzayı Sonlu Farklar (FUSF): Bu yöntemde yapılan ayrıklaştırma sonucu bir matris formu ortaya çıkar. Helmholtz denklemi bu metot ile çözülür.
- Zaman Uzayında Sonlu Farklar (ZUSF): Bu yöntem FUSF zamana bağlı iteratif çözüm sunmaz. FUSF yöntemi kompleks sayılar kullanılır. ZUSF ise temelde bir matris denklemin çözümü prensibini kullanmaz. Çözüm tümü ile zamanda ve dolayısı ile uzayda iteratif olarak sağlanmaktadır. Bu yönü ile ZUSF yöntemi, SSF ve FUSF yöntemlerinden tamamen farklıdır. Maxwell denklemi, Dalga denklemi, Schrödinger denklemi bu metotla çözülür.

Kuantum mekaniğindeki problemlerinde yaygın olan kullanılan Schrödinger denklemini analitik olarak çözmek oldukça zordur. Bu nedenle, kuantum sistemleri için çözümler ararken analitik çözümler yerine nümerik çözümler tercih edilir. Schrödinger denkleminin doğrudan tam çözümünün yapılamadığı durumlarda, Sonlu Farklar Yöntemi gibi nümerik yöntemler kullanılır. Zaman bağımlı kısmi diferansiyel denklemlerin nümerik olarak çözümü için en yaygın yöntemlerden biri zaman domeninde sonlu farklar yöntemidir. Bu yöntemin temel bakış açısı, kısmi diferansiyel denklemi uzay ve zamanda ayrıklaştırmak ve sonlu farklar metodu kullanarak yaklaşık türev değerlerini bulmaktır. Zaman Domeninde Sonlu Farklar yöntemi diferansiyel

formdaki Maxwell denklemlerinin doğrudan zaman domeninde ayrıklaştırılıp çözülmesi esasına dayanır [83]. İlk defa 1966 yılında Kane Yee tarafından ortaya atılmıştır. Bu yöntem, uzayın seçilen ayırık noktalarında üç elektrik alan ve üç manyetik alan bileşeninin hesaplanabilmesini sağlar. Böylece elde edilen ayırık denklemler uygun sınır koşulları için belirli zaman artırımında iteratif olarak çözülür [82]-[84].

4.2. BİR BOYUTLU ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN SONLU FARKLAR YÖNTEMİ İLE ÇÖZÜMÜ

Belirli bir problem için Schrodinger denklemini uygulayabilmek için, bir sınır koşulu olan bir diferansiyel denklemi çözmeli ve bu problemin öz değerlerini ve öz fonksiyonlarını belirlenmelidir. Denklem (3.73) bir boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemi olup, kuantum fiziğinde bir dalga fonksiyonunun izole kuantum sisteminin kuantum durumunun matematiksel bir betimlemesidir. Schrödinger denklemi, serbestçe hareket eden parçacığın dalga fonksiyonunu kullanarak elde edilmiştir. Dalga fonksiyonu $\Psi(x,t)$ 'nin kendisi ölçülebilir bir büyüklük değildir. Ancak $|\Psi(x,t)|^2$ olasılık yoğunluğu ölçülebilir bir büyüklüktür ve sıfır değildir.

Kuantum mekaniğinde incelenen sistem hakkında bilgi sahibi olabilmek için dalga fonksiyonu ile betimleme yapılmaktadır. Denklem (2.15)'te yer alan bu dalga fonksiyonu reel ve imajiner kısımlardan oluşan kompleks fonksiyon ile ifade edilir.

Reel ve imajiner kısımlardan oluşan dalga fonksiyonunu, Denklem (3.73)'te yerine konulursa Denklem (4.18) ve düzenlenmiş haliyle Denklem (4.19) elde edilir.

$$\begin{aligned}
 i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial(\Psi_R(x,t) + i \cdot \Psi_I(x,t))}{\partial t} \\
 = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2(\Psi_R(x,t) + i \cdot \Psi_I(x,t))}{\partial x^2} + U(x,t) \cdot (\Psi_R(x,t) \\
 + i\Psi_I(x,t))
 \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned}
 i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial\Psi_R(x,t)}{\partial t} + i^2 \cdot \hbar \cdot \frac{\partial\Psi_I(x,t)}{\partial t} \\
 = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot -\frac{\hbar^2 \cdot i}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2\Psi_I(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t) \cdot \Psi_R(x,t) + U(x,t) \cdot i \\
 \cdot \Psi_I(x,t)
 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Denklem (4.19)'in sağ ve sol tarafından yer alan reel ve imajiner kısımlar ayrı ayrı yazılıp, birbirine eşitlenerek Denklem (4.20) ve Denklem (4.21) elde edilir.

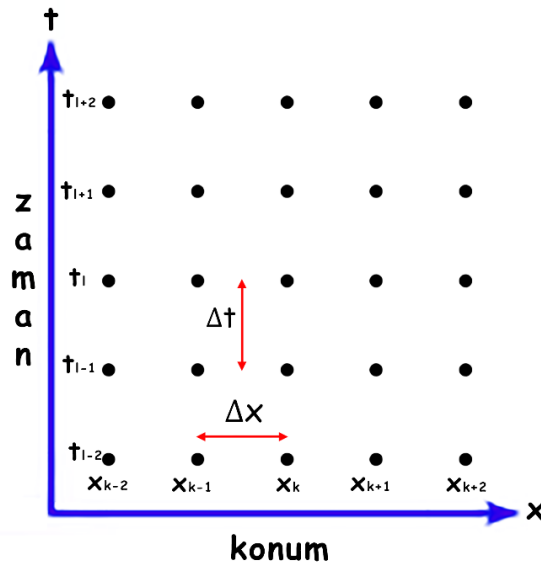
$$\hbar \cdot \frac{\partial \Psi_R(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi_I(x, t)}{\partial x^2} + U(x, t) \cdot \Psi_I(x, t) \quad (4.20)$$

$$\hbar \cdot \frac{\partial \Psi_I(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi_R(x, t)}{\partial x^2} - U(x, t) \cdot \Psi_R(x, t) \quad (4.21)$$

4.2.1. Kafes Modellemesi - Uzay ve Zamandaki Dalga Fonksiyonunu Örnekleyen Ağ Noktalarının Tanımlanması

Nümerik çalışmanın gerçekleştirileceği bilgisayarlar sadece bellek depolama için sınırlı bir kapasiteye sahip olduklarından, FDTD'yi uygulamadaki ilk adım, konum ve zamanda bir dizi ayrık nokta olan bir kafes tanımlamaktır.

Şekil 4.4'te kafes tanımlaması uzayda Δx ve zamanda ise Δt olarak gösterilmiştir. Buradaki k indisleri Şekil 4.4'te görüldüğü gibi K parçacığa bölünen gerçek uzaydaki her bir noktaya karşılık gelen dalga fonksiyonunun indisleridir [81].



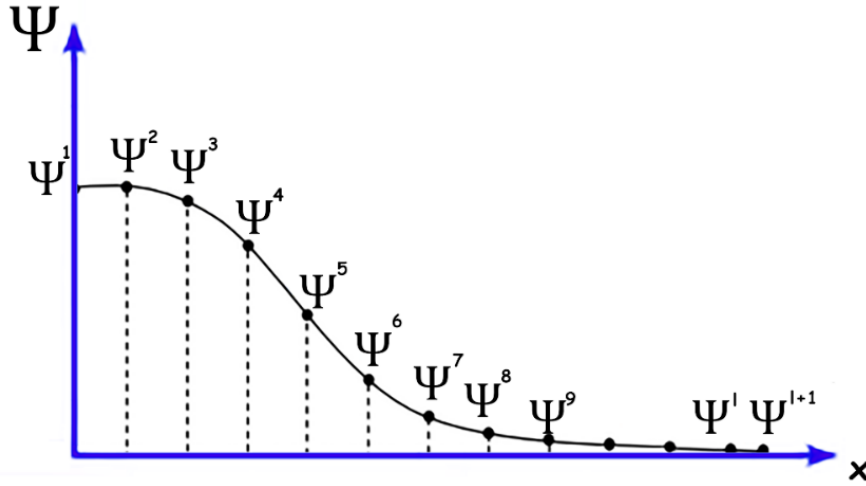
Şekil 4.4. Uzay ve zamanda tanımlanmış basit bir ağ modeli.

Ağ yapısı, verilen sınır değer probleminde sürekli karmaşık dalga fonksiyonu olarak tanımlanan ve tanım kümesi hesaplamalarında ayrıklaştırılmış gerçek kısmı ve dalga fonksiyonunun ayrıklaştırılmış imajiner kısmı olan iki ayrık fonksiyon olarak tanımlanır. Her uzlamsal ve zamansal noktaların Δx ve Δt aralığı kadar ayrılmış olduğu

varsayılarak ağ noktaları tanımlanabilir. Buradaki l indisleri Şekil 4.5'te görüldüğü gibi L parçacığa bölünen gerçek uzaydaki her bir noktaya karşılık gelen dalga fonksiyonunun indisleridir.

$$x_k = k \cdot \Delta x \quad 0 \leq k \leq K$$

$$t_l = l \cdot \Delta t \quad 0 \leq l \leq L$$



Şekil 4.5. Dalga fonksiyonunun l parçaya bölünmesinin şematik gösterimi.

Belirli bir kafes yapısındaki dalga fonksiyonu kısaca aşağıdaki şekli ile tanımlanabilir:

$$\Psi(x_k, t_l) = \Psi^l(k)$$

Bu noktada, dalga fonksiyonları ayrık bir kafes örneği ile modellenmelidir. Ayrık bir kafes örneği ile modellenen dalga fonksiyonu ile türevleri arasındaki ilişki sonlu farklar kullanılarak yazılabilir. Dalga fonksiyonundaki sanal kısmın dalga fonksiyonu, gerçel kısmın dalga fonksiyonundan yarım adım fark ile tanımlanması, birinci ve ikinci zaman türevlerinde merkezi fark metodu kullanılması açısından kolaylık sağlar.

Denklem (4.5)'te verilen zamana göre birinci türevin merkezi farklar kullanılarak yazılması ile k noktasında dalga fonksiyonunun reel ve imajiner fonksiyonları için Denklem (4.22) ve Denklem (4.23) elde edilir:

$$\frac{\partial \Psi_I(x_k, t_l)}{\partial t} \approx \frac{\Psi_I^{l+1/2}(k) - \Psi_I^{l-1/2}(k)}{\Delta t} \quad (4.22)$$

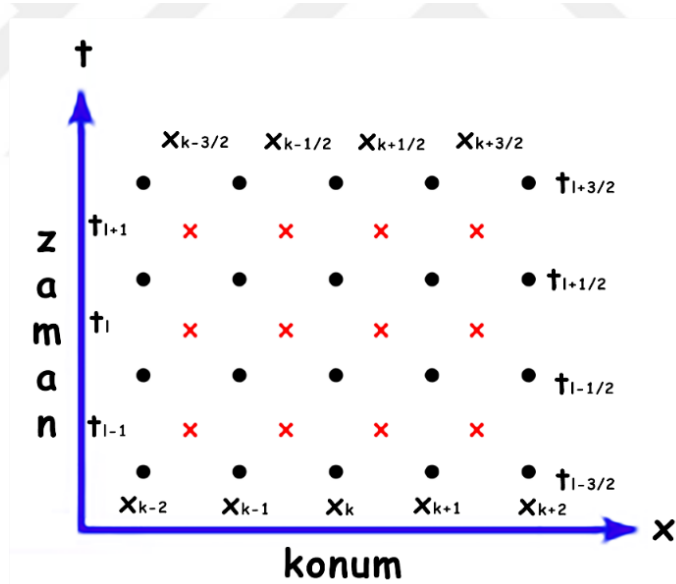
$$\frac{\partial \Psi_R(x_k, t_{l+1/2})}{\partial t} \approx \frac{\Psi_R^{l+1}(k) - \Psi_R^l(k)}{\Delta t} \quad (4.23)$$

Denklem (4.17)'den yararlanarak, konuma göre ikinci türevin merkezi farklar kullanılarak yazılması ile $t = l$ ve $t = l+1/2$ anında dalga fonksiyonunun reel ve imajiner fonksiyonları için Denklem (4.24) ve Denklem (4.25) elde edilir.

$$\frac{\partial^2 \Psi_R(x_k, t_l)}{\partial x^2} \approx \frac{\Psi_R^l(k+1) - 2 \cdot \Psi_R^l(k) + \Psi_R^l(k-1)}{\Delta x^2} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_I(x_k, t_l)}{\partial x^2} \approx \frac{\Psi_I^{l+1/2}(k+1) - 2 \cdot \Psi_I^{l+1/2}(k) + \Psi_I^{l+1/2}(k-1)}{\Delta x^2} \quad (4.25)$$

Zamana ve konuma göre birinci ve ikinci türevin merkezi farklar kullanılmasıyla elde edilen denklemler, Denklem (4.20) ve Denklem (4.21)'de yerine konularak reel ve imajiner dalga fonksiyonları elde edilir. Dalga fonksiyonunun gerçek kısmının türevi $t = \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta t$ zaman aralığında, sanal kısmının türevi ise $t = l \cdot \Delta t$ zaman aralığı ile merkezi farklar oluşturulmuştur. Şekil 4.6'da uzay ve zaman fonksiyonlarına göre temel ağ örneği ifade edilmektedir.



Şekil 4.6. Uzay ve zamanda fonksiyonlara göre ağ örneği. Kırmızı: Ψ_R örneğine karşılık, siyah daireler Ψ_I örneğine karşılık gelmektedir.

Sonlu farklar yöntemi kullanılarak elde edilen bağıntılarda $\Psi_R^l(k)$ ve $\Psi_I^{l-\frac{1}{2}}(k)$ ifadeleri ise şimdiki durumu belirtmektedir. $\Psi_R^{l+1}(k)$ ifadesi gelecek durumun reel kısmını belirtir. Benzer şekilde $\Psi_I^{l+1/2}(k)$ ifadesi gelecek durumun sanal kısmını belirtir. FDTD algoritmasının amacı, bilinen mevcut durumlar açısından sistemin bilinmeyen bir

gelecek için çözmektir. Bundan dolayı son adım gelecek durular olan , $\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k)$ ve $\Psi_R^{l+1}(k)$ için çözüm yapmaktır.

$$\begin{aligned}
& \hbar \left[\frac{\Psi_R^{l+1}(k) - \Psi_R^l(k)}{\Delta t} \right] \\
& = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \\
& \cdot \left[\frac{\Psi_I^{l+1/2}(k+1) - 2 \cdot \Psi_I^{l+1/2}(k) + \Psi_I^{l+1/2}(k-1)}{\Delta x^2} \right] \\
& + U \cdot \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k)
\end{aligned} \tag{4.26}$$

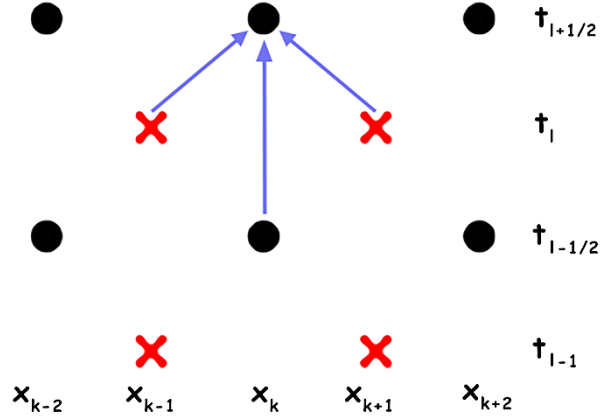
$$\begin{aligned}
& \hbar \cdot \left[\frac{\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) - \Psi_I^{l-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta t} \right] \\
& = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\Psi_R^l(k+1) - 2 \cdot \Psi_R^l(k) + \Psi_R^l(k-1)}{\Delta x^2} - U \cdot \Psi_R^l(k)
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Nümerik çalışmada elde edilen denklemlerden $\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k)$ ve $\Psi_R^{l+1}(k)$ ifadeleri çekilirse; Denklem (4.28) ve Denklem (4.29) elde edilir:

$$\begin{aligned}
\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) = & + \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\Psi_R^l(k+1) - 2 \cdot \Psi_R^l(k) + \Psi_R^l(k-1)] - \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \\
& \cdot \Psi_R^l(k) + \Psi_I^{l-\frac{1}{2}}(k)
\end{aligned} \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_R^{l+1}(k) = & - \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k+1) - 2 \cdot \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) + \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k-1)] \\
& + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \cdot \Psi_R^l(k) + \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) + \Psi_R^l(k)
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Şekil 4.7' de $\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k)$ dalga fonksiyonunun $\Psi_I^{l-\frac{1}{2}}(k)$, $\Psi_R^l(k+1)$ ve $\Psi_R^l(k)$ ile olan ilişkisinin şematik gösterimi ifade edilmektedir.



Şekil 4.7. Ağ üzerinde $\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k)$ dalga fonksiyonunun $\Psi_I^{l-\frac{1}{2}}(k)$, $\Psi_R^l(k+1)$ ve $\Psi_R^l(k)$ ile olan ilişkisinin şematik gösterimi.

FDTD algoritması her k değeri için yarım zaman aralıklarıyla iterasyona devam eder ve zaman adımı $l=L$ olana kadar artarak iterasyon sürer. Elde edilen denklemler gerekli ve uygun sınır koşulları uygulanarak zamanın Δt kadar değişimi tekrarlı bir şekilde çözülür. Nümerik olarak bu döngü için aşağıdaki adımlar izlenmelidir:

- $t=0$ anında Ψ_R ve Ψ_I fonksiyonlarının ilk sınır koşulları için çözümü yapılır.
- Ψ_I fonksiyonunun değeri $t + \Delta t/2$ anında hesaplanır.
- Sınır koşullarının Ψ_I için uygulanır.
- $t + \Delta t$ anında Ψ_R fonksiyonunun değerinin hesaplanır.
- Sınır koşullarının Ψ_R için uygulanır.
- $t + \Delta t$ kadar zaman artırılır.
- Eğer $t < L \cdot \Delta t$ ise 2. adıma dönülür, eğer $t > L \cdot \Delta t$ ise döngü tamamlanarak durdurulur.

4.2.2. Yakınsama ve Kararlılık

Schrödinger denkleminde belirtilen $U(x,t)$ potansiyelinin sabit ve U_0 değerinde olduğu varsayalım. Bu durumda Schrödinger denkleminin ifade ettiği dalga fonksiyonunun serbest parçacığın dalga fonksiyonu için analitik olarak çözümü aşağıda verilmiştir.

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x, t) \cdot \Psi(x, t) \quad (4.30)$$

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U_0 \cdot \Psi(x, t) \quad (4.31)$$

$$\Psi(x, t) = A \cdot \exp i \cdot (n \cdot x - w \cdot t) + B \cdot \exp i \cdot (n \cdot x + w \cdot t) \quad (4.32)$$

Burada n parçacığın dalga sayısı ve w açısal frekansıdır. Sağ yönünde hareket eden serbest bir parçacık olduğu göz önüne alınırsa bu durumda $A = 1$ ve $B = 0$ alınabilir. Dalga fonksiyonu için Denklem (4.32) yeniden yazılarak reel ve imajiner kısımlardan oluşan dalga denklemi formu elde edilir.

$$\Psi(x, t) = \exp i(n \cdot x - w \cdot t) = \cos(n \cdot x - w \cdot t) + i \cdot \sin((n \cdot x - w \cdot t)) \quad (4.33)$$

$$\Psi_R(x, t) = \cos(n \cdot x - w \cdot t) \quad (4.34)$$

$$\Psi_I(x, t) = \sin((n \cdot x - w \cdot t)) \quad (4.35)$$

Her uzlamsal ve zamansal noktaların Δx ve Δt aralığı kadar ayrılmış olduğu varsayılarak ağ noktaları tanımlandığı belirtilmiştir.

$$X = n \cdot k \cdot \Delta x - w \cdot l \cdot \Delta t$$

$$Y = n \Delta x$$

$$Z = w \Delta t$$

dönüşümleri uygulanarak dalga denklemi yazılabilir.

$$\Psi_I^l(k) = \sin(n \cdot k \cdot \Delta x - w \cdot l \cdot \Delta t) = \sin X \quad (4.36)$$

$$\Psi_R^l(k) = \cos(n \cdot k \cdot \Delta x - w \cdot l \cdot \Delta t) = \cos X \quad (4.37)$$

$$\Psi_R^{l+1}(k) = \cos(X - Z) \quad (4.38)$$

$$\Psi_I^{l+1/2}(k) = \sin(X - Z/2) \quad (4.39)$$

$$\Psi_I^{l+1/2}(k + 1) = \sin(X + Y - Z/2) \quad (4.40)$$

$$\Psi_I^{l+1/2}(k - 1) = \sin(X - Y - Z/2) \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned}\Psi_R^{l+1}(k) = & -\frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} \left[\Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k+1) - 2 \cdot \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) + \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k-1) \right] \\ & + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U + \Psi_I^{l+\frac{1}{2}}(k) + \Psi_R^l(k)\end{aligned}\quad (4.42)$$

Denklem (4.42)'de yer alan ifadeler, Denklem (4.36) – Denklem (4.41) yardımıyla yeniden düzenlenirse;

$$\begin{aligned}\cos(X - Z) = & -\frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\sin(X + Y - Z/2) - 2 \cdot \sin(X - Z/2) \\ & + \sin(X - Y - Z/2)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \cdot \sin(X - Z/2) + \cos X\end{aligned}\quad (4.43)$$

Denklem (4.43)'te yer alan eşitlikte sınırlandıran koşul eşitliğin sol tarafında yer alan cosinüs fonksiyonunun -1 ile +1 arasında değer almasıdır.

$$-1 \leq \cos(X - Z) \leq 1$$

$$\cos(X - Z) = 1 \Leftrightarrow \cos 0 = 1 \text{ ise; } X = Z$$

$$\begin{aligned}1 = & -\frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\sin(X + Y - Z/2) - 2 \cdot \sin(X - Z/2) \\ & + \sin(X - Y - Z/2)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \cdot \sin(X - Z/2) + \cos X\end{aligned}\quad (4.44)$$

$$\begin{aligned}1 = & \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\sin(X + Y - X/2) - 2 \cdot \sin(X - X/2) + \sin(X - Y - X/2)] \\ & + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \cdot \sin(X - X/2) + \cos X\end{aligned}\quad (4.45)$$

$$\begin{aligned}1 = & \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} [\sin(X/2 + Y) - 2 \sin(X/2) + \sin(X/2 - Y)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \\ & \cdot U \cdot \sin(X/2) + \cos X\end{aligned}\quad (4.46)$$

$$\begin{aligned}1 = & \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} \left[\sin\left(\frac{X}{2}\right) \cdot \cos Y + \cos\left(\frac{X}{2}\right) \sin Y - 2 \cdot \sin\left(\frac{X}{2}\right) \right. \\ & \left. + \sin\left(\frac{X}{2}\right) \cdot \cos Y - \cos\left(\frac{X}{2}\right) \cdot \sin(Y) \right] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \cdot \sin\left(\frac{X}{2}\right) \\ & + \cos X\end{aligned}\quad (4.47)$$

$$1 = \frac{\hbar \cdot \Delta t}{2 \cdot m \cdot \Delta x^2} \cdot \left[2 \cdot \sin\left(\frac{X}{2}\right) \cdot (\cos Y - 1) \right] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U_0 \cdot \sin\left(\frac{X}{2}\right) + \cos X \quad (4.48)$$

$$1 = \sin\left(\frac{X}{2}\right) \cdot \left[\left(\frac{\hbar \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta x^2} \cdot [(\cos Y - 1)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \right) \right] + \cos X \quad (4.49)$$

$$1 - \cos x = \sin\left(\frac{X}{2}\right) \cdot \left[\left(\frac{\hbar \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta x^2} \cdot [(\cos Y - 1)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \right) \right] \quad (4.50)$$

Denklem (4.50) en büyük değerini $\cos x = -1$ olduğu zaman alır. Bu durumda $\sin\left(\frac{X}{2}\right) = +1$ olur.

$$2 = \left[\left(\frac{\hbar \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta x^2} [(\cos Y - 1)] + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U_0 \right) \right] \quad (4.51)$$

Bu denklemde Y'nin alacağı en büyük değer için $\cos Y = -1$ olur. Bu durumda;

$$2 = -2 \cdot \frac{\hbar \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta x^2} + \frac{\Delta t}{\hbar} \cdot U \quad (4.52)$$

$$\Delta t_c \leq \frac{2 \cdot m \cdot \hbar \cdot \Delta x^2}{U \cdot m \cdot \Delta x^2 - 2\hbar^2} \quad (4.53)$$

koşulu elde edilir.

Burada; Δt_c kritik zaman adımı istikrarlı zaman adımı için izin verilen süreyi gösterir. Δt_c den herhangi bir büyük Δt değeri için nümerik simülasyon devam edecektir. Nümerik yaklaşımda ardışık olarak hesaplanan alanlar arasındaki zaman aralığıdır. Δt 'nin seçilmesi FDTD simülasyonları için oldukça önemlidir. Δt değeri arttıkça hesaplama maliyeti azalır. Ancak Δt değeri ne kadar uzun olursa, simülasyonun davranışları o kadar az kararlı olur. Zaman adımı, hesaplama maliyeti ve kararlılık arasında bir denge olarak seçilmelidir. Algoritmanın kararlılığının için en uygun zaman adımı, en geniş olan olmalıdır. Bu nedenle, simülasyonun stabilitesini sağlayan maksimum bir zaman adımı oluşturmak önemlidir.

Simülasyon süreci ilerledikçe sayısal hatayı kontrol altında tutmak için mekânsal ve zamansal ayrıştırmalar arasındaki bir ilişki gereklidir. Dalga paketinde düzlemsel dalgaların üst üste geldiği varsayılırsa, her bir düzlemsel dalga nümerik domenin bir öz fonksiyonudur. FDTD metodunun Schrödinger ya da Maxwell denklemleri gibi

kompleks denklemlerin çözümünde kullanılmasının temel avantajlarından biri matris çözümlemesine ihtiyaç duymamasıdır. Dolayısıyla denklemde çok fazla bilinmeyene kadar çözümler yapılabilmektedir.



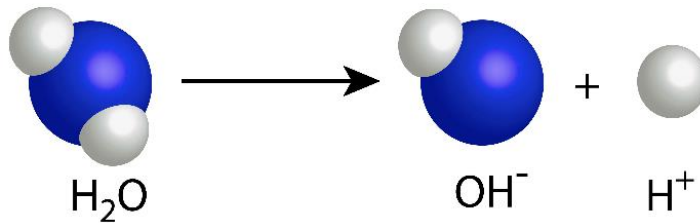
5. BULGULAR

5.1. HİDROJEN ATOMU VE SU MOLEKÜLÜ BENZEŞİMİ

Elektroliz reaksiyonu redüksiyon ve oksidasyon reaksiyon çiftinin aynı anda meydana geldiği bir redoks reaksiyonudur. Bir redüksiyon reaksiyonu meydana gelirken dışarıdan elektron desteğine ihtiyaç duyulur; oksidasyon reaksiyonu meydana gelirken ise dışarıya bir elektron sağlar. Bu iki reaksiyon beraber gerçekleştiğinde reaksiyonun biri diğerini beslemekte olup, toplam reaksiyonda elektron sayısının korunumu söz konusudur. Elektroliz reaksiyonunda her iki tarafta da reaksiyona giren su molekülü elektroliz reaktörü içerisinde aynı anda hem oksidasyon hem de redüksiyon olayına maruz kalmaktadır.

Maddenin doğası gereği her zaman en düşük enerji seviyesinde bulunup, stabil durumda kalmayı tercih etmesinden ötürü reaksiyonlar kendiliğinden başlamaz. Bu reaksiyonun meydana gelmesi için bir enerji desteğine ihtiyaç bulunmaktadır. Literatürde, elektroliz reaksiyonu için ayrışma gerilimi adı verilen bu enerji desteği 1,227 V olarak belirtilmiştir [30].

Elektroliz reaksiyon kabına gerekli gerilim uygulandığında, kabın içerisinde yer alan pozitif yüklü anot elektrotu, oksijen ile ortak kullanılan birer elektronu hidrojenlerden koparmaktadır. Oksijen (O^{2-}) son yörüngesini 8 elektrona tamamlamak için benzer şekilde olan başka bir oksijen iyonu ile bağ yaparak O_2 molekülünü meydana getiriler. Anot Yarı Reaksiyonu; 2 H_2O molekülünün 1 tane O_2 molekülü oluşturacak şekilde parçalanması 4 tane (H^+) ve 4 tane de hidrojenlere ait anot tarafından koparılmış elektron (e^-) ile sonuçlanır. Suyun parçalanma ve hidrojen üretiminin moleküler ifadesi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Suyun parçalanmasının moleküler ifadesi.

Reaksiyon kabında yer alan negatif yüklü katot elektrotu H_2O molekülüne teması sonucu, su molekülünün protonlarından bir tanesini koparır. Ancak elektroliz reaksiyonunda en zor ve özellikle de dışarıdan enerji vermeyi gerektirecek olay protonun ayrılmasıdır. Çünkü birinci proton (H^+) su molekülünden ayrıldıktan sonra katot tarafından çekilirken, kalan molekül (OH^-) sahip olduğu negatif yükünden dolayı, katottan uzaklaşır. Üretilen protonlar (H^+) katot elektrotu ile temas sonucu elektrottan elektron alarak, hidrojen atomu haline gelirler. H atomları bileşik yaparak, H_2 molekülünü oluştururlar. Katot yarı reaksiyonu; 4 H_2O molekülünün 4 tane elektron ile reaksiyonu sonucu; 4 tane OH^- iyonu ve 2 tane (H_2) ile sonuçlanır.

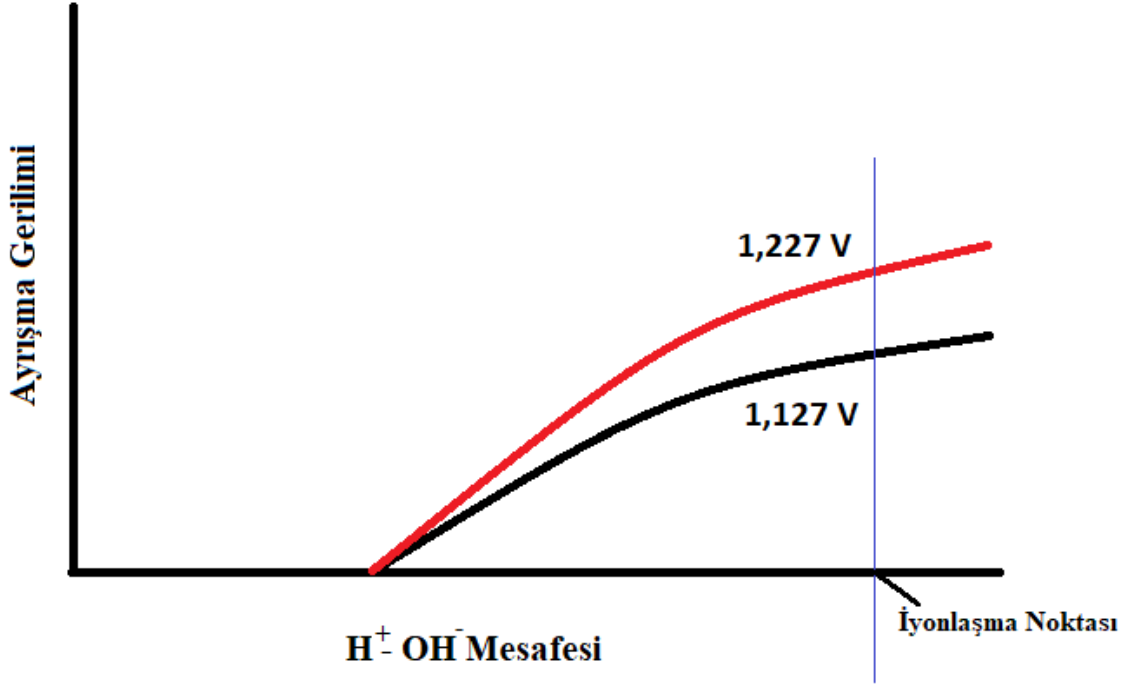
Elektroliz reaktöründe, bir döngü meydana geldiğinde reaksiyon kabında anot tarafında 2 H_2O molekülü parçalanırken, katot tarafında ise 4 tane H_2O molekülü parçalanır.

Oksidasyon reaksiyonun olduğu tarafta salınan 4 tane H^+ iyonu ile redüksiyon reaksiyonunun olduğu yerde salınan 4 tane OH^- iyonu bir süre sonra tekrar reaksiyona girerek 4 tane su molekülü oluştururlar. Net reaksiyonda 2 tane H_2 parçalanmış olur.

Bu reaksiyonlarda sistemin en kritik noktası olarak katot tarafında meydana gelen reaksiyon olmalıdır. Katot tarafında meydana gelen reaksiyonunda H_2O molekülünden bir H^+ koparılmaktadır ve OH^- oluşmaktadır. Bu çalışmada elektroliz reaksiyonu tersten düşünülüp 1,227 V ile bir H^+ bir OH^- iyonunun uzaklaştırıldığını yani bir protondan bir H_2O molekülünün koparıldığı varsayılmıştır. Benzer bir durum hidrojenin normal iyonizasyonuna meydana gelir. Hidrojenin H^+ haline dönüşümünde hidrojen atomu taban durumunda ($n = 1$) 13,6 eV enerjisi dışarıdan aldığı anda etrafındaki bir elektrona serbest bırakır. Yani H^+ dan bir elektron uzaklaştırılır.

Bu tez çalışmasında hidrojen atomunun iyonizasyonunda olduğu gibi benzer bir durum varsayılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. OH^- iyonunu 1,227 V enerji aldığı anda protonun oluşturmuş olduğu potansiyel kuyusundan tünelleme ile kaçabildiği varsayılmıştır. OH^- iyonunu toplamda bir elektron ile aynı yüke sahip ancak kütlece daha ağırdır, bundan dolayı elektron gibi ancak daha ağır noktasal yük olarak kabul edilmiştir. Bu durum müonik hidrojen atomunun modellenmesine benzemektedir. Müon, tıpkı elektron gibi -1 yüke sahip ve elektronun yaklaşık 207 katı ağırlığına sahip bir parçacıktır. Bu açıdan da değerlendirilirse, OH^- iyonu da elektrona aynı elektrik yüküne sahip olup, elektrondan daha ağırdır. Katot elektrotu etrafında gerçekleşen ve hidrojen gazının üretildiği noktada meydana gelen reaksiyonu kuantum fiziğinin kabul ettiği

diğer yaklaşımlar gibi, benzer bir yaklaşımla modellenmiştir. OH⁻ iyonunun sadece 1,227 V altında kopmadığını bundan daha düşük gerilimlerde de tünelleme yaparak tıpkı bir hidrojenin iyonizasyonundaki elektronun kopması gibi tünelleme yaparak kopabileceğini öngörülmüş ve hesaplamaları nümerik olarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen hesaplamalarda, bu değer 1,127 V olarak bulunmuş olup, Şekil 5.2’de gösterildiği gibi literatür değerinden % 8,15 daha düşük hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. Ayrışma gerilimlerinin OH⁻ ve H⁺ mesafesine göre etkisi.

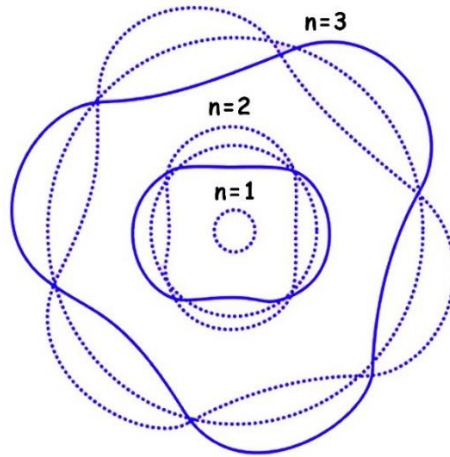
5.2. ELEKTRON VE OH⁻ İYONU BENZEŞİMİ

Newton fiziği maddenin doğasını açıklarken, gündelik hayatta görülebilecek ve karşılaşılabilecek kütleleri ve hızları baz almaktadır. Newton fiziği basit ve anlaşılır hareket yasaları sunmaktadır. Newton yasalarına göre hidrojen atomunda merkeze doğru elektronunu çeken bir çekirdek ve merkezkaç kuvveti ile savrulan bir elektron söz konusudur. Elektron hızına bağlı olarak belirli bir radyal yörünge de olacaktır. Ancak elektronun hızı sürekli bir dağılım ile değişebilir ve bu da elektron için sonsuz bir radyal yörünge olasılığı oluşturur. Elektron hızına bağlı olarak çekirdekten herhangi bir uzaklıkta olabilir. Ancak gerçek hayatta hidrojen atomunda böyle bir durumun söz konusu olmadığını görülmektedir. İşte bu noktada Newtonian fiziği maddenin doğasını açıklamakta yeterli olmadığını, sadece güncel hayattaki karşılaşılan boyutlardaki

kütlelerde ve hızlarda iyi çalıştığını anlaşılmaktadır.

Atom altı ya da atomik boyutlarda, çok küçük kütlelerde ve ışık hızına yakın hızlarda maddenin davranışı incelenmiştir. Louis - Victor Pierre Raymond de Broglie, prensiplerinde parçacığın hareketine bir dalga fonksiyonunun eşlik ettiğini ifade etmektedir. Ancak bu dalga hareketini atomik boyutlardaki çok küçük kütlelerde ve ışık hızına yakın yüksek hızlarda görülebilmektedir. Bunun dışında bu dalga hareketi gerçekte var olsa da tespit edilesi neredeyse imkânsızdır.

Serbest halde uzayda hareket eden bir elektron kinetik enerjisine bağlı olarak ışık hızına yakın hızlarda hareket eder. Kütleli de oldukça küçüktür. Bundan dolayı bir dalga hareketi yaparak ilerler. Yani doğrusal hareketine bir dalga hareketi de eşlik eder. Ancak boş uzayda ilerlediği için bu dalga hareketinin önemi yoktur. Elektron bir protonun çekim alanı tarafından yakalanırsa yani bir hidrojen atomu oluşturmak üzere bir protonun çekim alanında hapsedilirse, bu dalga hareketi önem kazanmaya başlar. Dairesel bir yörüngede bir elektron hareket edecekse, bu dairesel yörünge boyunca dalga hareketinin tam katları kadar yol almak zorundadır. Çünkü herhangi bir noktada harekete başlayıp bir tur atıp tekrar aynı noktaya geldiğinde tekrar aynı açığa sahip olması gerekir. Şekil 5.3'te elektronun dalga hareketinin gösterimi görülmektedir. Böylelikle herhangi bir anda bir yörüngede hareket eden elektron durdurulsa hiçbir keskin açı değişimi olmayan düzgün bir dalga şeklindeki hareket görülecektir.



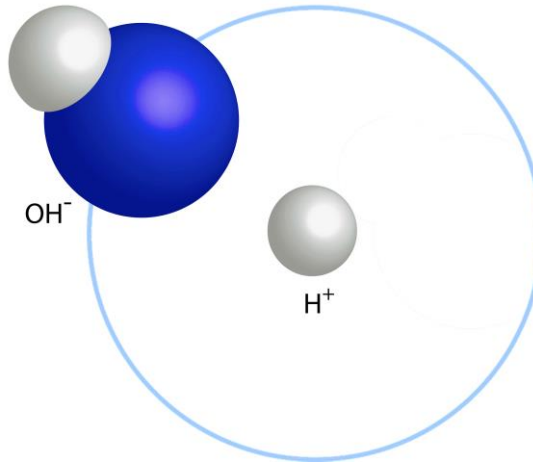
Şekil 5.3. Elektronun dalga hareketinin gösterimi.

Elektronun dalga hareketinde bir dalga boyu elektronun enerjisine bağlıdır. Toplam enerjisi çekirdeğin etrafında tam dalga yapmasına izin vermektedir. Enerji seviyesi tam dalga sayısı ile ilgilidir. Bu durumda elektron her enerji değerine sahip olamaz, ancak

belirli kuantize şekilde belli enerji seviyelerinde olabilir.

Erwin Schrödiner dalga denklemi ortaya koyarak, aslında hareket edilen net bir yörüngenin olmadığını, sadece uzaysal bir olasılık dağılımının ortalama değeri olduğunu ispatlamıştır. Hidrojen atomunun çekirdeğindeki protonun magnetik alanı elektronun hapsedildiği duvardır. Bu elektromagnetik alan sayesinde elektron kendi kinetik enerjisinden daha büyük bir potansiyel bariyeri tarafından hapsedilmektedir. Elektron için bu potansiyel bariyerin yüksekliği taban durumunda ($n=1$) 13,6 eV'dur. Potansiyel bariyerinden kaçmaya çalışan elektronun tünellemesi bir olasılık dâhilinde mümkündür.

Tez çalışmasında Şekil 5.4'te yer alan sistem modellenmiştir. Bu çalışmada çekirdekte yer alan proton ve onun çekim alanına maruz kalmış elektron yerine kütlece elektrondan daha ağır ancak eş yüke sahip OH^- 'nin hareketinin de protonun çekim alanından dolayı bu dalga hareketi önem kazanmaya başladığı ifade edilebilir.

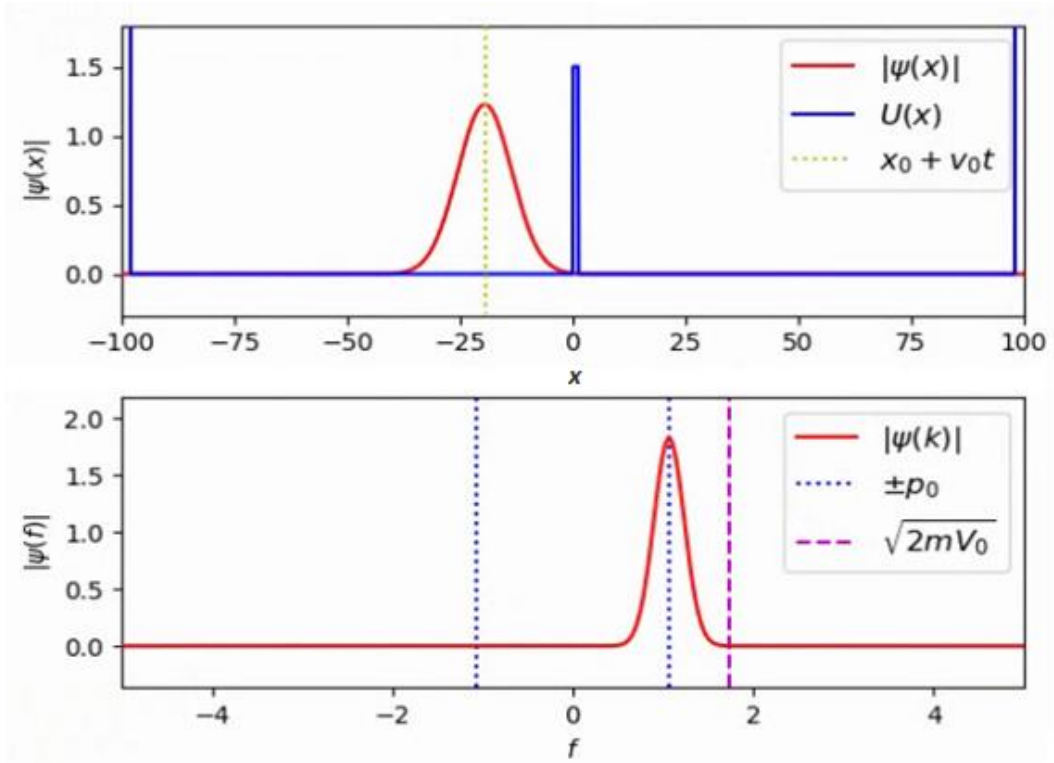


Şekil 5.4. Modellenen sistemde hidroksil iyonu (OH^-) ve hidrojenin (H^+) gösterimi. Protonun elektromanyetik alanına hapsedilen OH^- iyonunun dalga hareketi. Şekil 5.5'te örnek olarak gösterilmiştir. Tez çalışması kapsamında öngörülen varsayıma dayanarak dairesel bir yörüngede OH^- 'nin hareketi, dairesel yörünge boyunca dalga hareketinin tam katları kadar yol alması gerekmektedir. OH^- iyonunun hareketine eşlik eden dalga fonksiyonu ise Şekil 5.6'da ifade edilmektedir.

Elektrolizde katot tarafındaki reaksiyonu betimlerken, OH^- iyonunun dalga hareketine ek olarak iyonun potansiyel kuyusundaki davranışları betimlenmiştir. Merkezde protonun yer aldığı betimlemede, negatif yüklü iyonun etrafındaki duvarların proton tarafından oluşturulan elektromanyetik alanlar olduğu düşünülebilir. OH^- iyonu, tıpkı

fonksiyonunu x eksenini boyunca dağılımını göstermektedir. Grafiğin simüle edildiği durumda ise zamana göre bir animasyon yapılmıştır ve dalga fonksiyonunun x eksenini boyunca dağılımının zaman göre değişimi simüle edilmiştir. Üstteki grafikteki mavi bariyer dalga fonksiyonunu hapseden potansiyel bariyeridir. Altındaki grafik ise dalga fonksiyonunun frekans domenindeki formudur. Üstteki dalganın/dalgaların da kendine ait bir frekansı oluşmaktadır. Her farklı dalga durumunda yer alan alttaki grafikler bu frekans dağılımını vermektedir.

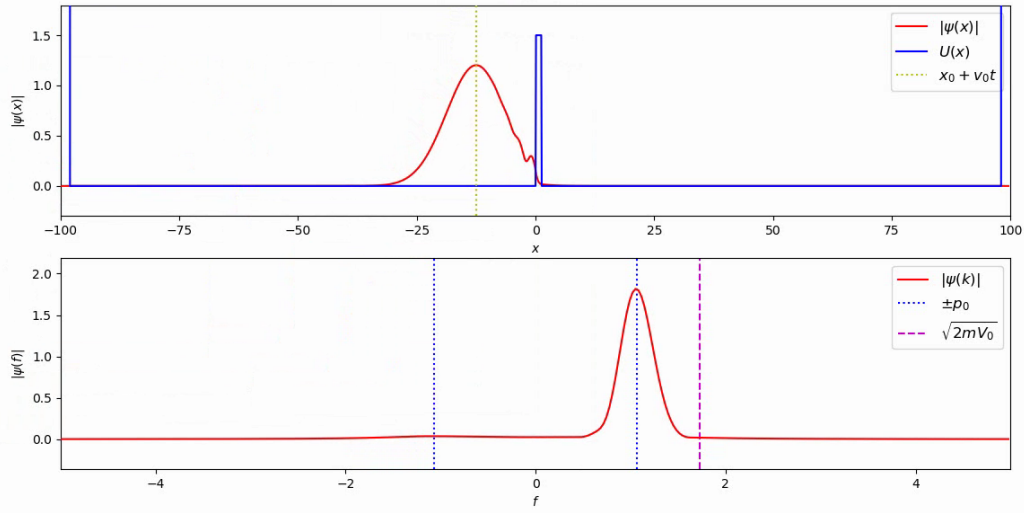
Simülasyon ile elde edilen ilk durum Şekil 5.7’de gözükmemektedir. Burada, dalga henüz bariyere doğru hareket etmektedir ve potansiyel engeline henüz çarpmamıştır. Dalganın hızına ya da enerjisine bağlı olarak, Şekil 5.7’de yer alan alttaki grafikte tek frekans olduğu gözükmemektedir. Dalganın frekansı hem enerjisine hem de dalganın yönün bağlıdır. Pozitif yönde bir frekans, dalganın (+ x) yönünde hareket ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.7. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 1.

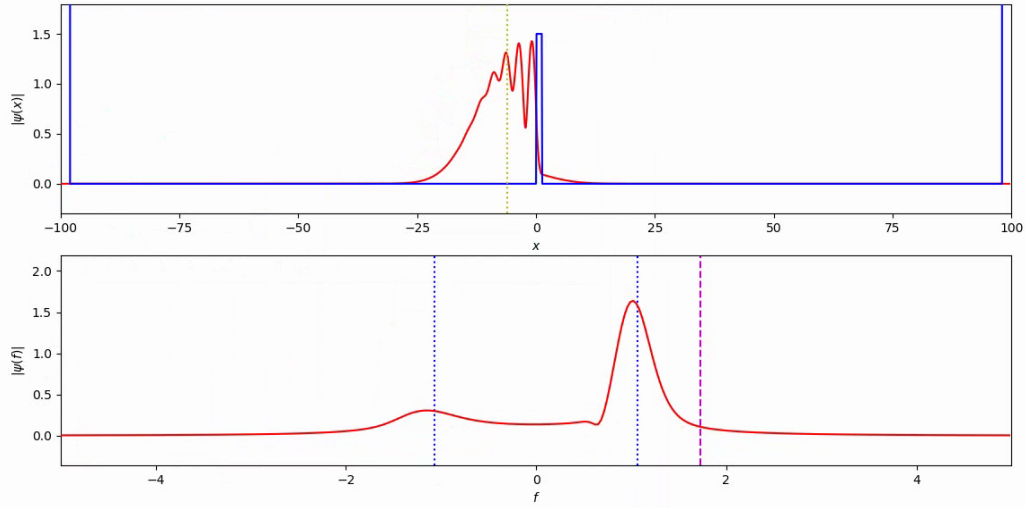
Parçacık (ya da dalga) potansiyel engeline her çarptığında ardışık firar girişimlerinde bulunmaktadır. Parçacık potansiyel engeline her çarptığında hareketine eşlik eden dalga fonksiyonu bir miktar duvardan dışarı sızar. Şekil 5.8’de dalganın potansiyel engeline çarpan ucunun, çarptığı açıyla benzer açıyla geriye doğru yansıdığı görülmektedir. Şekil

5.8’de oluşan küçük genlikli dalga gözükmemektedir. Frekans domeninde ise negatif yönde belli belirsiz çok küçük bir frekans dalgalanması olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 2.

Şekil 5.9’da potansiyel engeline çarpıp geri yönde oluşan dalga ile potansiyel bariyerine doğru ilerleyen dalga ayrı ayrı gözlemlenmektedir. Potansiyel engeline çarpıp geri dönen dalga, engele doğru gelen dalganın içinden geçmektedir. Yani burada her iki yönde de dalga hareketi mevcuttur. Bu durum dalga girişime uğramasına neden olmaktadır. Girişim kavramı çerçevesinde normal karşılanacak şekilde ana dalga fonksiyonu üzerinde bir osilasyon meydana geldiği görülmektedir. Frekans domeninde dalda durumunda geri yönde oluşan dalganın pik şeklinde daha belirgin olduğu gözükmemektedir. Şekil 5.8 ile Şekil 5.9 karşılaştırıldığında parçacığın dalga fonksiyonunun genliği potansiyel bariyerinin genliğine ne kadar yakın olursa, tünelleme geçiş olasılığının o kadar fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bariyerin dışına sızmış olan dalga fonksiyonu parçacığın belli bir olasılıkla bariyerin dışında da olabileceği gerçeğini anlatmaktadır. Parçacık normalde kendi kinetik enerjisinden daha büyük olan bir bariyerin ötesine bir miktar sızabilir. Parçacığın bir bölümü bariyerin ötesine geçmez. Sadece bariyerin ötesine firar edebilmesi belli bir olasılığa sahiptir. Bariyerin ötesine geçen parçacık geri dönmeyeceği için bu durum firar potansiyeli / firar olasılığı (geçiş olasılığı) gibi düşünülmektedir.



Şekil 5.9. Potansiyel Kuyusundaki OH^- iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 3.

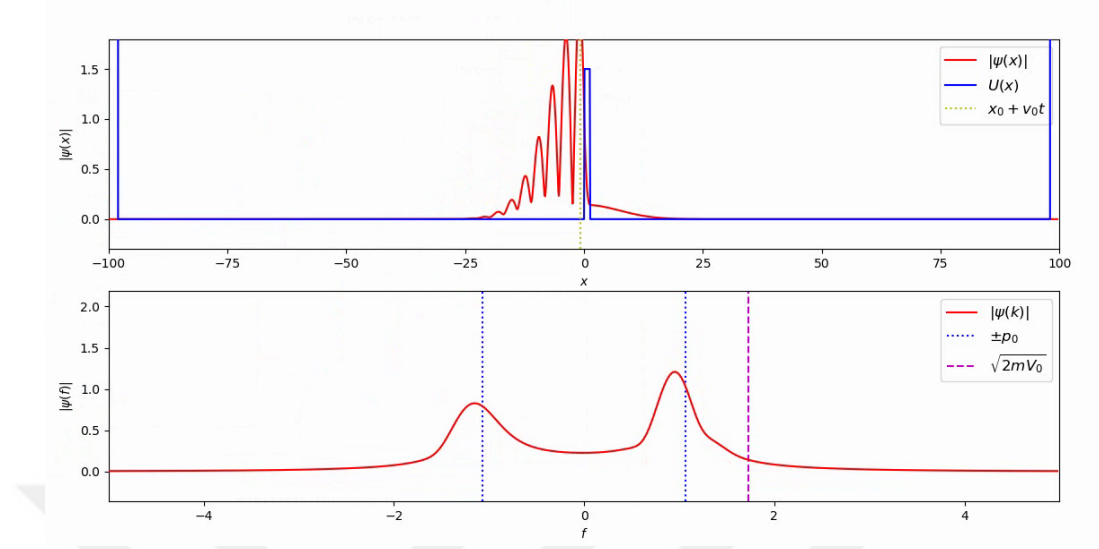
Dalga fonksiyonunun bariyere dokunduğu noktadaki genliği potansiyel bariyeri boyunca eksponansiyel şekilde değer kaybedecek ve bariyerin genişliğine bağlı olarak inmiş olduğu değerde bariyeri terk edecektir.

Şekil 5.10'da ileri yönlü hareket eden dalga ile geri yönlü hareket eden dalganın yaklaşık eşit genliğe ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum frekans domaninde yaklaşık eşit pik şeklinde görünmektedir. Potansiyel bariyerinde dalga genliğinin eksponansiyel azaldığı gözlemlenmiştir. Dalga fonksiyonunun Şekil 5.8'den itibaren bariyer içinde eksponansiyel olarak azaldığı ve bariyerin karşı tarafına bir sızmanın olduğu net olarak görülmektedir. Ayrıca potansiyel engeli önündeki dalganın genliği Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 karşılaştırıldığında dalga fonksiyonundaki sızmaların oldukça yüksek olduğu ve tünelleme geçiş olasılığının fazla olduğu gözlemlenmektedir.

Frekans domeninde ise potansiyel bariyerinin ötesinde frekansın bir miktar tünellediği görülmektedir. Şekil 5.10'da artık dalganın daha belirgin şekilde tünellediği görülmekte olduğunun ispatıdır. Bu durum en yüksek tünelleme seviyelerinden biri olarak gözlenmiştir.

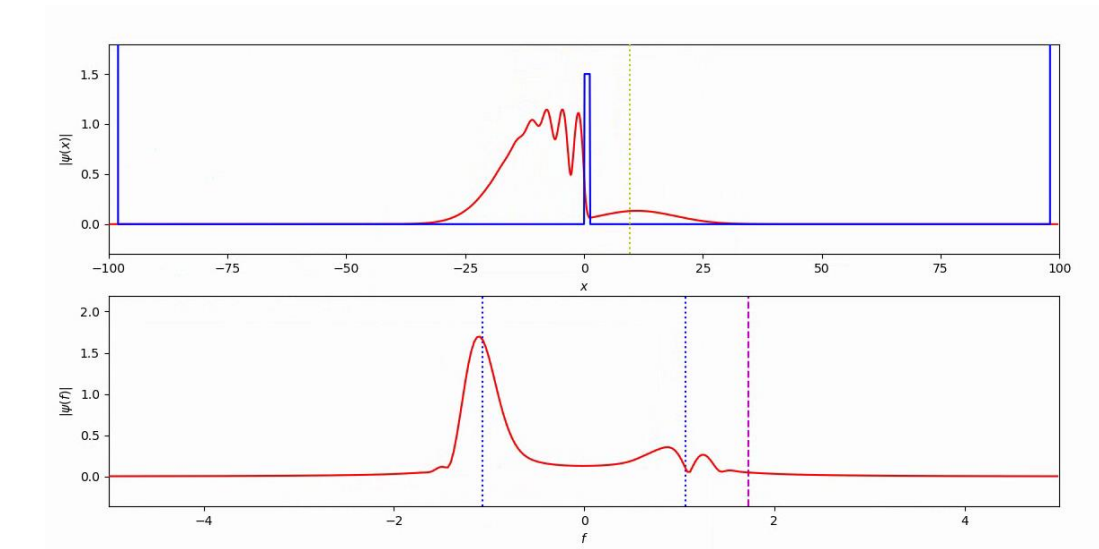
Bariyere doğru gelen dalga yaklaşık yarısına kadar bariyere çarpmış durumda iken pik noktası bariyere çarpmaktadır. Bariyere çarpan noktadaki genliği ne ise, bu genlik bariyer boyunca eksponansiyel olarak azalır ve bariyerin kalınlığına bağlı olarak hangi genlik değerine düşüyse en son olarak o değerde potansiyel bariyerini terk eder. Dalganın genliğinin yarısına kadar yükseklikte bir potansiyel bariyerine çarptıysa, dalganın genliğinin orta noktası en yüksek değere sahip olduğu için, dışarıya dalga

fonksiyonu çok daha fazla miktarda sızması muhtemeldir. Bu durum aslında tünelleme olasılığının en yüksek olduğu durumdur.



Şekil 5.10. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 4.

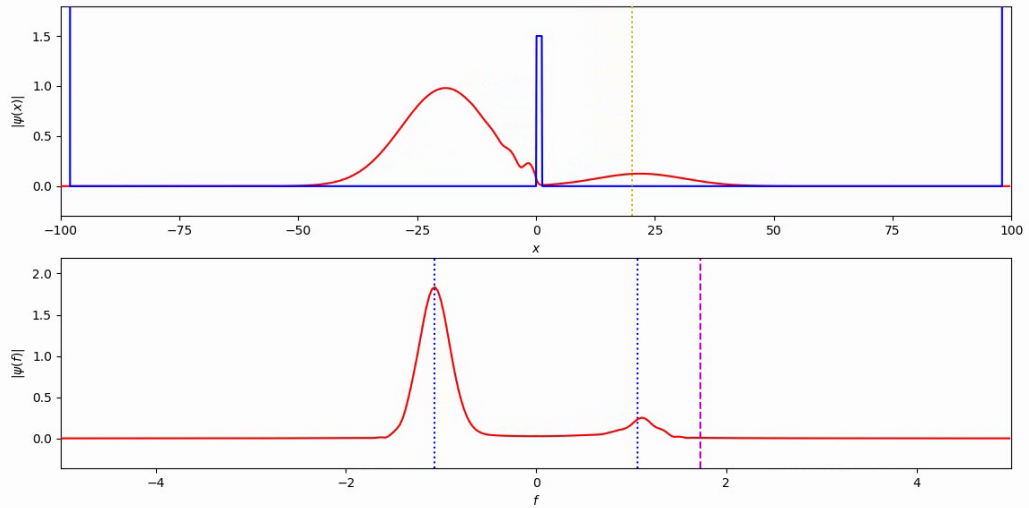
Şekil 5.11’de dalga fonksiyonunun potansiyel engeline çarpıp geriye doğru hareket eden bölümünün daha dominant olduğu görülmektedir. Frekans domeninde ise geri yönlü negatif bölümdeki pikin pozitif bölümdeki pike göre kat kat daha yüksek olduğunun görülmesi bu durumu açıklamaktadır.



Şekil 5.11. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 5.

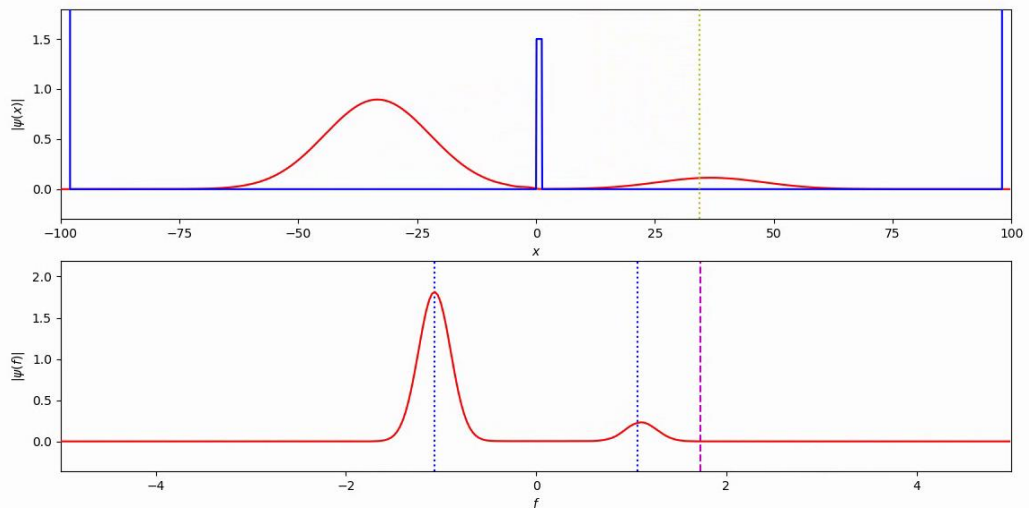
Şekil 5.12’de ise dalganın neredeyse tamamının geri yönde hareket ettiği, potansiyel bariyerini geçen dalganın ise potansiyel bariyerini yaklaşık olarak terk ederek ileri doğru hareket ettiği gözlenmektedir. Şekil 5.12’de yukarıdaki grafikte bariyere çarpma

sonucu karşıya sızan dalga fonksiyonunun ileri yönde hareket ettiği görülmektedir.



Şekil 5.12. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 6.

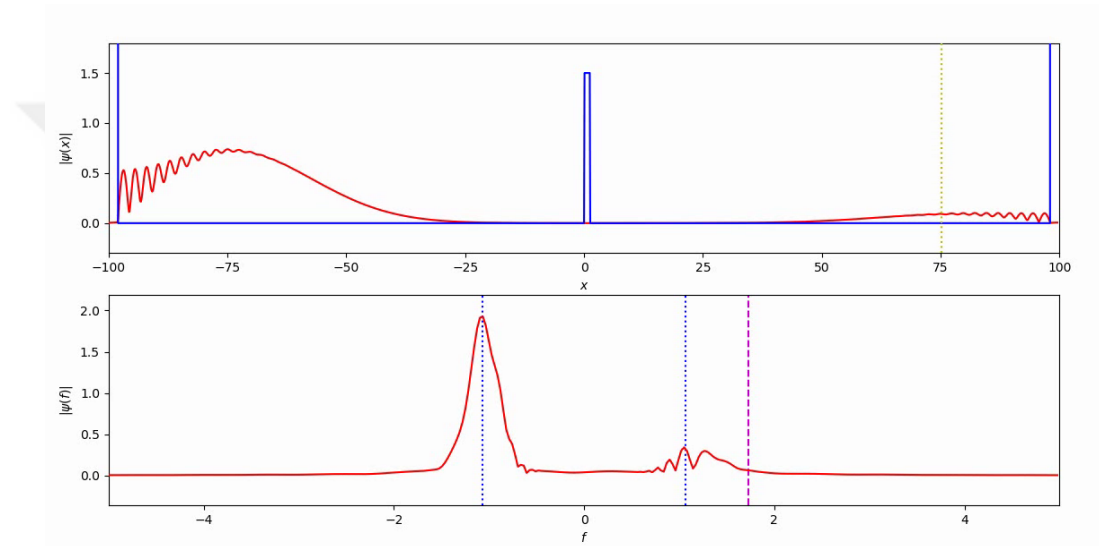
İlk çarpma esnasında tünelleme gerçekleştiyse şu anda artık parçacık bariyerin ötesine geçti ve dışarıya doğru yüksek bir hızla kaçmaya devam etmektedir. Bariyerden tünelleme girişiminin başarıyla sonuçlanmış olduğu belgindir. Şekil 5.13'te geri yönde hareket eden dalga görünmektedir.



Şekil 5.13. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 7.

Frekans domeninde bu durum desteklenmektedir. Ancak geri dönen dalganın, gelen dalgaya göre daha geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. Pozitif yönde oluşan pik mevcuttur. Bu durum dalga fonksiyonu bir miktar dışarı sızdığı anda enerjisinin bir kısmını kaybettiği şeklinde açıklanabilmektedir.

Geride hareket eden dalga Şekil 5.14'te bu sefer sonsuz duvara çarpmıştır. Analizlerde, potansiyel engeli sonlu yükseklikte ve genişliktedir. Ancak analizin gerçekleştirildiği uzayın iki yanı sonsuz duvar ile çevrilmiştir. Sonlu yükseklik ve sonlu genişliğe sahip olan bir duvardan gelen dalganın sızmasının mümkün olduğu belirtilmişti. Şekil 5.14'te ise dalga fonksiyonunun sol yanda yer alan sonsuz duvardan sızması mümkün değildir. Sonsuz duvara çarpan dalga fonksiyonu enerjisini kaybetmez. Sonsuz duvara çarpan dalga ileri yöne doğru dönerek bir dalga oluşturmaya çalıştığı, geride gelen dalganın üzerine binerek girişim meydana geldiği gözükmektedir. Burada girişim birden fazla dalga oluşmasına sebep olmaktadır.



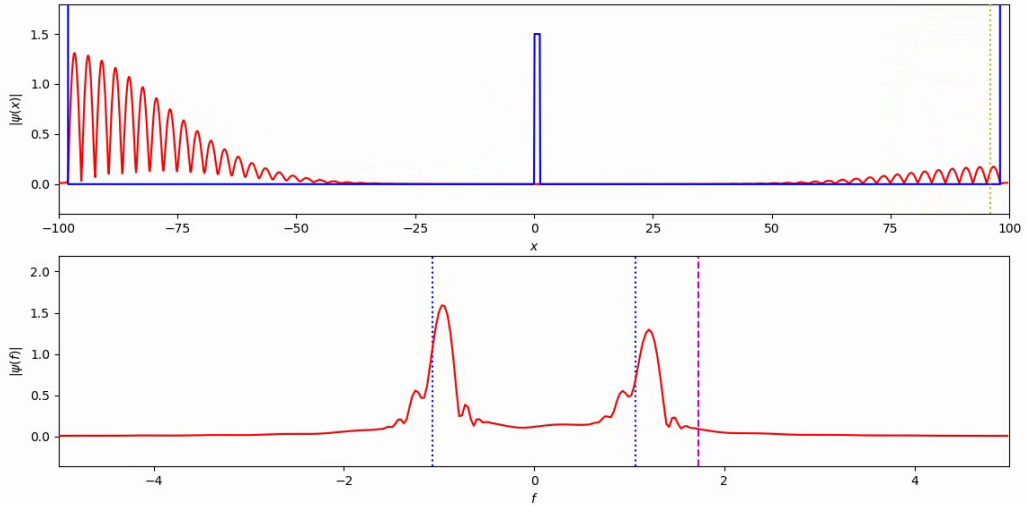
Şekil 5.14. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 8.

Frekans domeninde ise dominant ögenin geride yönde ilerleyen dalga olduğu görülmektedir. İleri yönde de dalgalanma mevcuttur. Girişiminin neden olduğu ileri yönlü dalgalanmalar nedeniyle ileri yönde birçok dalga ardışık olarak hareket ettiği frekans domeninde gözükmektedir.

Şekil 5.15'te ileri ve geride yönde eşit miktarda dalga oluştuğu görülmektedir. Bu durumda reel dalga şekli bozulmuş olduğu açıktır. Gerçekte ana dalga aslında sol tarafa doğru maksimum değerinde çarpmıştır. Şekil 5.15'te ana dalganın üzerine binmiş ileri ve geride yönlü çok fazla dalganın olduğu görülmektedir.

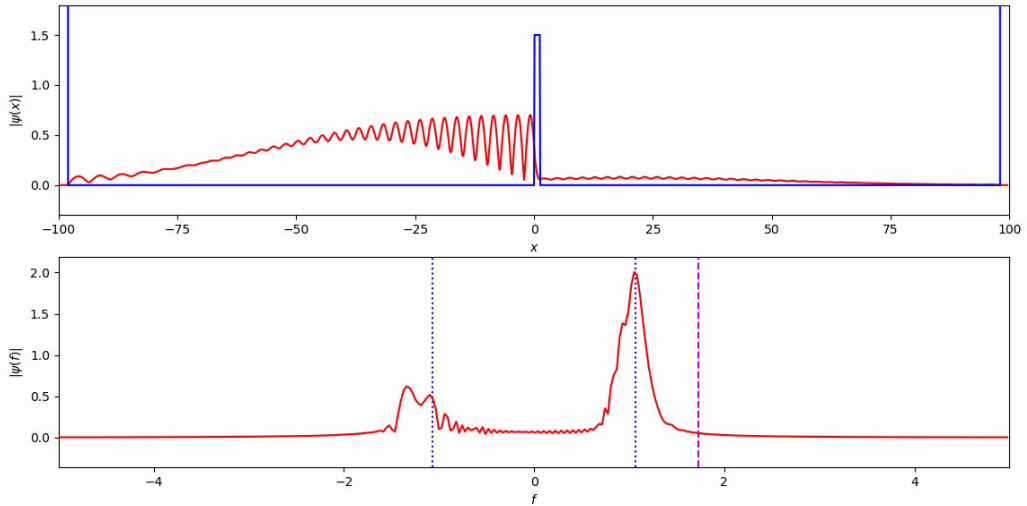
Dalga geride ve ileri yönde eşit miktarda dalga paketlerine bölünmüş durumdadır. Modelimizde karşı yöne firar eden dalganın da sonsuz duvar ile karşılaştığı varsayılmıştır. Burada potansiyel bariyerini aşan ve engelin karşı tarafına geçen dalganın da karşıdaki sonsuz duvardan oluşan bariyere ulaştığı, sol taraftaki ana

dalga ile benzer durumda ancak daha küçük genliklerde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.15. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 9.

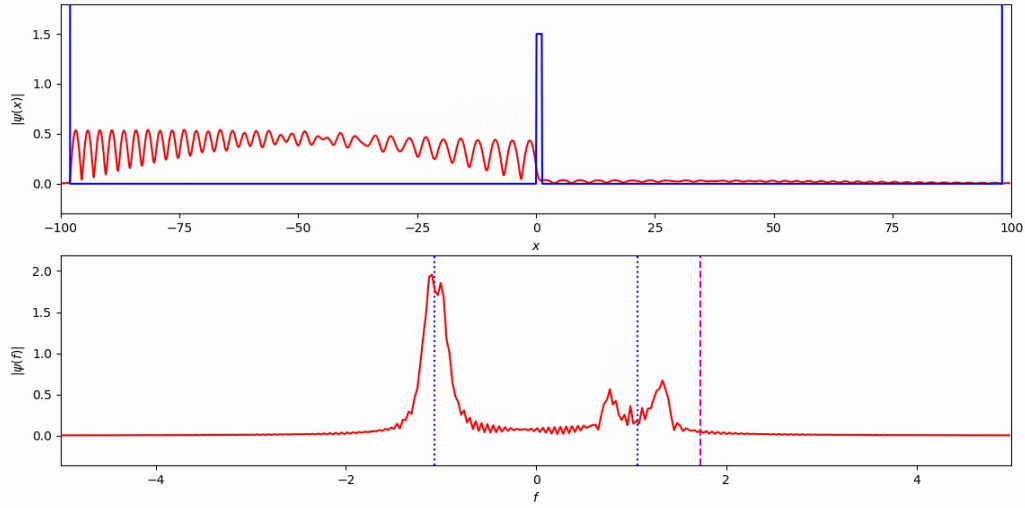
Şekil 5.16'da ise dalga geri yönde yer alan sonsuz duvardan oluşan bariyere çarpıp ileri doğrultuda ilerlemekte ve ileri yönde yer alan potansiyel bariyerine doğru yol almaktadır. Frekans domaininde durum daha net gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 10.

İleri yönde hareket dominanttır ancak geri yönde de çok sayıda dalga mevcuttur. Frekans domaininde dikkat edilirse, ileri yöndeki dalganın da tek bir dalgadan oluşmadığı gözükmemektedir. Frekans domaini üzerinde bile çeşitli dalgalar üst üste binmiş durumdadır ve birçok ripple olduğu görülmektedir. Bu rippellar çok sayıda hareket eden dalganın da aynı dalga üzerine bindiği anlamına gelmektedir.

Şekil 5.17’de ise benzer durumun negatif yönde dominant bir hareket olacak şekilde tekrar ettiği görülmektedir. Ancak bu durum Şekil 5.16’da yer alan durumla kıyaslanırsa, çok daha fazla dalganın oluştuğu gözlenebilmektedir. Şekil 5.17’nin tam ortasına baktığımızda girişime uğrayan dalgaların artık normal dalga formunu da bozmaya başladığını görülmektedir.

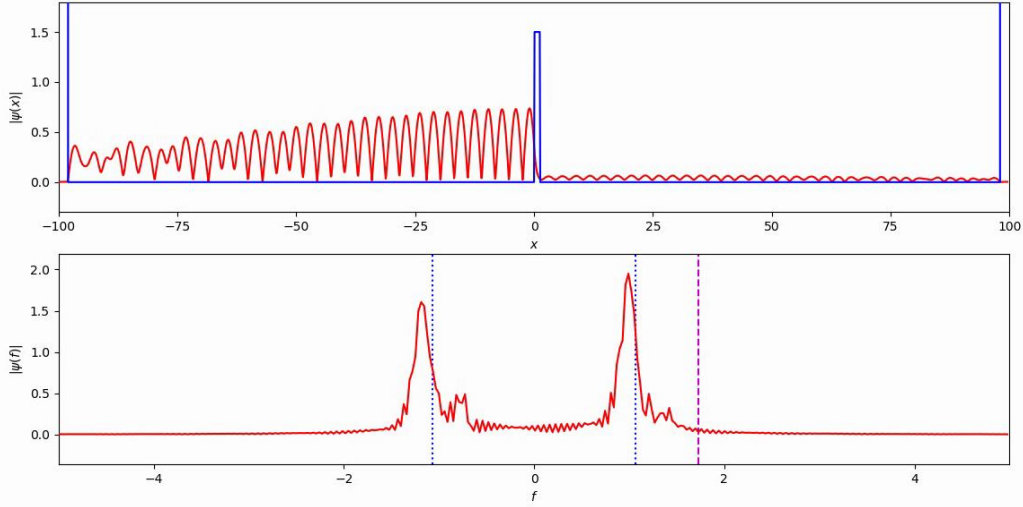


Şekil 5.17. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 11.

Şekil 5.18’de ileri ve geri yönde eşit miktarda dalga vardır. Ama dalga sayısı farklı hızlara dağılarak artmıştır. Normal dalga şekilleri büyük oranda bozulmaya başlamıştır. Özellikle sol tarafta bozulmuş dalgalar net bir şekilde gözükmemektedir.

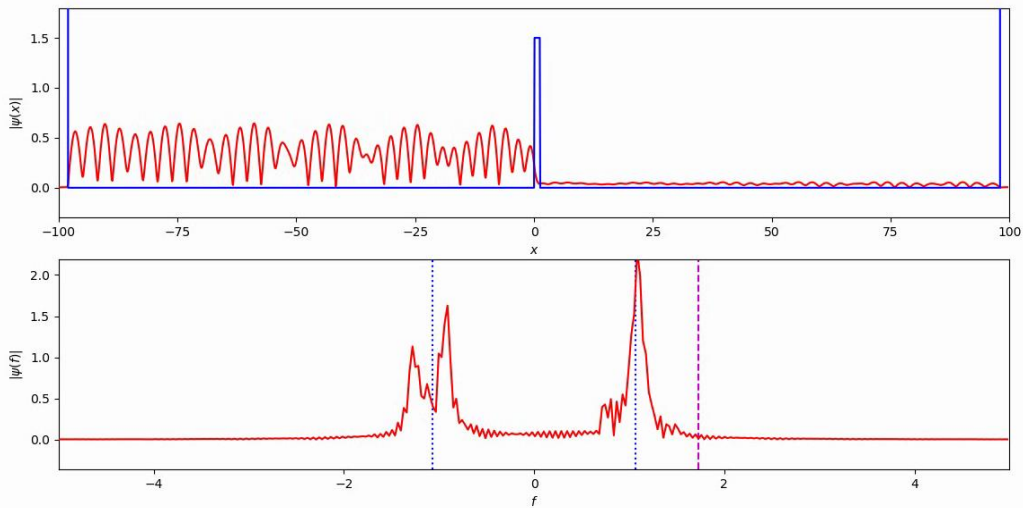
Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie, prensiplerinde parçacığın hareketine bir dalga fonksiyonunun eşlik ettiğini ifade etmektedir. Bu durum tersinden de düşünülebilir. Bir yerde dalga fonksiyonunu görüyorsak orada parçacığın bulunduğu tahmin edilebilmektedir. Şekil 5.7 – Şekil 5.26’da gözlemlendiği gibi dalga fonksiyonu belli bir dağılım içermektedir ve uzayın bir bölümünde dağılmaktadır. Parçacık bu dalga fonksiyonunun herhangi bir anında herhangi bir yerinde olduğu söylenebilir. Parçacık uzay boyunca dağılmaz ancak ona eşlik eden dalga fonksiyonu dağılım gösterecektir. Dalga fonksiyonu sonsuza kadar aynı genlik ile uzayda yayılmayacaktır. Dalga fonksiyonu uzayın sadece küçük bir bölümünde reel olarak değere sahip olacak şekilde kuantize olmuş durumdadır. Ancak hala parçacığın gerçek boyutlarına göre çok daha büyük bir uzay parçasına dağılmış bir dalga fonksiyonundan bahsedilmektedir. İşte bu dalga fonksiyonu ne kadar küçük bir alana sıkıştırsa, parçacığın gerçek konumunu o kadar iyi anlatır. Ancak böyle bir durumda daha az osilasyon görülmektedir. Bu durum,

parçacığın enerjisi hakkında daha az bilgi vermektedir. Kuantum mekaniğinin belirsizlik ilkesi gereği enerjisi/momentumu az bilinmesi parçacığın konumunun bilinme ihtimalini artırırken, bu durumun tam tersi de doğrudur.



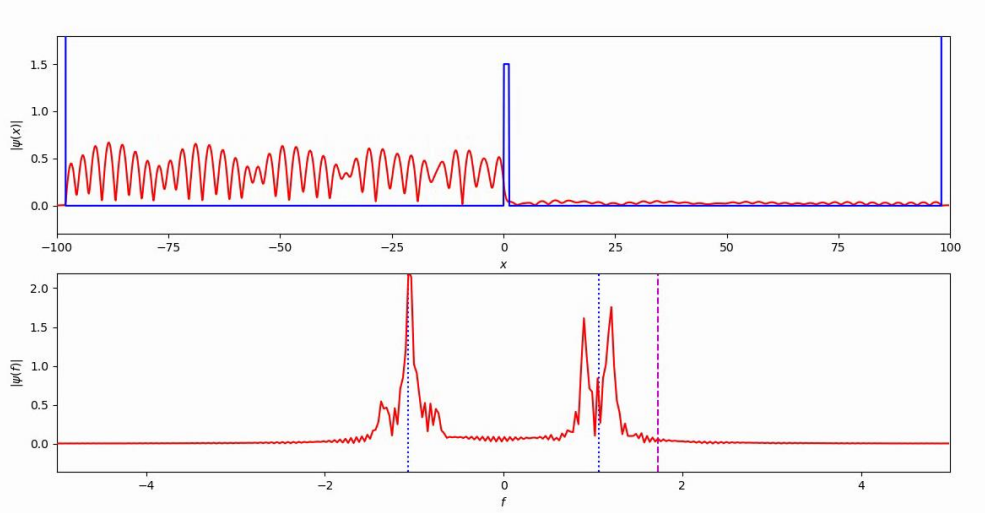
Şekil 5.18. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 12.

Şekil 5.19 bozulma artık sürekli dalgayı parçalara bölmeye başladığı görünmektedir. Bu durum kuantizasyona götüren ilk adımdır. Şekil 5.20’de bunun çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görünmektedir. Aradaki girişimler neredeyse dalganın genliğini sıfıra indirerek dalgayı kopma noktasına ve birbirinden bağımsız dalgalar formuna getirmeye başlamış durumdadır.

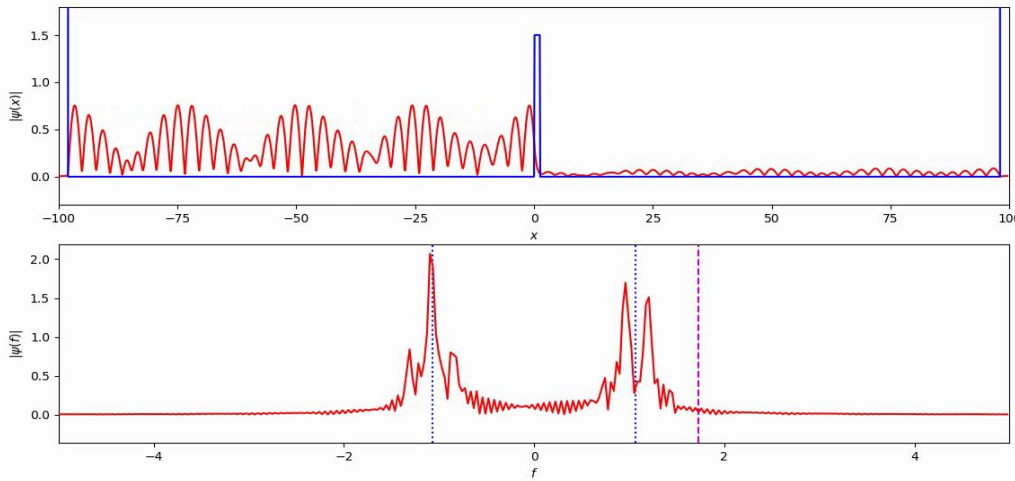


Şekil 5.19. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 13.

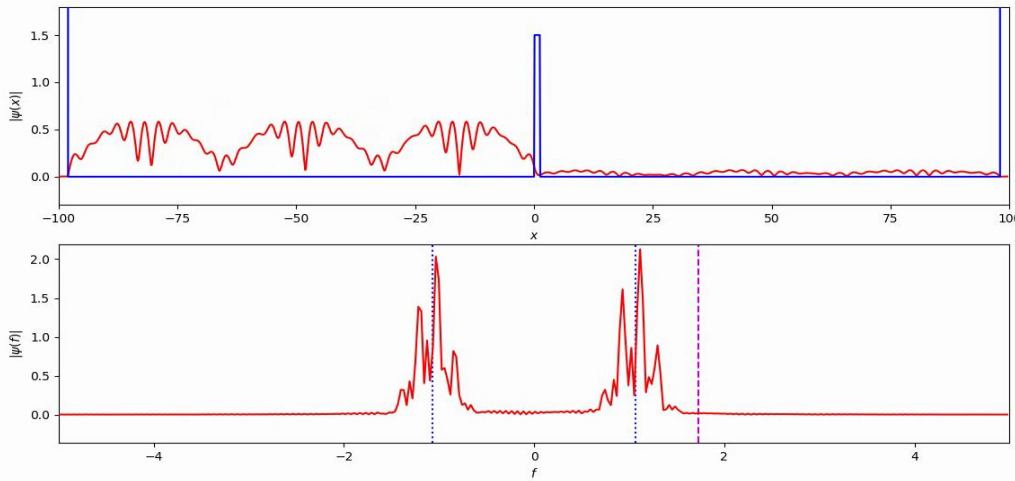
Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de ise kuantizasyon daha belirgindir.



Şekil 5.20. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 14.

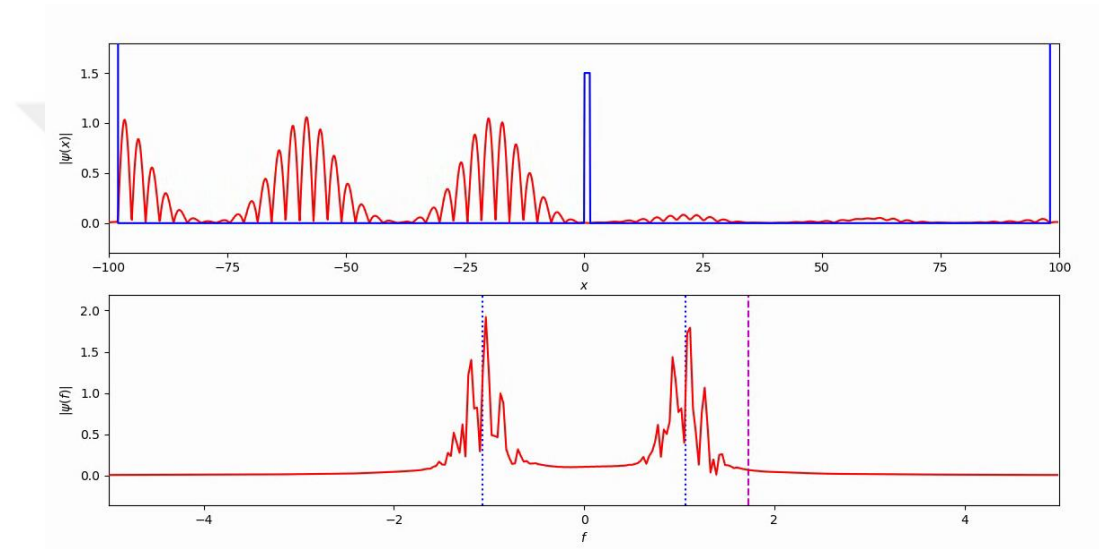


Şekil 5.21. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 15.

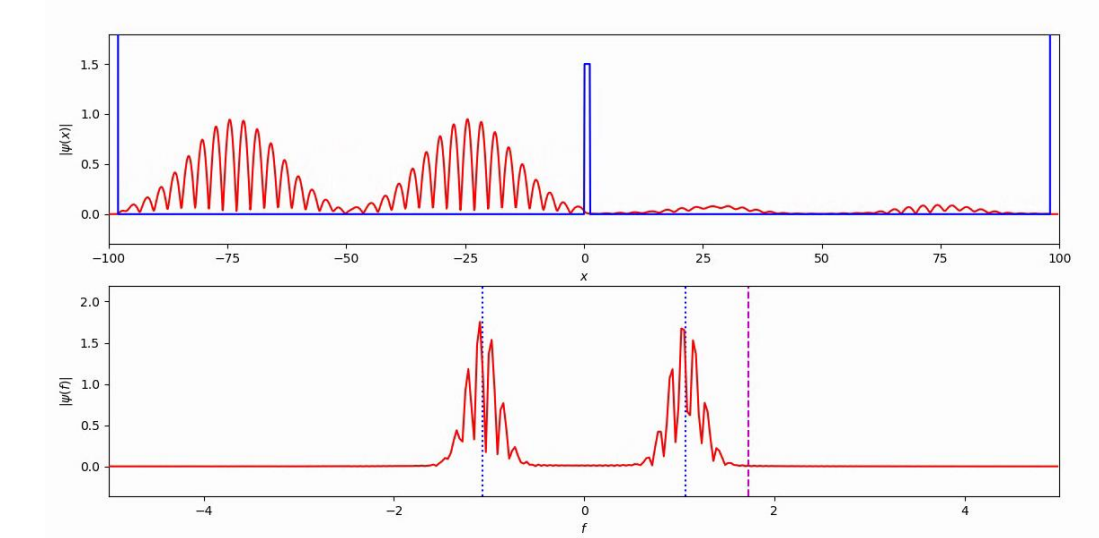


Şekil 5.22. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 16.

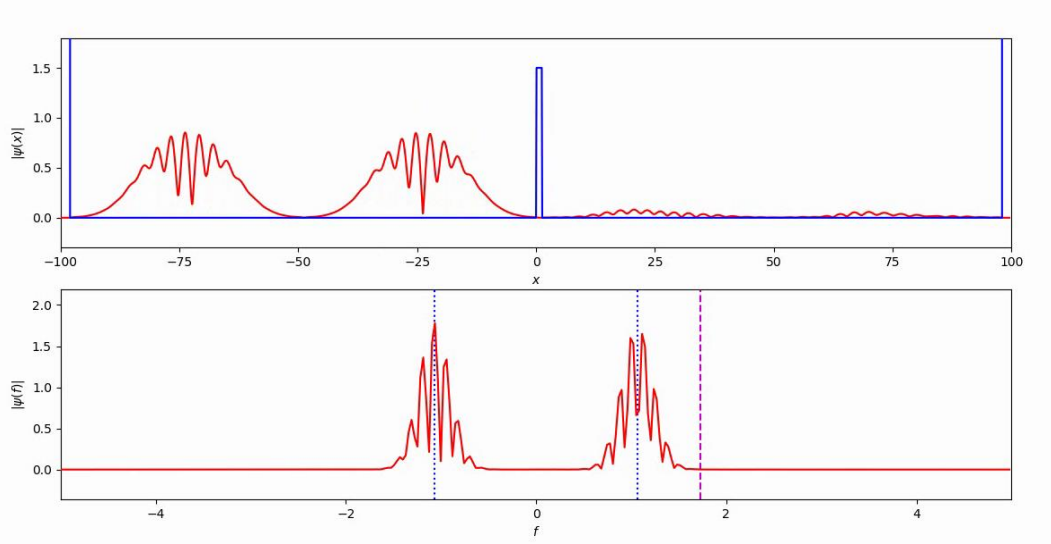
Şekil 5.23 – Şekil 5.26 incelendiğinde dalganın artık kuantize olmuş küçük dalga paketlerine bölünmüş durumda olduğu söylenebilir. Girişime uğrayan dalgalar bir yerden sonra ana dalgayı farklı yüksekliklerde ve farklı hızlarda hareket eden son derece fazla dalga parçasına bölerek birbirinden bağımsız küçük dalga paketlerine böldüğünü yani kauntize olduğu net bir şekilde görünmektedir. Bu durumlar aynıısı tünelden karşı tarafa sızan dalga fonksiyonları için de geçerlidir. Karşı tarafa sızan dalga miktarları her zaman sonsuz olmayan ve bariyere çarpan dalganın o anki genliğine bağlıdır. Oradaki dalganın genliği de üst üste binen dalgaların oradaki oluşturacağı kümülatif dalgalara bağlıdır.



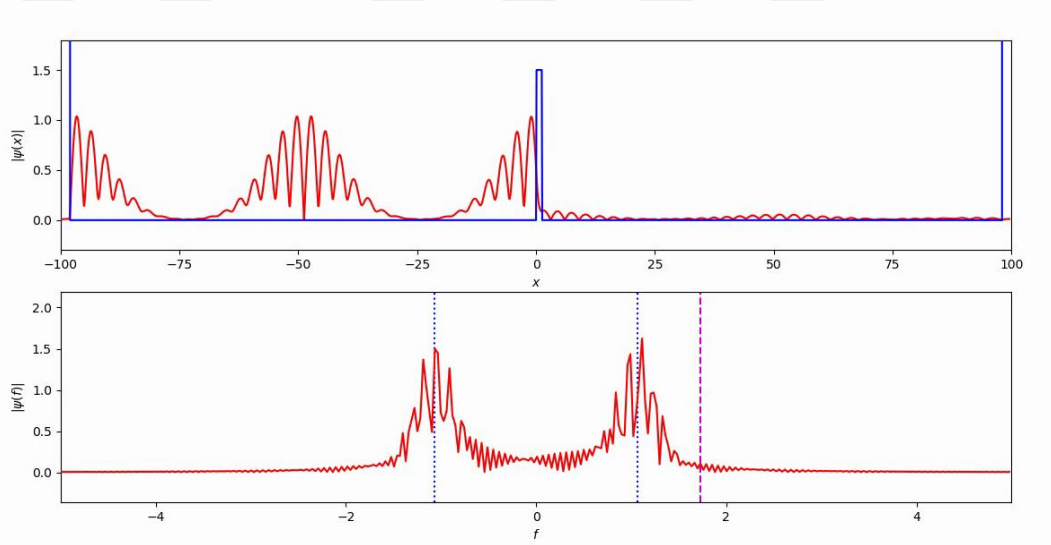
Şekil 5.23. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 17.



Şekil 5.24. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 18.



Şekil 5.25. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 19.



Şekil 5.26. Potansiyel Kuyusundaki OH⁻ iyonunun dalga fonksiyonu: Durum 20.

Belli bir anda parçacığın firar etme olasılığını hesaplayabilmek için Schrödinger denklemini uygun bir geometri için zamana bağlı olarak çözülmesi gerekmektedir. Bu bize firar etme olasılığının zaman bağlı bir şekilde nasıl değiştiği bilgisini vermektedir ve aynı zamanda Şekil 5.19 - Şekil 5.26'da görüldüğü gibi, kuantizasyonu da net bir şekilde ortaya koymaktadır.

Tez çalışmasındaki hidroksil iyonunu bir dalga fonksiyonunun hareketi şeklinde düşünülürse, kuantize olmuş bir hidroksilin kuantize olmuş dalganın üzerinde bir yerde olduğunu anlaşılmaktadır. Zamanı bir anda durdurup bakılırsa, parçacığın uzayın tek bir noktasında bulunabileceği açıktır. Ancak dalga fonksiyonu birden fazla osilasyon

içerdiği için konumunu aslında bu kadar uzun bir dalganın neresinde olduğunu gerçekte bilinmemektedir.

Az osilasyon içeren bir dalga formuna kuantize olmuş ise o zamanda kinetik enerjisini bu kadar az bir osilasyonla tam olarak hesaplanamamaktadır. Bu da bahsedildiği gibi kuantum fiziğinin getirmiş olduğu belirsizlik ilkelerinden birisidir.

Tez çalışmasında amacımız burada hidroksil iyonunun konumunu ya da enerjisini hesaplamak değildir, bariyerden daha küçük bir enerjiye sahipken firar edip edemeyeceğini anlamaktır. Bu çalışmada bunun ispatı yapılmıştır. Hidroksil iyonunun protonun oluşturmuş olduğu potansiyel bariyerinden dışarıya belli bir olasılıkla tünellebilir.

Buradan elektroliz için gerekli minimum enerji seviyesinin dahi altında bir enerji seviyesinde elektrolizin gerçekleşme olasılığı olduğunu söylenebilmektedir. Elektroliz reaksiyonunu kuantum tünelleme metodu ile incelemek bu reaksiyonun çok daha iyi anlaşılabilmesini ve atomik ölçekte meydana gelen reaksiyonların daha iyi anlaşılabilmesini mümkün kılacaktır. Reaksiyonun meydana gelmesi gereken enerjinin daha altında bir enerjiyle bile tünelleme prensibine bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşebileceği önerilmiş, hesaplanmış ve ispat edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Suyun alkali elektrolizi ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) yöntemi ile hidrojen gazı (H_2) üreten uygulamalarda tüm teorik analizler klasik fizik bakış açısı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrolizde temel problem verimin artırılması olması sebebiyle üretilen hidrojenin elektroliz reaktörlerinde kütleli dağılımının hesaplanması ve kütle transferinin incelenmesi önemlidir. Tez çalışmasında hidrojenin elektroliz çözeltisi içinde iki fazlı akış analizinin analitik çözümleri, elektrolizörün elektriksel modellenmesi, hidrojenin üretiminin kuantum mekaniksel modellemeleri ile bu modellenmenin hem analitik hem nümerik çözümleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrolizde, sonlu bir hacim içerisindeki elektrot üzerinde oluşan hidrojen molekülü ve onun etrafını kaplayan bir elektrolit çözeltisi arasındaki (sıvı - gaz) geçişi genel olarak iyon transfer mekanizmaları ile izah edilmektedir. Çalışmalarda, suyun alkali elektrolizi yöntemi için fiziksel bir modelleme belirlenmiş, bu model için iki fazlı akış modellenmesi ile ilgili analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Boşluk oranı (α_{H_2}), kütle akısı (G_{H_2}), kalite (x), akışkanların hızı (V_{H_2}), ıslanma açısı (θ), kabarcık kaldırma kuvveti ($F_{kaldırma}$) irdelenmiştir. Hem elektrot üzerinde oluşan hidrojen gazına etki eden kuvvetler, hem de tam bir kabarcık formunda olan hidrojen gazına etki eden kuvvetler incelenmiştir. Hidrojen gazının üretimden sonra yükselme hızının (V_y) parametrik fonksiyonu türetilmiştir. Yükselme hızının, hidrojenin boşluk oranına, elektrolit ve hidrojenin yoğunluğuna bağlı olduğu hesaplanmıştır. Hidrojen gazının elektrot üzerinden ayrılmasının modellenmesinde, sürüklenme ve kaldırma kuvvetlerinin etkisinde kalan hidrojen gazı kabarcığının hızı, sürüklenme katsayısına bağlı olarak da hesaplanmıştır. Bu analitik çözümlemede hidrojen gazının yükselme hızı oluşan kabarcıkların çapına, elektrolitin viskozitesi ile elektrolit ve hidrojenin yoğunluğuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Elektrolit çözelti içinde iki fazlı akış rejimlerinde hem kabarcıklı akış hem de slug/churn akış geçişi için hidrojen gazının hızı belirlenmiştir.

Alkali elektrolizde elektrolit içinde gözlenen akışın kaynama ile oluşan iki fazlı akış modellenmesinden farkı bilinmektedir. Kaynama ile oluşan kabarcıkların sayısı ve hızı

çeşitli etkilerle artarken, elektrolizde üretim hızı sabittir. Ayrıca asıl hedef hidrojen gazı üretimi olduğu için, elektrolizde oluşan hidrojen gazı kabarcıklarının belirli noktada toplanması gerekmektedir. Bu çalışmada, hem yeterli elektroliz kabı uzunluğu hem de yeterli akışkan hızı olmayacağı için annular akış rejiminin gözlenmesi mümkün olmadığı tespit edilmiştir.

Alkali elektrolizde hidrojen üretiminin elektrik akımı ile gerçekleşmesi sebebiyle, tez çalışmasında akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Elektroliz ile üretilen hidrojen ve oksijen gazlarının yerçekimi etkisi altında iken yukarı doğru yükselmesine bağlı olarak, yükselme esnasında yatayda boşluk oranı artarken oluşan hidrojen gazlarının birikmesinin olumsuz etkisiyle elektriksel olarak akım yoğunluğunun azalmasına neden olduğu analitik olarak hesaplanmıştır. Elektrot üzerinde oluşan hidrojen gazının yükselme hızının elektrot boyunca akım yoğunluğuna bağlı değişimi incelenmiştir. Akım yoğunluğunun ($I(y)$), birim saniyede üretilen gaz miktarının ($\dot{n}_{H_2}(y)$) ve hacimsel debinin ($\dot{V}_{H_2}(y)$) elektrot boyunca değişimi ile birbirlerine etkileri analitik olarak incelenmiştir. Gelecekteki çalışmalarda tez çalışmasında analitik olarak elde edilen akım yoğunluğu, mol debisi ve hacimsel debi fonksiyonlarının ($I(y)$), ($\dot{n}_{H_2}(y)$), ($\dot{V}_{H_2}(y)$) farklı elektrolit türlerine ve elektroliz reaksiyonunda kullanılan elektrotun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı değişimleri ile hidrojen gazı kabarcıklarına bağlı değişimlerini analiz etmek ve literatürde deneysel olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırmak mümkün olacaktır. Deneysel veriler ile analitik çalışmaların karşılaştırılması neticesinde, verimi etkileyen parametreleri değerlendirmek özellikle endüstriyel ölçekli elektroliz verimliliği açısından faydalı olacaktır.

Disiplinlerarası gerçekleştirilen bu çalışmada enerji verimliliğinin irdelendiği en temel nokta kuantum mekaniksel mühendislik modellemesidir. Tez çalışmasında hidrojen atomunun iyonizasyonunda olduğu gibi benzer bir durum varsayılarak, kuantum mekaniksel modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektroliz reaksiyonunda, katot tarafında meydana gelen reaksiyonda H_2O molekülünden bir proton (H^+) koparılmaktadır ve hidroksil iyonu (OH^-) oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında su molekülü ile hidrojen atomu modellemesiyle hidroksil iyonunun (OH^-) hidrojen atomundan (H^+) ayrışması için gerekli potansiyel gerilimi kuantum tünelleme metodu kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalarda, hidrojen atomunun Bohr yarıçapı ile enerji seviyeleri arasındaki ilişki baz alınmıştır. Modellemede, proton (H^+) etrafında belirli bir yörüngede hareket ettiği varsayılan hidroksil iyonu (OH^-) için

indirgenmiş kütle kullanılmıştır. İndirgenmiş kütle ile birlikte su molekülünde molekül içi bağ uzunlukları yeniden hesaplanarak, yörüngede olası bağlanma enerjisi hesaplanmıştır. Kuantum mekaniksel modellemeye göre elde edilen bu değer, ayrışma gerilimine karşılık gelmektedir. Literatürde alkali elektroliz ayrışma gerilimi 1,227 V olan değer, bu tez çalışmasında 1,127 V olarak hesaplanmış ve %8 daha verimli sonuç elde edilmiştir. Alkali elektrolizde gerilimlerin ihmal edildiği teorik enerji tüketimi, 1 kg hidrojen gazı için 32 kWh olup, elektrik maliyeti 5,22 \$' dır. Tez çalışmasında gerçekleştirilen kuantum mekaniksel mühendislik modellemesi ile 1 kg hidrojen gazı üretimi için gerekli elektrik enerjisi 29 kWh olup, elektrik maliyeti 4,72 \$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışmalarda moleküler parçacıkların gerçekleştirdiği dalga hareketinin, hareket yörüngesinden ayrışmasına etki eden olumlu tesiri değerlendirilmiştir. Tez çalışmasında, kuantum fiziğinin bilim dünyasına kazandırmış olduğu yeni kavramlar enerji verimliliğine uyarlanarak, literatüre farklı bir mühendislik modeli kazandırılmıştır. Bu tez, elektroliz ile ilgili üretilecek olan yeni sistemlerin, yeni elektroliz reaktörlerinin tasarımına da ışık tutacak şekilde konu, analitik ve nümerik yöntemlerle analiz edilmiş ve öneride bulunmuştur. Bu çalışma elektroliz reaksiyonunun atomik ölçekli kuantum teorisi ile gerçekleştirilmiş en detaylı analizini sunmaktadır. Bu alanda ileri de yapılacak olan çalışmalara temel oluşturma potansiyeline sahiptir.

7. KAYNAKLAR

- [1] K. K. Pant and R. B. Gupta, "Fundamentals and use of hydrogen as a fuel," in *Hydrogen Fuel: Production, Transport And Storage*, 1th ed., New York, USA: CRC Press, 2009, ch. 1, pp.4-29.
- [2] A. Midilli, I. Dincer, and M. A. Rosen, "On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, no. 3, pp. 255–271, 2005.
- [3] M. Ball and M. Wietschel, "The future of hydrogen – opportunities and challenges," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no 2, pp. 615-627, 2009.
- [4] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, and N. P. Brandon, "Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4536-4362, 2008.
- [5] M. Ball and M. Weeda, "The hydrogen economy – vision or reality?" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp.7903-7919, 2015.
- [6] G. Guandalini, S. Campanari, and G. Valenti, "Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 42, pp. 18901-18920, 2016.
- [7] S. Hilliard, "Water splitting photoelectrocatalysis - the conception and construction of a photoelectrocatalytic water splitting cell," Ph.D. dissertation, Department of Material Chemistry, University Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2016.
- [8] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954-1971, 2012.
- [9] F. Gallucci, E. Fernandes, P. Corengia, and M. S. Annaland, "Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production," *Chemical Engineering Science*, vol. 92, pp. 40-66, 2013.
- [10] A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret, and G. Laurency, "Hydrogen storage: beyond conventional methods," *Chemical Communications*, vol. 78, pp. 8735-8751, 2013.
- [11] M. Gazzani, P. Chiesa, E. Martelli, S. Sigali, and I. Brunetti, "Using hydrogen as gas turbine fuel: premixed versus diffusive flame combustors," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 136, no. 5, pp. 136-140, 2014.
- [12] S. Bennoua, A. L. Duigou, M. M. Quemere and S. Dautremont, "Role of hydrogen in resolving electricity grid issues," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 23, pp. 7231-7245, 2015.
- [13] M. V. D. Hoeven, *Technology Road Map*, 1th ed., Paris, France: IEA, 2015, pp.8-9.
- [14] V. Molkov, "Hydrogen safety engineering: the state-of-the-art," *Proceedings of the 5th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*, 2007, pp. 1910–1915.
- [15] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, and M. A. Rosen, "On hydrogen and hydrogen energy

- strategies: I: current status and needs,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 3, pp. 255-271, 2005.
- [16] E. Toklu, A. C. Avci, K. Kaygusuz, and M. Gur, “A research on hydrogen production from industrial waste heat by thermal water splitting,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 24, pp. 10071-10079, 2016.
- [17] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597-611, 2017.
- [18] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 11094-11111, 2015.
- [19] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catalysis Today*, vol. 139, pp. 244-260, 2009.
- [20] C. Zamfirescu G. F. Naterer, and I. Dincer, “Water splitting with a dual photo-electrochemical cell and hybrid catalysis for enhanced solar energy utilization,” *International Journal of Energy Research*, vol. 37, no. 10, pp. 1175-1186, 2013.
- [21] S. Obara, “Study of a fuel cell network with water electrolysis for improving partial load efficiency of a residential cogeneration system,” *International Journal of Energy Research*, vol. 30, no. 8, pp. 567-578, 2013.
- [22] T. Smolinka, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1th ed., Cambridge, USA: Elsevier & Academic Press, 2009, pp. 394-413.
- [23] C. K. Kjartansdottir, “Development of hydrogen electrodes for alkaline water electrolysis” Ph.D. dissertation, Department of Mechanical Engineering, Denmark Technical University, Lyngby, Denmark, 2014.
- [24] M. Ni and D. Y. C. Leung “Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1401-1412, 2006.
- [25] P. Kursweil, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1th ed., Cambridge, USA: Elsevier & Academic Press, 2009, pp. 533-554.
- [26] A. P. Simpson and A. E. Lutz, “Energy analysis of hydrogen production via steam methane reforming,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4811- 4820, 2007.
- [27] J. Ivy, “Summery of electrolytic hydrogen production: milestone completion report,” National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, MP - 560 - 36734, 2004.
- [28] A. Roy, “Dynamic and transient modelling of electrolysers powered by renewable Energy sources and cost analysis of electrolytic hydrogen” Ph.D. dissertation, Department of Mechanical, Electrical and Manufacturing Engineering, Loughborough University, London, England, 2005.
- [29] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, “Review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 359 - 364, 2007.
- [30] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, “Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 100,

no. 2, 2012.

- [31] K. Scott, *Ion-Exchange And Charge Driven Processes In Industrial Membrane Separation Technology*, Netherlands: Springer, 1996, pp. 181–257.
- [32] P. Vermeiren, W. Adriansens, J P. Moreels, and R. Leysen, “Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and ni-h₂ batteries,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 321 – 324, 1998.
- [33] H. Wendt and H. Hofmann, “Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis”, *Journal Applied Electrochemistry*, vol.19, no. 4, pp. 605 – 610, 1989.
- [34] R. B. Rebak, “Nickel alloys for corrosive environments”, *Advanced Materials and Processes*, vol. 157, no.2, pp. 37 – 42, 2000.
- [35] S. Trasatti, “Electrochemical theory | hydrogen evolution”, in *Encyclopedia of Electrochemical power sources*, 1th ed., Amsterdam, Holland: Boston Academic Press, 2009, pp.41-48.
- [36] A. C. Avci, “Investigation of hydrogen production with the method of high temperature electrolysis using industrial waste heat,” Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2014.
- [37] J. Koponen, “Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems,” M.S. thesis, Department of Electrical Engineering, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2015.
- [38] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010.
- [39] A. Ursua, M. Gandia, and P. Sanchis, “Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410 – 426, 2012.
- [40] D. Pletcher and L. Xiaohong, “Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 23, pp. 15089 - 15104, 2011.
- [41] L. M. Gandia, R. Oroz, A. Ursua, P. Sanchis, and P. M. Dieguez, “Renewable hydrogen production: performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind conditions” *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1699 – 1706, 2007.
- [42] H. Janssen, J. C. Bringmann, B. Emonts, and V. Schroeder, “Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 7, pp. 759 - 770, 2004.
- [43] C. Ganley, “High temperature and pressure alkaline electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3604 - 3611, 2009.
- [44] H. Wendt and G. Imarisio, “Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the Research programme of the commission of the european communities,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, pp. 1 - 14, 1998.
- [45] O. Ulleberg, “Modeling of advanced Alkaline electrolyzers: a system simulation approach”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 1, pp. 21 - 33, 2003.

- [46] K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, *Electrolysis of water in solar hydrogen generation*, 1th ed., Netherlands: Springer, 2008, ch. 2, pp.41-63.
- [47] F. Petitas, “Design and control of high temperature electrolyser systems fed with renewable energies,” Ph.D. dissertation, Department of Mechanical Engineering, Paris Institute of Technology, Paris, France, 2013.
- [48] F. Marangio, M. Pagani, M. Santarelli, and M. Cali, “Concept of high pressure pem electrolyser prototype,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7807 - 7815, 2011.
- [49] P. Millet, D. Dragoë, S. Grigoriev, V. Fataev, and C. Etievant, “GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4974 – 4782, 2009.
- [50] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, “A comprehensive review on pem water electrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901 - 4934, 2013.
- [51] D. Symesa, B. Al-Duria, A. Dhira, W. Bujalskia, B. Greenb, A. Shieldsb, and M. Leesb, “Design for on-site hydrogen production for hydrogen fuel cell vehicle refueling station at University of Birmingham, U.K.,” *Energy Procesia*, vol. 29, pp. 606 - 615, 2012.
- [52] X. Yang, “Cathode development for solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production,” Ph.D. dissertation, Department of Chemistry, University of St. Andrews, Saint 70 Andrews, UK, 2009.
- [53] S. C. Singhal and K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells (fundamentals)*, 1th ed., Cambridge, USA: Elsevier, 2003, ch. 3, pp.98-125.
- [54] M. C. Williams, “Fuel cell handbook,” EG&G Technical Services, Inc, West Virginia, USA, DE-AM26-99FT40575, 2004.
- [55] S. Srinivasan, “Fuel Cell Principles,” in *Fuel cells – from fundamentals to applications*, 1th ed., Netherlands: Springer, 2006, ch. 3, pp. 189-233.
- [56] J. B. Goodenough, “Oxide-ion electrolytes,” *Journal of Material and Science*, vol 33, no 91, pp. 128 - 140, 2003.
- [57] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, and M. Mogensen, “Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 61, no 1-2, pp. 173 - 181, 1996.
- [58] S. P. Jiang, “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode material of solid oxide fuel cells : a review,” *Journal of Material Science*, vol. 43, no. 21, pp. 6799 - 6833, 2008.
- [59] J. E. O’Brien, C. M. Stoots, and G. L. Hawkes, “Comparison of a one-dimensional model of a high-temperature solid-oxide electrolysis stack with cfd and experimental results,” *Proceedings of IMECE2005 2005 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2005, pp. 1910–1915.
- [60] C. Eccleston, “Solid oxide steam electrolysis for high temperature hydrogen production,” Ph.D. dissertation, Department of Engineering, University of St. Andrews, Scotland, USA, 2006.
- [61] D. Todd, M. Schwager, and W. Merida “Thermodynamics of high-temperature,

- high-pressure water electrolysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 424 – 429, 2014.
- [62] S. H. Jensen, P. H. Larsen, and M. Mogensen “Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 3253 - 3257, 2007.
- [63] J. H. Scott, “The development of fuel cell technology for electric power generation: from Nasa’s manned space program to the “hydrogen economy”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 94, no. 10, pp. 1815 – 1825, 2006.
- [64] J. Bard and R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2th ed., New York, USA: Wiley, 2001, ch. 2, pp.44-88
- [65] M. V. Perfiliev, “Problems of high-temperature electrolysis of water,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 3, pp. 227 – 230, 1994.
- [66] M. A. Laguna, “Recent advantages in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 4 - 16, 2012.
- [67] D. M. F. Santos and C. A. C. Sequeira, “Hydrogen production by alkaline water electrolysis,” *Química Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1179-1193, 2013.
- [68] K. Mazloomi and N. Sulaiman, “Retarding forces cancellation in electrolyte solutions-an electrical approach,” *International Journal of Applied Electronics in Physics & Robotics*, vol. 1, no. 1, pp. 1 - 4, 2013.
- [69] D. L. Bihan and H. Fukuyama, *Water: The Forgotten Chemical*, 1th ed., Stanford, USA: Pan Stanford Publishing, 2011, ch. 1, pp. 3-19
- [70] H. Lodish, A. Berk, C. A. Kaiser, M. Krieger, M. P. Scott, A. Bretscher, H. Ploegh, and P. Matsudaira, *Molecular Cell Biology*, 2th ed., New York, USA: W. H. Freeman and Company, 2007, ch. x, pp.29-34.
- [71] N. E. Todreas, M. S. Kazimi, *Nuclear Systems I*, 2th ed., New York, USA: CRC Press, 2011, ch. 5, pp.464-485.
- [72] B. T. CachoAuthor, “A study on different two-phase flow correlations used in geothermal wellbore modelling,” UNU- GTP, Reykjavik, Iceland, Rep. 5, 2015.
- [73] F. F. Abraham, “Functional Dependence of Drag Coefficient of a Sphere on Reynolds Number,” *The Physics of Fluids*, vol. 13, no. 8,1970.
- [74] O. A. Jianu, “Mass transfer and particle dissolution in liquid-gas and solid-liquid flows: application to hydrogen production processes,” Ph.D. dissertation, Department of Engineering, University of Ontario Institute of Technology, Ontario, Canada, 2013.
- [75] T. S. M. M. Santos “Hydrodynamics of gas-liquid flows in slug flow regime,” Ph.D. dissertation, Department of Chemical and Biological, Universidade de Porto Faculdade de Engenharia, Porto, Portekiz,2007.
- [76] B. Aboulhasanzadeh and G. Tryggvason, “Effect of bubble interactions on mass transfer in bubbly flow,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 79, pp. 390-396, 2014.
- [77] A. Padmanaban, “Film thickness measurements in falling annular films,” M.S. thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 2006.
- [78] F. Hine and K. Murakami, “Bubble effects on the solution ir drop in a vertical

- electrolyzer under free and forced convection,” *Journal of the Electrochemical Society*”, vol. 127, no. 2, pp. 292-297, 1980.
- [79] A. Beiser, *Fundamentals of Modern Physics*, 6th ed., New York: Mc Graw Hill, 2005, ch. 5, pp. 160-190.
- [80] R. Canale ve S. Chapra, *Mühendisler İçin Sayısal Yöntemler*, 4. baskı, Ankara, Türkiye: Literatür Yayıncılık, 2013, ss. 224-225.
- [81] J. B. Schneider. (2017, April 5). [Online]. Available: <https://www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd/ufdtd.pdf>
- [82] Y. Erol ve H. H. Balık, “Zaman domeninde sonlu farklar metodu ile tek boyutlu yapılarda elektromanyetik dalga yayılımının simülasyonu,” *Uluslararası Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Konferansı*, Elazığ, Türkiye, 2001, ss. 176-193.
- [83] S. Aksoy. (2018, May 29). *Finite Difference Time Domain* [Online]. Available: <http://anibal.gyte.edu.tr/dosya/102/~saksoy/>.
- [84] E. Ozen, “Zaman bölgesinde sonlu farklar (fdtd) yöntemi ile plazma anten tasarımı,” Yüksek lisans tezi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Arzu COŞKUN AVCI
Doğum Tarihi ve Yeri : 1981 Samsun
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : arzucoskunavci@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Makine Müh.	Düzce Üniversitesi	2018
Y. Lisans	Makine Müh.	Düzce Üniversitesi	2014
Lisans	Nükleer Enerji Müh.	Hacettepe Üniversitesi	2009